

耐电子束辐射 PP 材料的制备及性能研究

付京, 高宇, 李利娜, 王国锋, 姜帅, 张心哲

(河南驼人中科医疗科技有限公司, 河南 新乡 453400)

摘要: 通过加入抗氧化剂、光稳定剂及成核剂制备了耐电子束辐射 PP 材料, 研究了它们对电子束辐射后 PP 材料力学性能、光学性能和流变性能的影响。结果表明: 在 PP/ 抗氧化剂体系中, 随着辐照剂量的增加, 其各项性能与纯 PP 材料相差不明显, 光学性能变差, 其分子链缠绕变弱, 力学性能变差; 在 PP/ 抗氧化剂体系中加入光稳定剂后, 当辐射剂量为 25 kGy 时, 其黄变指数仍在 0 以下, 光学性能及力学性能均优于纯 PP 材料和抗氧化剂体系; 在 PP/ 抗氧化剂 / 光稳定体系中加入成核剂后, 其分子链缠绕能力变强, 电子束辐射后其力学性能最优, 表明成核剂有助于提高电子束辐射后 PP 材料的力学性能。

关键词: PP; 光稳定剂; 成核剂; 光学性能; 力学性能; 流变性能

中图分类号: TQ325.14

文献标识码: B

文章编号: 1009-797X(2024)06-0045-05

DOI: 10.13520/j.cnki.rpte.2024.06.010

聚丙烯 (PP) 具有无毒、无臭、价廉、质轻、稳定性好、易加工成型等优点^[1], 大量应用于医疗、食品、日用品等方面, 尤其是在医疗领域, 如输液容器、医用导管及包装材料等^[2]。目前国内医用高分子材料常用的灭菌方式是环氧乙烷灭菌, 其灭菌效果好, 对灭菌产品物理损害较小, 但是其本身为有毒气体, 杀菌后会存在本体和副产物残留在被杀菌物质的表面的现象, 为医用耗材的使用带来较大安全隐患^[3]。辐照灭菌具有穿透力强、灭菌速度快、操作简便等优点, 将是环氧乙烷灭菌的主要替代方法^[4]。但是传统 PP 在接受高能射线辐射后, 其性能和外观受影响, 因此对 PP 材料进行耐辐照改性已经成为国内外学者研究的热点^[5]。

耐辐照 PP 的制备方法主要有接枝法和共混法^[6]。接枝法就是将含有反应官能团的稳定剂接枝到 PP 上, 该方法制得的 PP 稳定剂分散均匀、效果持久, 但存在加工工艺复杂、成本高的问题^[7]。共混法就是向 PP 中加入各种稳定剂、相容剂或其他聚合物制备出耐辐照 PP, 该方法工艺简单, 有利于实际生产中的应用^[8]。常用于 PP 耐辐照改性的材料有受阻酚类抗氧化稳定剂、硫代类抗氧化稳定剂、亚磷酸酯类抗氧化稳定剂、受阻胺类光稳定剂等, 这些助剂的加入能够减少电子束对材料外观影响, 但是并不能提升辐照后材料的力学性能^[9]。成核剂能够提高材料的结晶度和机械变形,

使材料的结构发生变化, 提升 PP 材料的力学性能。

大部分学者主要研究了单一抗氧化剂、光稳定剂对 PP 耐辐照性能的影响, 而对受阻胺光稳定剂、复配抗氧化剂和成核剂体系对 PP 分子链变化及耐辐照性能影响的研究较少。本文将复合抗氧化剂、光稳定剂、成核剂及复配体系与 PP 共混造粒, 制备出了耐电子辐射的 PP 材料, 系统的研究了在电子束辐照下, 它们对 PP 材料的光学性能、力学性能和流变性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

PP, Irganox 1010, Irganox 168, Tinuvin 770, 成核剂 NA-21

1.2 仪器与设备

PP, RM160, 熔体流速 (MFR) 为 2.03 g/10 min, 河南驼人中科医疗科技有限公司; 高速混合机, SHR-10A, 张家港丰华机械有限公司; 双螺杆挤出机, SASJ20, 东莞市圣安塑料机械有限公司; 注塑机, DRV4-55T, 深圳市德润机械有限公司; 电子直线加速器, 10MeV, 中广核中科海维科技有限公司; 万能实验拉伸机, EUT6502, 深圳三思检测技术有限公司;

