

辐照对聚丙烯粉末氧化裂解的影响

王吉祥^{1,2} 谢放华¹ 曾虹燕¹ 邢哲² 李会² 谭海容² 吴国忠²

¹(湘潭大学化工学院 湘潭 411105)

²(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

摘要 研究了在室温 25 °C 的空气条件下, 纯聚丙烯(PP) 粉末和添加交联剂(三烯丙基异氰尿酸酯质量分数 2%)的聚丙烯(J-PP)粉末(粒径约 48 μm)经 γ 射线或电子束辐照后的裂解效应。采用电子自旋共振(ESR)、傅里叶红外光谱(FTIR)、热重分析(TG)、凝胶渗透色谱(GPC)等方法对辐射引发的自由基浓度、化学结构、热稳定性以及氧化裂解程度进行了表征, 探讨了吸收剂量及剂量率对裂解效应的影响。ESR 结果显示: PP 和 J-PP 粉末在辐照后均有过氧自由基的产生; 红外光谱分析发现两者都有氧化产物的产生, 交联剂的添加无法阻止聚丙烯的氧化裂解, 归一化处理后发现羰基的吸收峰强度随着剂量的增加而增强; TG 结果表明辐照后样品的起始分解温度均有所下降, 但下降的幅度有所不同; 熔融指数和 GPC 测试表明辐照后 PP 和 J-PP 的平均分子量随着吸收剂量的增加而减小。

关键词 γ 射线, 电子束, 聚丙烯粉末, 氧化裂解

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2018.rj.36.050301

Effects of radiation on oxidation scission of polypropylene powder

WANG Jixiang^{1,2} XIE Fanghua¹ ZENG Hongyan¹ XING Zhe² LI Hui²
TAN Hairong² WU Guozhong²

¹(School of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

²(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

ABSTRACT Radiation oxidation of polypropylene (PP) and PP with 2% crosslinking agent triallyl isocyanurate (TAIC) (J-PP) powders (the size of the powder particles was approximately 48 μm) were investigated under gamma-ray and electron beam irradiation in air at room temperature (25 °C). Electron spin resonance (ESR), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TG), and gel permeation chromatography (GPC) were used to characterize the free-radical concentration, chemical structure, thermal stability, and oxidation scission induced by gamma-ray or electron beam irradiation, and the effects of the absorbed dose and dose rate on the properties of PP were also studied. The results showed that peroxy radicals and oxidative products were formed upon irradiation for both PP and J-PP powders, and the addition of the crosslinking agent TAIC could

基金资助: 国防基础科研核基础科学挑战计划(TZ2018004)

第一作者: 王吉祥, 男, 1993 年 11 月出生, 2016 年于河南理工大学获得学士学位, 现为湘潭大学化工学院硕士研究生, E-mail: 947388628@qq.com

通信作者: 吴国忠, 博士, 研究员, E-mail: wuguozhong@sinap.ac.cn

收稿日期: 初稿 2018-07-06; 修回 2018-08-12

Supported by the National Defense Basic Research, Nuclear Basic Science Challenge Project (TZ2018004)

First author: WANG Jixiang (male) was born in November 1993, and received his bachelor's degree from Henan Polytechnic University in 2016. Now he is a master candidate at the School of Chemical Engineering, Xiangtan University. E-mail: 947388628@qq.com

Corresponding author: Ph.D. WU Guozhong, professor, E-mail: wuguozhong@sinap.ac.cn

Received 6 July 2018; accepted 12 August 2018

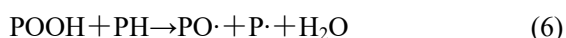
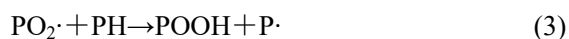
not prevent the degradation of polypropylene. The melt flow index (MFI) and GPC results revealed that the average molecular weight of the irradiated PP and J-PP powders declined with the increasing absorbed doses.

KEYWORDS Gamma-rays, Electron beam, polypropylene powder, Oxidation scission

CLC TL13

聚丙烯(PP)因其具有密度小、熔点高、力学性能优良、化学稳定性好、无毒等优点而应用广泛。PP 是一种典型的辐照裂解型高分子材料,在空气中很低的吸收剂量就可以使其相对分子质量降低,破坏其物理性能^[1-2]。对 PP 进行辐照,改变其分子量或分子量分布,使之在若干工业制造中有潜在应用,如制造粘合剂、橡胶加工助剂等^[3]。

国内外学者对 PP 辐照后的裂解机理进行了大量深入研究,形成了多种理论,阐明了 PP 辐照氧化产物的化学反应途径^[4-6]。Mowery 等^[7]通过核磁共振光谱学详细研究了 PP 在常温空气辐照裂解过程中 PP 链结构的变化和动力学,认为 PP 受辐照后由于叔基碳的大量存在,分子键极易断裂产生游离自由基和过氧自由基,过氧自由基进一步夺取 PP 分子链上的氢原子,形成氢过氧化物,氢过氧化物进一步分解为羰基化合物、烷基自由基和羟基等,从而造成 PP 的大量氧化降解。具体见化学反应式(1)~(9)^[8-9]。



关于 PP 片材以及薄膜的辐照氧化裂解已经有很多相关研究^[10-11],然而关于粉末的辐照研究还很少。PP 粉末相对 PP 片材及薄膜来说拥有更大的比表面积,能充分与空气接触,使氧气容易扩散到样品内部。在 PP 粉末中添加一定含量的多官能团交联剂,研究交联剂能否促进 PP 粉末在辐照过程中

的交联,减缓氧化裂解程度,从而改变 PP 分子量,优化分子量分布。

本文选取纯 PP 和含交联剂三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)的聚丙烯(J-PP)粉末,在室温(25 °C)空气氛围中,分别利用 γ 射线和电子束对其进行辐照,对比不同辐照源、交联剂以及吸收剂量对 PP 粉末辐照裂解程度的影响,希望对 PP 粉末的辐照降解进程进行调控,为 PP 粉末的辐照降解工艺控制提供参考。

1 材料与方法

1.1 试剂

PP, T30S (上海石油化工股份有限公司), 粒径约 48 μm , 低温冷冻粉碎制得; 交联剂 TAIC; 含 2% J-PP 粉末, 将质量分数为 2% 的 TAIC 添加到 PP T30S 颗粒中, 用高速混合机混合均匀后造粒, 将制得的颗粒在低温下冷冻粉碎得到粉末。

1.2 仪器设备

电子自旋共振仪(ESR), JES-FA200 型, 日本; 傅里叶红外光谱仪(FIIR), Bruker Tensor27 型, 德国; 热重分析仪(TGA), Pein-Elmer 公司, 美国; 熔融指数仪 ZXNR-400A, 中国上海; 高温凝胶渗透色谱仪, 安捷伦 PL-GPC220 Agilent, 美国。

1.3 方法

1.3.1 γ 射线或电子束辐照

将 PP 粉末和 J-PP 粉末装入聚乙烯(PE)自封袋中, 在室温(25 °C)空气氛围中进行 γ 射线辐照或电子束辐照。吸收剂量分别为 20、50、100、150、200、300 kGy。钴源辐照时间为 17 h, 电子束辐照剂量率为 225 kGy/h。

1.3.2 ESR 表征

准确称取一定质量辐照后的粉末装入核磁管, 在 ESR 谱仪中测试。测试条件: 室温(25 °C)、中心频率 9.1 GHz、功率 1 mW、磁场调频 100 kHz。相对自由基浓度采用谱图积分法获得。

1.3.3 FTIR 表征

将 PP 粉末与 KBr 研磨均匀压成薄片，然后在透射模式下进行测量。扫描范围 $4\ 000\sim 400\ \text{cm}^{-1}$ ，分辨率 $4\ \text{cm}^{-1}$ ，扫描次数 32。获得光谱扣除背景后定性分析，并进行归一化处理。

1.3.4 热稳定性分析

辐照前后的 PP 粉末样品，用氮气作为保护气体，在热重分析仪上测量 $20\sim 600\ ^\circ\text{C}$ 范围内的热失重，升温速率为 $20\ \text{K}/\text{min}$ ，氮气流量 $20\ \text{mL}/\text{min}$ 。

1.3.5 熔融指数测试

将辐照前后的 PP 样品于 $230\ ^\circ\text{C}$ ，负重 $325\ \text{g}$ 的条件下通过熔体流动速率仪记录 $30\ \text{s}$ 内流过样品的质量，然后再换算成标准单位 $10\ \text{min}$ 通过的质量。

1.3.6 凝胶渗透色谱(GPC)分析

将辐照前后的 PP 粉末样品于 $150\ ^\circ\text{C}$ 溶于三氯苯（含有 0.0125% 的 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚稳定剂），以 $1\ \text{mL}/\text{min}$ 的流速流入 3 根串联的色谱柱当中，色谱柱规格为 PLgel MIXED-B LS $300\times 7.5\ \text{mm}$ ，

进样量为 $200\ \mu\text{L}$ ，标样为 PS ($M_n=75\ 874\ \text{g}/\text{mol}$ ， $M_w=151\ 806\ \text{g}/\text{mol}$ ， $\text{PDI}=2.001$)。记录示差色谱图，用 SHIMADZU GPC 软件以 PS 分子量的对数对保留时间进行回归处理，从而获得样品归一化色谱图、微分分子量分布图、各时间点的分子量（片段数据）和各种平均分子量。

2 结果与讨论

2.1 γ 射线/EB 辐照诱导形成的自由基

吸收剂量和剂量率对自由基的种类和数量有显著影响。在空气氛围中，PP 受辐照后分子链断裂，产生游离自由基和过氧自由基，过氧自由基夺去 PP 分子链上的氢原子，从而进一步反应造成 PP 的降解^[12]。