作者简介: 付京 (1996-), 女, 本科, 主要从事高分子材料改性的研究与开发。

收稿日期: 2023-12-27

透光率测试仪, GH-6690, 东莞市国鸿检测设备有限公司; 分光测色仪, 3 nh; 旋转流变仪, DHR-1, 美国 TA 仪器公司。

1.3 样品制备

按照配方比例将抗氧化剂、光稳定剂、成核剂添加到 100 份 PP 中, 并经高速混合机混合均匀。使用双螺杆挤出机造粒机组进行挤出造粒, 挤出机各段温度为 170 °C, 175 °C, 180 °C, 190 °C, 200 °C, 210 °C, 200 °C, 挤出机螺杆转速为 100 r/min。干燥粒料, 在注塑机中注射成型为标准样品, 用于后续性能测试。实验配方如表 1 所示。

将样品进行电子束辐照, 剂量分别为 15、20、25、30 kGy。

表 1 实验配方表

序号	Irganox 1010 /份	Irganox 168 /份	Tinuvin 770 /份	成核剂 NA-21
0 [#]	/	/	/	
1	0.15	0.15	/	
2	/	/	0.3	
3	0.15	0.15	0.3	/
4	0.15	0.15	0.3	0.2

1.4 性能测试与表征

黄变指数测试: 使用分光测试仪测定黄色指数, 样品尺寸为 60 mm×60 mm 的方片, 厚度为 1 mm, 黄变指数和材料耐辐照程度呈反比关系。

光学性能测试: 根据标准 GB/T 2410—2008, 样品尺寸为 60 mm×60 mm 的方片, 厚度为 1 mm, 在温度 232 °C 和相对湿度 50±10% 的条件下进行测试。

力学性能测试: 拉伸性能按照 GB/T 1040 进行测试, 拉伸速度 50 mm/min; 缺口冲击强度按照 GB/T 1043 进行测试。

流变性能测试: 采用平行板的方式对样品进行流变性能测试, 测试条件为在 210 °C 温度, 在 210 °C 温度, 0.5% 的应变下进行动态频率扫描, 扫描频率范围为 0.1~100 rad/s。