图 1 是 PP 和 J-PP 粉末经 γ 射线或 EB 辐照后的 ESR 谱图，展示了自由基类型及其强度随吸收剂量变化的关系。

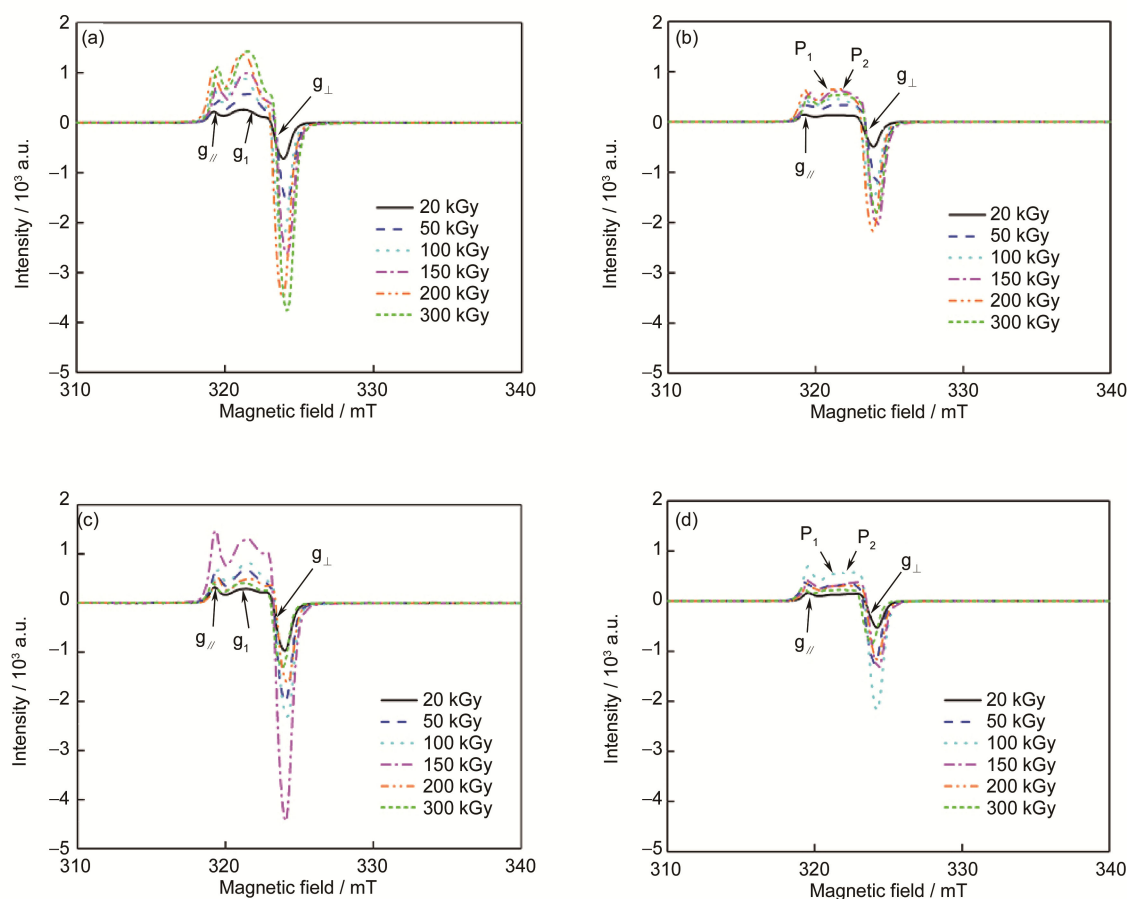


图 1 γ 射线或 EB 辐照 PP 和 J-PP 粉末的 ESR 谱图
(a) EB 辐照的 PP 粉末；(b) EB 辐照的 J-PP 粉末；(c) γ 射线辐照的 PP 粉末；(d) γ 射线辐照的 J-PP 粉末

Fig.1 ESR spectra of irradiated PP and J-PP powder by gamma-ray or EB
PP powder irradiated by EB (a) and γ -rays (c); J-PP powder irradiated by EB (b) and γ -rays (d)

在图 1(a)和图 1(c)中, PP 粉末受辐照后, g_{\parallel} 和 g_{\perp} 与过氧自由基的 g 值相符合, g_{\parallel} 与烷氧自由基相符合; 在图 1(b)和图 1(d)中, J-PP 粉末受辐照后, g_{\parallel} 和 g_{\perp} 与过氧自由基的 g 值相符合, P_1 和 P_2 分别是烷基自由基的精细峰。造成两者辐照后产生自由基有所差别的原因可能是: 交联剂 TAIC 在辐照过程中作为氧气分子捕获剂, 消耗氧气分子, 双键被打开氧化为过氧自由基; 同时促进骨架自由基之间更大几率的结合, 减少过氧自由基进一步夺取氢原子, 分解为烷氧自由基或小分子等; 并造成剩余自由基浓度的降低^[13]。因此, PP 和 J-PP 粉末受辐照后产生的是过氧自由基、烷氧基自由基以及烷基自由基等耦合峰形^[14-15]。

图 1(a)显示 EB 辐照 PP 粉末的 ESR 曲线强度随吸收剂量增加而增强; 图 1(c)显示 γ 射线辐照 PP 粉末的 ESR 曲线强度随吸收剂量先增强后减弱, 在吸收剂量为 150 kGy 时, ESR 曲线强度最强。图 1(b)显示: 对于 EB 辐照的 J-PP 样品, 吸收剂量在 20~200 kGy 时, 样品的 ESR 曲线强度均随吸收剂量增加而增强; 在 200~300 kGy 时, ESR 曲线强度呈现随吸收剂量增加而减弱的趋势。图 1(d)显示: 对于 γ 射线辐照, 吸收剂量低于 100 kGy 时, J-PP 样品 ESR 曲线强度均随吸收剂量增加而增强; 超过 100 kGy

后, ESR 曲线强度开始随剂量增加而减弱。

在图 1(b)、(c)和(d)中, 当吸收剂量达到一定值后继续增加, 自由基浓度呈现减小的情况, 对于 J-PP 粉末, γ 射线辐照比 EB 辐照在更低的吸收剂量出现自由基浓度减小的情况, 主要与吸收剂量率和交联剂有关。 γ 射线辐照时, 无论是 PP 粉末还是 J-PP 粉末, 随着剂量升高, 自由基浓度增大, 自由基间发生复合反应, 速率增加; 同时, γ 射线辐照的吸收剂量率远远低于 EB 辐照, 相同吸收剂量下, γ 射线辐照时间更长, 更有利于氧气向 PP 粉末内部扩散, 从而让更多的自由基与氧气分子反应, 形成过氧化物, 使自由基维持在更低浓度。对比 PP 粉末和 J-PP 粉末在相同的辐照环境下, J-PP 粉末更早出现自由基浓度减小的情况, 说明交联剂与自由基发生反应, 消耗了部分自由基。

自由基浓度随吸收剂量的变化如图 2 所示。未辐照样品中的自由基浓度几乎为零。由图 2 中可以看出, 无论是 EB 辐照图 (2 (a)) 还是 γ 射线辐照图 (2 (b)), 在不同剂量下, J-PP 粉末产生的自由基浓度均低于纯的 PP 粉末。实际测量获得的自由基浓度, 是指剩余的自由基。辐照产生自由基的速率相似, 半衰期接近, 交联剂的存在有利于自由基的相互结合或消耗, 进而降低了剩余自由基浓度。

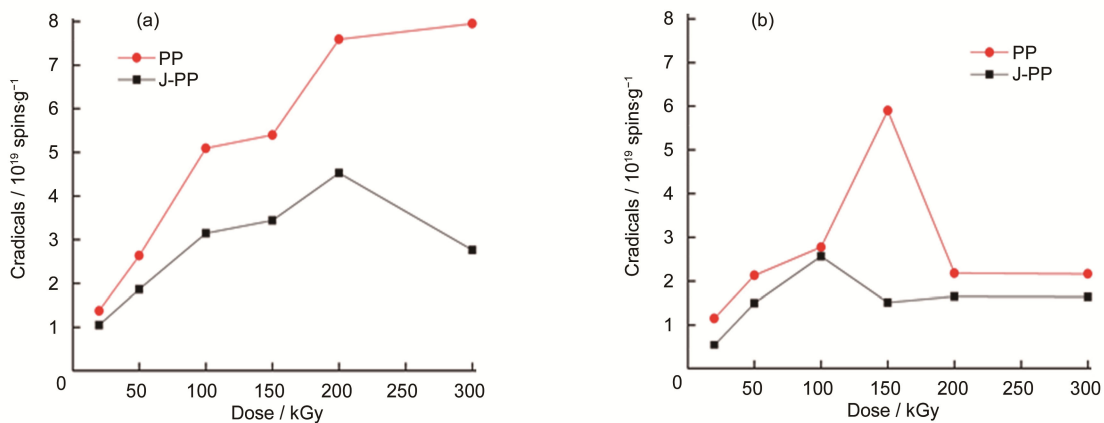


图 2 γ 射线或 EB 辐照下 PP 和 J-PP 粉末中自由基浓度随吸收剂量变化的曲线
(a) EB 辐照的 PP 和 J-PP 粉末; (b) γ 射线辐照的 PP 或 J-PP 粉末

Fig.2 Curves of free radical concentrations in PP and J-PP powders after γ -ray or EB radiation
(a) PP and J-PP powder irradiated by EB; (b) PP and J-PP powder irradiated by γ -rays

2.2 γ 射线/EB 辐照 PP、J-PP 粉末化学结构变化

PP 粉末在空气中受到 γ 射线或 EB 辐照后, 化学键断裂, 产生单电子, 诱导形成过氧自由基, 伴

随着自由基的耦合和终止反应, 最终反应生成氧化产物导致 PP 降解。PP 和 J-PP 粉末在空气中经 γ 射线或 EB 辐照后的红外谱图如图 3 所示。

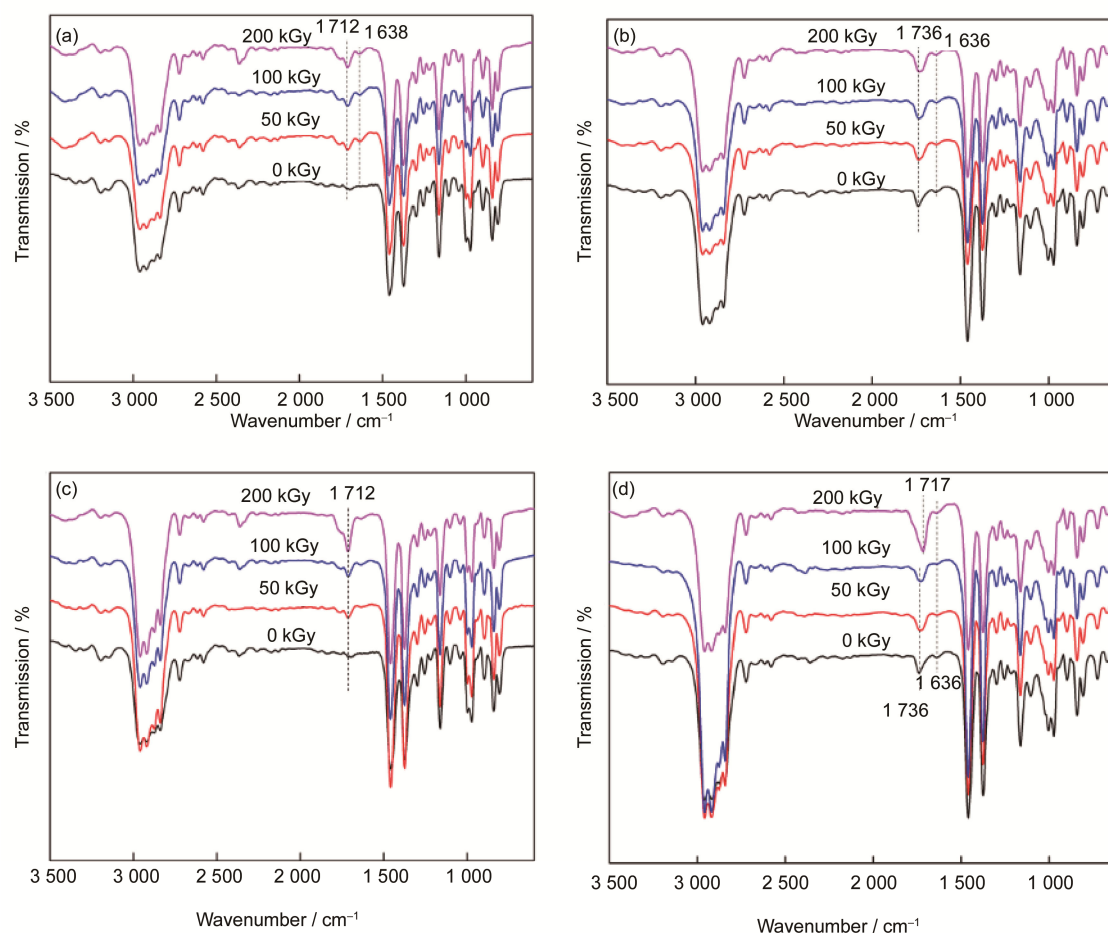


图3 PP和J-PP粉末的FTIR谱图
 (a) EB辐照的PP粉末; (b) EB辐照的J-PP粉末; (c) γ 射线辐照的PP粉末; (d) γ 射线辐照的J-PP粉末
Fig.3 FTIR curves of irradiated PP and J-PP powders
 PP powder irradiated by EB (a) and γ -rays (c); J-PP powder irradiated by EB (b) and γ -rays (d)