2 结果与讨论

2.1 光学性能

从图 1 中可以看出随着辐照剂量的增加材料的

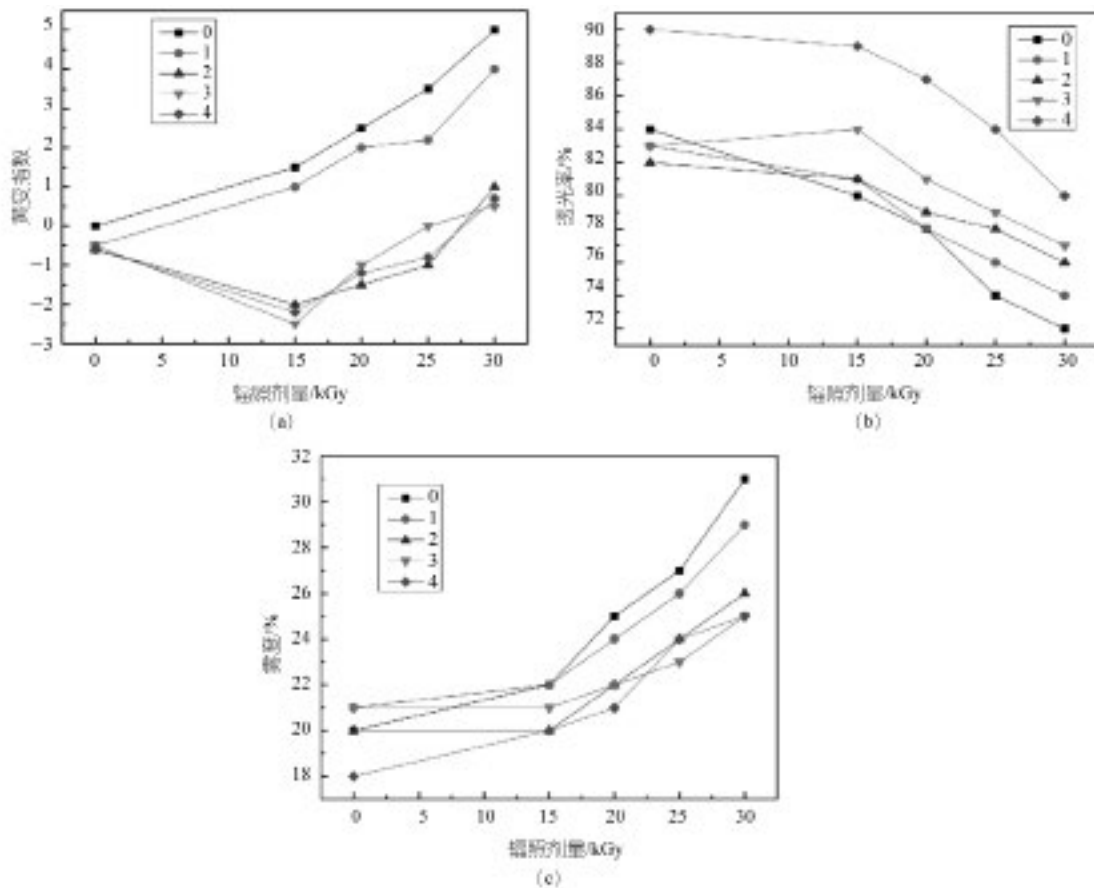


图 1 不同配方体系对耐辐射 PP 材料光学性能的影响

黄变指数和雾度逐渐增大,透光率逐渐减小,耐辐照 PP 材料的光学性能优于纯 PP 材料,PP/光稳定剂体系的光学性能优于 PP/抗氧化剂体系,PP/抗氧化剂/光稳定剂/成核剂体系的光学性能优于 PP/抗氧化剂/光稳定剂体系的性能。结果表明光稳定剂和成核剂对 PP 材料的耐电子辐射性能均有提升,且光稳定剂的效果优于抗氧化剂。

2.2 力学性能

从图 2 中可以看出随着辐射剂量的增大,纯 PP

材料和耐辐射 PP 材料的冲击强度和拉伸强度逐渐降低,断裂伸率先增大后减小,20 kGy 时材料的断裂伸长率最大,这是由于随着辐照剂量的增大,分子间形成完善的网络结构,因此断裂伸长率变大。当辐射剂量超过 20 kGy 时,氧化降解反应程度迅速提高,部分分子链发生断裂,断裂伸长率下降明显。PP/抗氧化剂/光稳定剂/成核剂体系的力学性能优于 PP/抗氧化剂/光稳定剂体系,表明成核剂有助于提高辐射后材料的力学性能。