图3(a)和(c)为PP粉末分别经EB和 γ 射线(空气氛围)辐照后的红外谱图。两者均在 1712 cm^{-1} 处出现羰基吸收峰^[16-17]。EB辐照后的红外谱图中,在 1638 cm^{-1} 左右出现碳碳双键吸收峰。对比可知,EB辐照后的羰基吸收峰随剂量增加峰强变化并不明显,氧化程度较弱,并且辐照后粉末中出现碳碳双键吸收峰;而 γ 射线辐照后PP粉末中羰基吸收峰强度随剂量增加而增加,在吸收剂量为200 kGy时,羰基吸收峰强度明显大于EB辐照相同剂量的吸收峰强度。这主要是由于EB辐照剂量率高于 γ 射线辐照,从而辐照至相同吸收剂量时 γ 射线辐照时间更长,氧化反应更为充分。在空气氛围中进行辐照,样品中本身存在溶解氧,同时,在辐照过程中存在氧气的扩散。空气中氧气分子可以很好地淬灭自由基,进而形成氧化产物,有利于氧化反应和降解反应的进行,随吸收剂量增加氧化程度更加

严重。EB辐照中PP粉末产生的羰基吸收峰较弱,且随吸收剂量变化不明显,并产生碳碳双键吸收峰。这是由于辐照时间太短,氧气来不及扩散进入粉末内部产生氧化反应,内部自由基结合形成碳碳双键,而表面自由基氧化已经饱和,因此,羰基浓度变化不大。

图3(b)和(d)为J-PP粉末分别经EB和 γ 射线(空气氛围)辐照后的红外谱图。两个图中辐照前后的J-PP粉末在 725 cm^{-1} 和 667 cm^{-1} 均出现交联剂TAIC的吸收峰,在 1736 cm^{-1} 和 1636 cm^{-1} 附近分别出现交联剂TAIC异氰酸酯环羰基特征吸收峰^[18]和碳碳双键特征吸收峰^[13]。在图3(b)中,特征羰基吸收峰的位置和强度随吸收剂量增加变化不明显,且吸收峰未发生明显位移;特征碳碳双键吸收峰几乎保持不变。而在图3(d)中,随着吸收剂量的增加,碳碳双键特征吸收峰强度逐渐降低甚至消失;羰基

吸收峰逐渐右移且吸收峰强度随之增加,说明碳碳双键逐渐被氧化,PP粉末氧化裂解后产生的羰基逐渐增多并占主要地位。对比PP粉末红外谱图可知,J-PP粉末特征吸收峰强度变化趋势与PP粉末变化趋势相似,交联剂中的碳碳双键易被氧化,从而减少PP粉末分子骨架的氧化,并促进自由基之间相互结合,使辐照后产生更多的羰基基团。

2.3 γ 射线/EB辐照后粉末热稳定性的变化

红外测试表明,粉末在空气中受 γ 射线/EB辐照后发生氧化裂解,并且 γ 射线辐照的样品裂解产生的羰基更多,产生更多的氧化产物。高剂量时氧化裂解十分严重,导致分子链断裂,链长减小,进而影响热稳定性。因而采用了TGA对粉末的热稳定性进行分析,结果见图4。