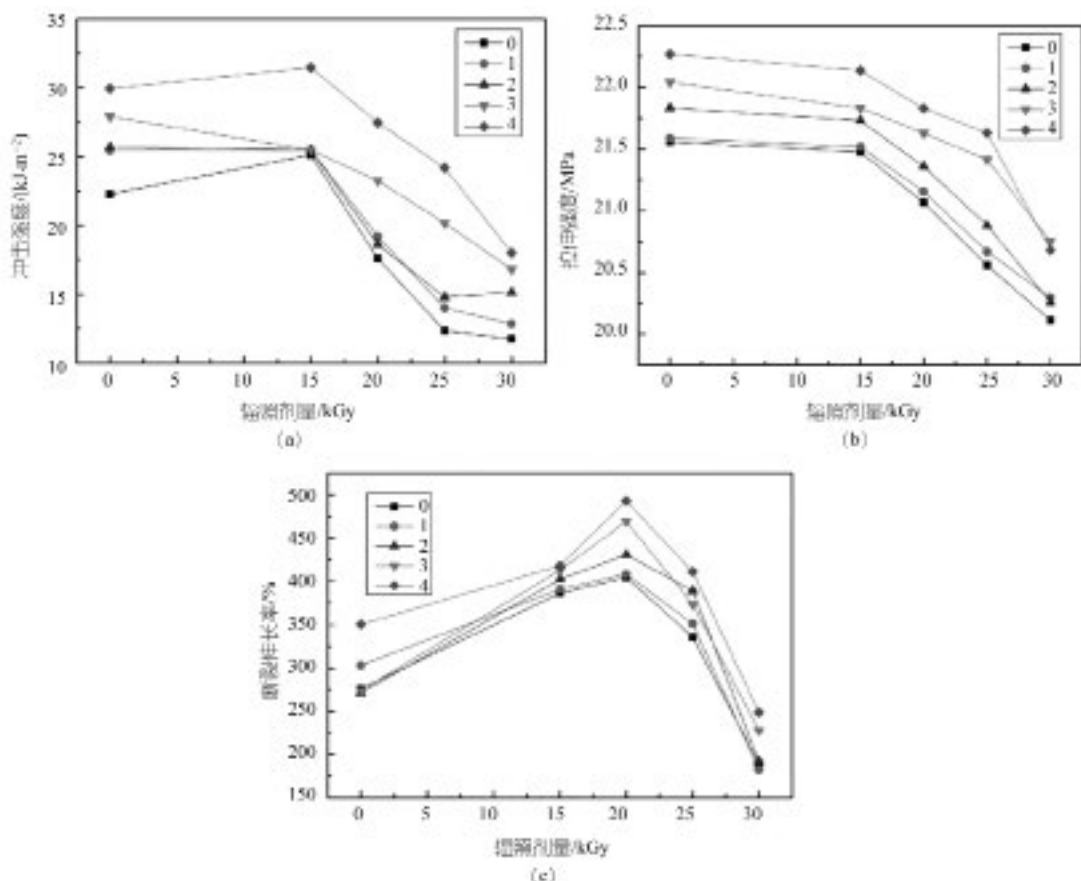


图 2 不同配方体系对耐辐射 PP 材料力学性能的影响

2.3 流变性能

从图 3 (a) 和 (b) 中可以看出,耐辐照 PP 材料的 G' 和 G'' 均大于纯 PP 材料,分子链缠绕能力变强,这表明抗氧化剂、光稳定剂和成核剂的加入能够减少电子束辐射后 PP 材料的氧化降解,且光稳定剂的效果要优于抗氧化剂。从图 3 (c) 和 (d) 中的 Han 曲线和 Cole-Cole 可以看出,耐辐照 PP 材料的 Cole-Cole 圆弧形曲线末端出现翘起,纯 PP 材料的 Cole-Cole 曲线已出现明显偏离,表现出明显的刚性,因此

当辐射剂量为 20 kGy 时,材料的力学性能出现明显下降,但耐辐射材料的力学性能优于纯 PP 材料。

3 结论

(1) 随着辐照剂量的增加,材料的黄变指数和雾度逐渐增大,透光率逐渐减小,当辐照剂量为 15 kGy 时,各项光学性能指数转折较为明显,但可以看出耐辐射 PP 材料的光学性能优于纯 PP 材料,PP/光稳定剂体系的光学性能优于 PP/抗氧化剂体系,PP/抗氧化剂/光稳定剂/成核剂体系的力学性能优于 PP/抗氧化剂/光稳定剂体系,表明成核剂有助于提高辐射后材料的力学性能。