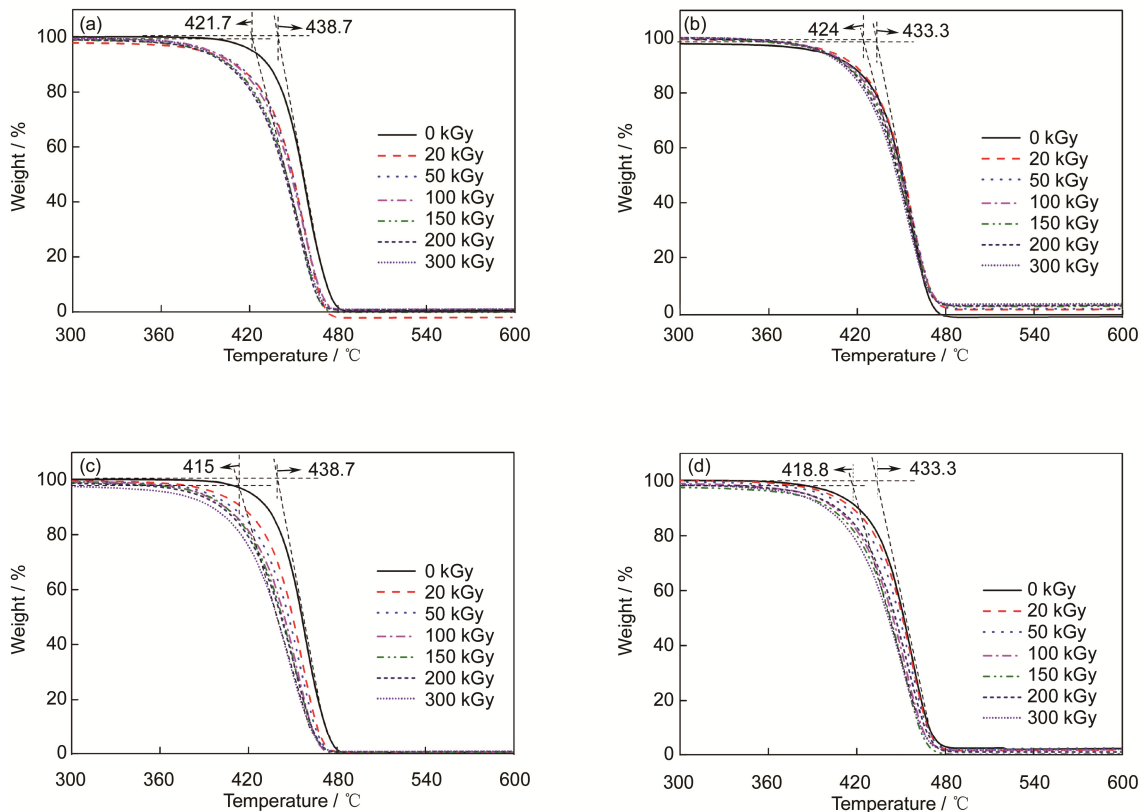


图4 PP和J-PP粉末的TG谱图

(a) EB辐照的PP粉末; (b) EB辐照的J-PP粉末; (c) γ 射线辐照的PP粉末; (d) γ 射线辐照的J-PP粉末

Fig.4 TG curves of irradiated PP and J-PP powders

PP powder irradiated by EB (a) and γ -rays (c); J-PP powder irradiated by EB (b) and γ -rays (d)

由图4可知,各样品在300~600°C的热重分析(TG)曲线都只有一个失重台阶,表明辐照后样品的主要化学键、化学结构变化不大,氧化产生的极性基团含量相对较少。J-PP粉末的起始分解温度低于PP粉末,可能是由于部分残留交联剂的热分解所致。在TG图中,随着吸收剂量的增加,外延起始分解温度逐渐降低。图4(a)和(c)分别为PP粉末在EB或 γ 射线辐照后的TG图。当吸收剂量达到300 kGy时,EB辐照的PP粉末的外延起始分解温度由未辐照时的438.7°C下降到421.7°C,下降了17°C;而 γ 射线辐照的PP粉末的外延起始分解温度由未

辐照时的438.7°C下降到415°C,下降了23.7°C。图4(b)和(d)分别为J-PP粉末在EB和 γ 射线辐照后的TG图。当吸收剂量达到300 kGy时,EB辐照的PP粉末的外延起始点分解温度由未辐照时的433.3°C下降到424°C,下降了9.3°C;而 γ 射线辐照的PP粉末的外延起始点分解温度由未辐照时的433.3°C下降到418.8°C,下降了14.5°C。同时还发现,较低剂量(20, 50 kGy)的EB辐照后,由于接触空气时间短,在J-PP粉末的辐照过程中,交联剂作为氧气分子捕获剂消耗了部分氧气,并促进辐照过程中产生的自由基之间碰撞结合形成支链或产生

交联，同时氧化裂解程度较低，从而外延起始温度变化不大，热稳定性几乎不变。随着吸收剂量的增加，氧化裂解程度增大，外延起始温度开始显著减小，热稳定性下降。

由上述数据对比可知，在相同剂量下，无论是 PP 粉末还是 J-PP 粉末， γ 射线辐照的样品比 EB 辐照样品外延起始温度下降幅度更大，表明裂解程度更加严重。这是由于 γ 射线辐照的剂量率要远远小于 EB 辐照，因此辐照时间更久，与氧气接触更加充分，氧化裂解更严重。在同样的辐照条件下，与 J-PP 粉末相比，在相同剂量时 PP 粉末的裂解程度更加严重，外延起始分解温度下降幅度更大。这是由于交联剂的添加使产生的过氧自由基互相结合，导致粉末发生少许交联，降低了 PP 粉末的裂解程度，减缓了最大分解温度的下降。

2.4 γ 射线/EB 辐照粉末黏度及其分子量变化

为评估 PP、J-PP 辐照降解引起的分子量变化，对辐照前后样品进行了熔融指数测试和个别样品的 GPC 测试。由于吸收剂量超过 100 kGy 的样品黏度过低，无法进行熔融指数测试，因此测试了吸收剂量小于 100 kGy 的样品。图 5 显示了 PP、J-PP 粉末样品熔融指数随吸收剂量变化的关系。由图 5 可知，无论是 PP 粉末还是 J-PP 粉末，样品的熔融指数均随吸收剂量的增加而增大，表明样品随剂量增加裂解程度均增大。无论是 γ 射线还是 EB 辐照，J-PP 粉末在相同辐照环境下的熔融指数均小于 PP 粉末。表明交联剂的加入，促进链段骨架自由基有更大几率结合在一起，形成较多支链或产生少许交联；同时交联剂消耗部分氧气，减少了粉末与氧气分子的接触，从而减少了氧化裂解，导致裂解程度降低。随着吸收剂量的增加，裂解程度也增加，熔融指数