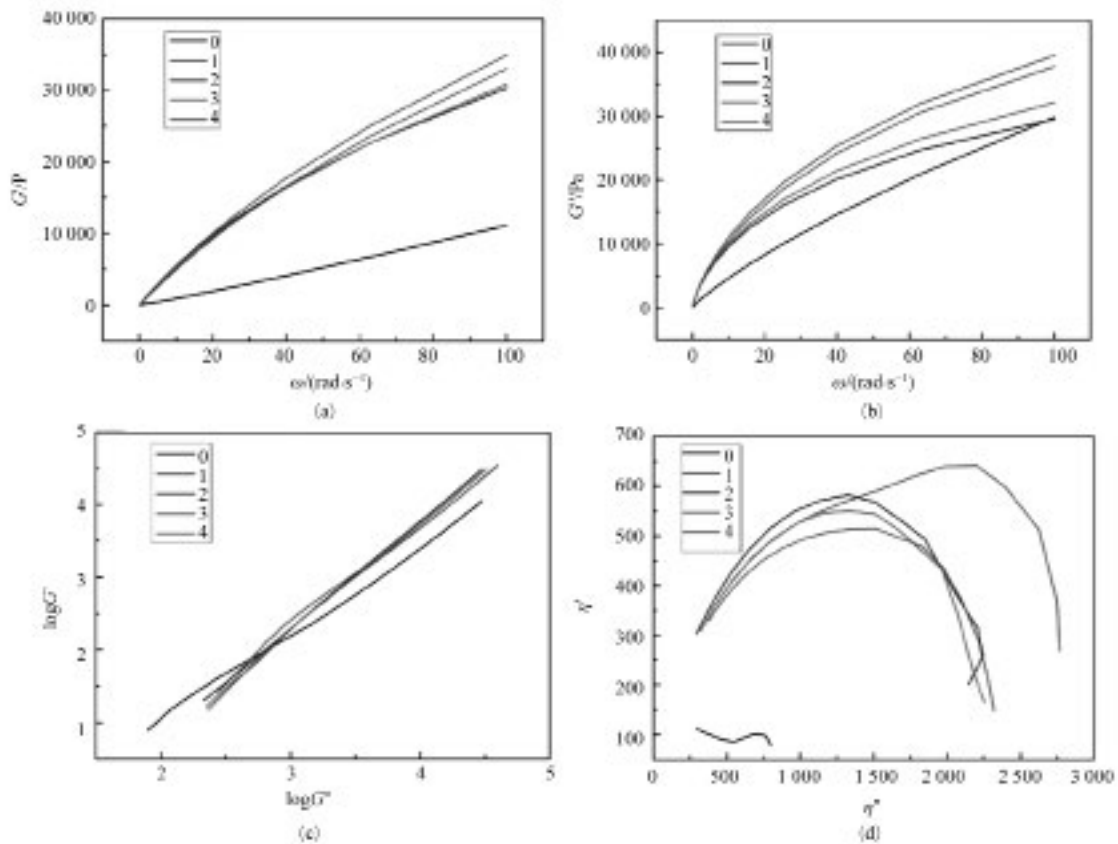


图3 20K Gy 辐射剂量下不同配方体系对耐辐射 PP 材料流变性能的影响

剂 / 光稳定剂 / 成核剂体系的光学性能优于 PP/ 抗氧剂 / 光稳定剂体系的性能。

(2) 随着辐照剂量的增大, 耐辐射 PP 材料的拉伸强度逐渐降低, 冲击强度逐渐降低, 断裂伸长率先增大后降低, 当辐照剂量为 20 kGy 时, 断裂伸长率最大, 因此对于该材料的影响最大辐照剂量为 20 kGy, 当辐射剂量超过 20 kGy 时, 氧化降解反应程度迅速提高, 部分分子链发生断裂, 断裂伸长率下降明显。

(3) 耐辐射 PP 材料的 G' 和 G'' 均大于纯 PP 材料, 分子链缠绕能力变强, 光稳定剂的耐辐射效果要优于抗氧剂。20 kGy 时, 耐辐射 PP 材料的 Cole-Cole 圆弧形曲线末端出现翘起, 纯 PP 材料的 Cole-Cole 曲线已出现偏离。

参考文献:

[1] 赵胜男, 林勤保, 蓝碧锋. (60)Co- γ 辐照对 PP/PE 共挤膜中 BHA、BHT、TBHQ 辐解迁移行为的影响 [J]. 塑料,

2022,51(03):40-44+72.