继续增大。

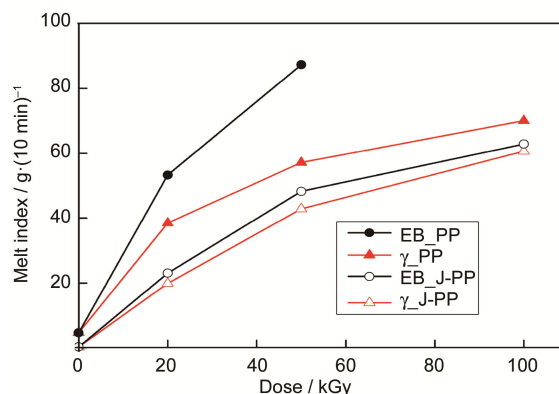


图 5 γ 射线或 EB 辐照后 PP 和 J-PP 粉末的熔融指数随吸收剂量的变化曲线

Fig.5 Melt index variation for PP and J-PP powder irradiated by γ -rays and EB

不同的是，对于 PP 粉末而言，相同吸收剂量时，EB 辐照后的样品熔融指数要大于 γ 射线辐照后的样品，且熔融指数差别明显。说明 EB 辐照后样品的黏度及分子量小于 γ 射线辐照后的样品，原因可能是和辐照后粉末的分子量分布和分子支链程度有关。在下文的 GPC 测试当中，当 PP 粉末辐照至吸收剂量 20 kGy 时， γ 射线和 EB 辐照后的 PP 粉末的平均分子量接近，但 EB 辐照后样品的多分散指数(PDI)小于 γ 射线辐照后的样品，EB 辐照后样品分子量分布更窄，从而可能导致熔融指数更大。另一个原因可能是 γ 射线辐照时接触氧气更加充分，产生更多的含氧自由基，辐照时间长有利于自由基之间结合，导致更多支链的产生，从而导致熔融指数较小^[19-20]。

抽取几个辐照后的 PP 粉末样品，进行了 GPC 测试，以表征辐照后 PP 粉末的分子量变化。结果如表 1 和图 6 所示。

表 1 γ 射线或 EB 辐照后 PP 粉末的分子量
Table 1 Molecular weight of PP powder irradiated by γ -rays or EB

PP	$M_p / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$M_n / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$M_w / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$M_z / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	PDI
0 kGy	151 812	61 978	229 114	606 712	3.70
γ -20 kGy	45 451	23 062	56 654	102 898	2.45
γ -150 kGy	22 923	11 407	33 094	79 975	2.90
γ -300 kGy	12 542	5 588	13 876	28 016	2.48
EB-20 kGy	42 989	25 333	45 077	71 897	1.78
EB-150 kGy	28 143	13 824	29 902	51 793	2.16
EB-300 kGy	25 109	11 564	32 149	67 608	2.78

注： M_p 为峰值分子量； M_n 为数均分子量； M_w 为重均分子量； M_z 为粘均分子量；PDI 为多分散指数。

Note: M_p , peak molecular weight; M_n , number-average molecular weight; M_w , weight-average molecular weight; M_z , viscosity average molecular weight; PDI, polydispersity index.

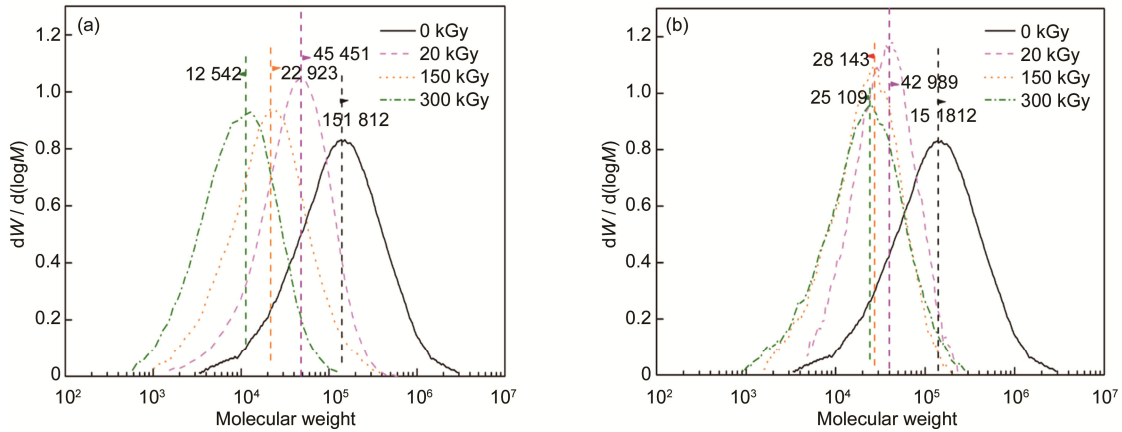


图6 γ 射线和EB辐照后PP粉末的分子量分布曲线
 (a) γ 射线辐照的PP粉末; (b) EB辐照的PP粉末
 Fig.6 Molecular weight distribution curves of PP powder irradiated by γ -rays and EB
 (a) PP powder irradiated by γ -rays; (b) PP powder irradiated by EB

由表1和图6可知, PP粉末被 γ 射线或EB辐照后, 当吸收剂量为20 kGy时, 其重均分子量 M_w 就已大幅度减小, 表明发生了严重裂解, 分子链链长变短。与TG测试中PP粉末受到 γ 射线或EB辐照20 kGy后外延起始分解温度大幅下降结果一致, 都是由于辐照后发生大量的氧化裂解造成的结果。随着吸收剂量增加, 平均分子量均逐渐降低。达到300 kGy时, EB辐照后PP粉末分子量要大于 γ 射线辐照, 说明EB辐照后PP粉末裂解程度小于 γ 射线辐照, 与前文结果一致。

3 结论

PP粉末受辐照后产生的部分烷基自由基与空气中的氧结合生成过氧自由基。随着吸收剂量和粉末中含氧量的增加, 自由基浓度上升, 自由基发生复合的机率增加, 从而导致较高吸收剂量后自由基浓度下降。交联剂的添加会消耗部分自由基, 造成自由基浓度降低。红外测试结果显示, 在吸收剂量超过100 kGy后, 粉末中羰基含量大幅提高, 产生大量氧化裂解产物。

对比 γ 射线和EB辐照的粉末样品, 吸收剂量相同时, 由于 γ 射线辐照剂量率低, 辐照时间长, 利于空气中氧的充分扩散, 导致粉末氧化裂解更加严重, 热稳定性变差, 分子量及其黏度更低。

对比PP粉末和J-PP粉末, 辐照后, 交联剂会消耗部分氧气并促进自由基之间的结合, 使PP粉末氧化裂解程度相对较低, 减缓热稳定性的降低程

度, 降低粉末的熔融指数。

参考文献

- 1 Ghaffar A M A, Ali H E. Radiation modification of the properties of polypropylene/carboxymethyl cellulose blends and their biodegradability[J]. Bulletin of Materials Science, 2016, 39(7): 1809-1817. DOI: 10.1007/s12034-016-1312-x.
- 2 Suljovrujic E. Gel production, oxidative degradation and dielectric properties of isotactic polypropylene irradiated under various atmospheres[J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94(4): 521-526. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.01.029.
- 3 焦书科, 黄宝琛. 无规聚丙烯的热裂解和氧化[J]. 石油化工, 1984(1): 21-25.
JIAO Shuke, HUANG Baochen. Thermal cracking and oxidation of atactic polypropylene[J]. Petrochemical Technology, 1984(1): 21-25.
- 4 张石玉, 罗腊生, 张世枚. 聚丙烯辐射效应的研究[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 1985, 3(1): 48-53.
ZHANG Shiyu, LUO Lasheng, ZHANG Shimei. The studies on radiation effect of isotactic polypropylene[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 1985, 3(1): 48-53.
- 5 Bernstein R, Thornberg S M, Irwin A N, et al. Radiation-oxidation mechanisms: volatile organic degradation products from polypropylene having selective C-13 labeling studied by GC/MS[J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93(4): 854-870.

- 6 Imai M, Xu L G, Ametani K, *et al.* γ -irradiation of polypropylene in vacuum and in air[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1989, **27**(5): 1763-1773.
- 7 Mowery D M, Assink R A, Derzon D K, *et al.* Radiation oxidation of polypropylene: a solid-state ^{13}C NMR study using selective isotopic labeling[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2007, **76**: 864-878.
- 8 Rivaton A, Lalande D, Gardette J L. Influence of the structure on the γ -irradiation of polypropylene and on the post-irradiation effects[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 2004, **222**(1-2): 187-200.
- 9 李敏, 肖力光, 赵洪凯, 等. 医用耐辐照聚丙烯的研究进展[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2012, **30**(3): 129-134.
LI Min, XIAO Liguang, ZHAO Hongkai, *et al.* Progress of radiation resistant polypropylene in medical circles[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2012, **30**(3): 129-134.
- 10 吕恭序, 飴谷和夫, 土家满明, 等. 聚丙烯的 γ 辐射效应[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 1988, **6**(2): 17-22.
LYU Gongxu, Ametani W, Tsuchiya M. *et al.* The effect of γ -irradiation on polypropylene[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 1988, **6**(2): 17-22.
- 11 王亨缙. 聚烯烃的辐射效应及其流变行为研究[D]. 上海: 中国科学院上海应用物理研究所, 2018.
WANG Hengti. Investigation on radiation effects and the related rheology behaviors of polyolefin[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Science, 2018.
- 12 马以正, 张绿涯. 聚丙烯的辐射效应[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 1984, **2**(2): 29-33.
MA Yizheng, ZHANG Lüya. Radiation effect of polypropylene[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 1984, **2**(2): 29-33.
- 13 Yang S L, Wu Z H, Yang W, *et al.* Thermal and mechanical properties of chemical crosslinked polylactide (PLA)[J]. *Polymer Testing*, 2008, **27**(8): 957-963.
- 14 Reyes J, Albano C, Claro M, *et al.* Electron spin resonance studies on PS, PP and PS/PP blends under gamma irradiation[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2003, **67**(3-4): 453-457.
- 15 Fel E, Khrouz L, Massardier V, *et al.* Comparative study of gamma-irradiated PP and PE polyolefins part 1: identification and quantification of radicals using electron paramagnetic resonance[J]. *Polymer*, 2015, **77**: 278-288.
- 16 Abdel-Hamid H M. Effect of electron beam irradiation on polypropylene films—dielectric and FT-IR studies[J]. *Solid-State Electronics*, 2005, **49**(7): 1163-1167.
- 17 顾辉, 张志谦, 魏月贞. 聚丙烯粉料表面的紫外光和射线辐照接枝[J]. *高技术通讯*, 1997(11): 11-14.
GU Hui, ZHANG Zhiqian, WEI Yuezheng. Surface grafting of polypropylene powder by UV-irradiation and γ -irradiation[J]. *High Technology Letters*, 1997(11): 11-14.
- 18 苏志忠, 陈朝晖, 王迪珍. 助交联剂 TAC 和 TAIC 对 EPDM 过氧化物硫化的影响[J]. *橡胶工业*, 2000, **47**(10): 594-597.
SU Zhizhong, CHEN Chaohui, WANG Dizhen. Effect of TAC and TAIC on peroxide vulcanization of EPDM[J]. *China Rubber Industry*, 2000, **47**(10): 594-597.
- 19 Han D H, Shin S H, Petrov S. Crosslinking and degradation of polypropylene by electron beam irradiation in the presence of trifunctional monomers[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2004, **69**(3): 239-244. DOI: 10.1016/S0969-806X(03)00458-4.
- 20 孙现峰. 基于 GPC/SEC 分析聚合物在能源化工领域的应用研究[D]. 天津: 天津大学, 2016.
SUN Xianfeng. Research on application of GPC/SEC in polymers analysis in energy chemical industry[D]. Tianjin: Tianjin University, 2016.