[2] 张睿. 电子束辐照对 PP、PVC 材料性能影响研究 [D]. 北京化工大学, 2019. DOI:10.26939/d.cnki.gbhgu.2019.001385.
 [3] 吕峰. 耐电子束辐照 PP 材料改性研究 [D]. 北京化工大学, 2018. DOI:10.26939/d.cnki.gbhgu.2018.000108.
 [4] 郭丹, 许广华, 廖增强, 等. 电子束辐照增容 PA66/PP 共混体系: 微结构与力学性能 [J]. 塑料工业, 2017,45(12):41-44.
 [5] Duguaya A J, Kiziltas A, Nader J W, et al. Impact properties and rheological behavior of exfoliated graphite nanoplatelet filled impact modified polypropylene nanocomposites [J]. J Nanopartical Res, 2014,16(3):3-11.
 [6] Liang Jizhao. Toughening and reinforcing in rigid inorganic particulate filled poly (propylene): A review [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002,83(7):1 547-1 555.
 [7] 程志远. 耐电子束辐照医用 PP、TPU 材料研究 [D]. 北京化工大学, 2018.
 [8] Liang Jizhao, Zhu Bo, Ma Wenyong. Morphology and mechanical properties of PP/POE/nano-CaCO3 composites [J]. Polym Compos, 2016,37(2):539-546.
 [9] 蔡瑞龙, 丁雪佳, 张韦巍. 电子束辐照灭菌用 PP 材料改性研究 [J]. 中国塑料, 2016,30(07):34-37. DOI:10.19491/j.issn.1001-9278.2016.07.007.

Preparation and performance study of electron beam radiation resistant PP materials

Fu Jing, Gao Yu, Li Lina, Wang Guofeng, Jiang Shuai, Zhang Xinzhe

(Henan Tuoren Zhongke Medical Technology Co. LTD., Xinxiang 453400, Henan, China)

Abstract: Anti electron beam radiation resistant PP materials were prepared by adding antioxidants, light stabilizers, and nucleating agents, and their effects on the mechanical, optical, and rheological properties of PP materials after electron beam radiation were studied. The results showed that in the PP/antioxidant system, with the increase of irradiation dose, its various properties did not differ significantly from pure PP materials; The optical performance deteriorates, the molecular chain entanglement weakens, and the mechanical properties deteriorate; After adding light stabilizers to the PP/antioxidant system, the yellowing index remained below 0 when the radiation dose was 25 kGy, and the optical and mechanical properties were better than those of pure PP materials and antioxidant systems; After adding nucleating agents to the PP/antioxidant/photostable system, the molecular chain entanglement ability becomes stronger, and the mechanical properties are optimal after electron beam irradiation, indicating that nucleating agents help improve the mechanical properties of PP materials after electron beam irradiation.

Key words: PP; light stabilizer; nucleating agent; optical performance; mechanical properties; rheological properties

(R-03)

中国轮胎畅销墨西哥，出口额三年翻番

Chinese tires sold well in Mexico with exports doubling in three years

近年来，墨西哥从中国进口的轮胎数量呈现显著增长态势。据海关总署最新数据披露，过去三年中，墨西哥对中国轮胎的进口额实现翻番。具体来看，从 2020~2021 年，进口额由 5.94 亿美元攀升至 8.6 亿美元，而从 2022~2023 年，这一数字又从 10.09 亿美元激增至 12.51 亿美元。

墨西哥对轮胎的巨大需求，源于其国内庞大的汽车市场以及作为全球领先的轻型商用车、公共汽车和卡车出口国之一的地位。2023 年，墨西哥国内市场的轻型商用汽车销售量达到 136.1 万辆，同比激增 24.4%。与此同时，墨西哥对全球的汽车出口额也按照相似的增长速度上升至 584.92 亿美元，进一步彰显了该国在全球汽车产业中的重要地位。

在墨西哥轮胎市场上，中国轮胎生产者正面临着来自普利司通、米其林、固特异、大陆集团、耐克森和倍耐力等国际知名品牌的激烈竞争。然而，中国轮胎的进口量持续增长，反映出中国轮胎在质量、价格以及供应链管理方面的综合优势。

据炭黑产业网了解，中国轮胎企业在面对国际竞争时，不仅注重产品质量的提升，还在技术创新、品牌建设和市场拓展方面不断加大投入。这些努力使得中国轮胎在墨西哥市场上占据了一席之地，并逐渐获得消费者的认可和信赖。

随着中国轮胎产业的持续升级和国际化进程的加速，中国轮胎在墨西哥市场的竞争力有望进一步提升。同时，墨西哥不断增长的汽车市场和出口需求，也将为中国轮胎提供更多的市场机遇和发展空间。

编自“中国轮胎商务网”

(R-03)