

电子束辐照对二聚酸型聚酰胺/非晶型 α -烯烃共聚物 共混体系性能的影响

王 志

(上海长园电子材料有限公司 上海 201802)

摘要 为拓宽非晶型 α -烯烃共聚物在热缩材料行业的应用, 本文通过引入二聚酸型聚酰胺改性非晶型 α -烯烃共聚物, 采用中能电子加速器研究吸收剂量对二聚酸型聚酰胺/非晶型 α -烯烃共聚物共混体系的软化点、凝胶含量、DSC 特性和流变学性能的影响。结果表明: 当二聚酸型聚酰胺的质量占比 $\leq 25\%$ 时, 二聚酸型聚酰胺/非晶型 α -烯烃共聚物共混体系呈现辐射降解特性, 共混体系的软化点、储能模量 G' 和损耗模量 G'' 随温度的变化曲线交点对应的温度 T_j 、特性黏度 $|\eta^*|$ 随吸收剂量增加而降低; 在振荡变温测试过程中, 相位角随吸收剂量的升高而增加, 出现明显的黏弹性转变。当二聚酸型聚酰胺的质量占比 $\geq 50\%$ 时, 共混体系呈现辐射交联特性, 共混体系的黏弹性转变受温度的依赖程度和特性黏度 $|\eta^*|$ 受频率的依赖程度随着吸收剂量升高都减弱。

关键词 非晶型 α -烯烃共聚物, 二聚酸型聚酰胺, 电子束辐照, 性能

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2022-0132

Effect of electron beam irradiation on properties of dimeric acid polyamide/amorphous poly- α -olefin copolymer blends

WANG Zhi

(Shanghai Changyuan Electronic Materials Co., Ltd., Shanghai 201802, China)

ABSTRACT To broaden the application of amorphous poly- α -olefin copolymer in the heat shrinkable material industry, in this study, effects of absorbed dose on the softening point, gel content, DSC properties and rheological properties of dimer acid polyamide/amorphous α -olefin copolymer blends were studied. When the mass ratio of dimer acid polyamide was $\leq 25\%$, dimeric acid polyamide/amorphous α -olefin copolymer blends presented radiation degradation characteristics, the softening point, the corresponding temperature T_j of the intersection of the storage modulus G' and loss modulus G'' with temperature change, and intrinsic viscosity $|\eta^*|$ decreased with absorbed dose increasing; during the oscillating temperature test, the phase angle increased obviously with absorbed dose increasing, which showed viscoelastic transition characteristics. When the mass ratio of dimer acid polyamide was $\geq 50\%$, the blends presented radiation crosslinking characteristics, the dependence of viscoelastic transition on temperature and the dependence of intrinsic viscosity on frequency were reduced with absorbed dose increasing.

KEYWORDS Amorphous poly- α -olefin copolymer, Dimeric acid polyamide, Electron beam irradiation, Property

CLC TL13

第一作者: 王志, 男, 1975 年 4 月出生, 2005 年于华东师范大学获硕士学位, 研究方向为低烟无卤材料辐射改性及热熔胶材料改性加工, E-mail: wsir95@163.com

收稿日期: 初稿 2022-12-08; 修回 2023-01-19

First author: WANG Zhi (male) was born in April 1975, and obtained his master's degree from East China Normal University in 2005, majoring in low smoke halogen free polymer and modified hot melt adhesive, E-mail: wsir95@163.com

Received 08 December 2022; accepted 19 January 2023

非晶型 α -烯烃共聚物 (APAO) 为乙烯、丙烯、1-丁烯等单体自由基无规共聚制得, 其无规程度高、分子量较低, 具有优异的抗氧化、抗紫外光性能、防水性能、与有机界面优异的相容性等特点, 广泛应用于热熔胶、压敏胶、沥青改性等领域^[1-2]。由于 APAO 共聚物中含有丙烯链段, 耐辐射性能较差, 限制其在热缩材料行业的应用。目前针对 APAO 共聚物耐辐射性能的研究鲜有报道。二聚酸型聚酰胺是由二聚酸和二元胺或多元胺缩聚而成, 由于具有优异的耐化学性能、高低温性能和与金属基材的黏接性能等, 应用广泛^[3-4]; 由于其具有加热快速熔化, 降温快速固化的特点, 被广泛应用于热缩材料行业, 特别是作为双壁热缩套管的内胶层材料, 起到快速密封的功效^[5-6]。针对电子束辐射对二聚酸型聚酰胺结构及性能的影响, 目前已有相应的报道, 在一定吸收剂量范围内, 二聚酸型聚酰胺发生交联, 且交联度随吸收剂量增加而升高显著^[7]。

本文引入二聚酸型聚酰胺改性 APAO 共聚物, 通过研究电子束辐射的吸收剂量对不同质量占比的二聚酸型聚酰胺/非晶型 α -烯烃共聚物共混体系的软化点、凝胶含量、流变学等性能的影响, 探究 APAO 的电子束辐照特性和吸收剂量对不同质量占比的二聚酸型聚酰胺/非晶型 α -烯烃共聚物共混体系性能影响的变化规律, 为 APAO 在热缩材料行业的应用提供一定的理论基础, 拓宽其在热缩材料行业的应用。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

非晶型 α -烯烃共聚物 (以下简称 APAO): 乙烯-丙烯共聚物, 软化点 (115.0±5.0) °C, 数均分子量 \overline{M}_n 为 (6 800±200) g/mol, 德国赢创工业集团 (Evonik Operations GmbH Coating & Adhesive Resins 45764 Marl, Germany); 二聚酸型聚酰胺 (以下简称 DAPA): 软化点 (125.0±5.0) °C, 数均分子量 \overline{M}_n 为 (125 000±1 000) g/mol, 意大利汉高工厂 (Henkel Italia Operations S.r.l.); 二甲苯, 分析纯, 上海宽任化工有限公司; 乙醇, 分析纯, 济南荣广化工有限公司。

1.2 样品的制备

将总质量为 150 g 的 APAO 和 DAPA 按照不同

质量比 (样品 1# DAPA/APAO 的质量比为 0, 样品 2# DAPA/APAO 的质量比为 25%, 样品 3# DAPA/APAO 的质量比为 50%, 样品 4# DAPA/APAO 的质量比为 75%) 加入到 250 mL 的烧杯中, 在 160~200 °C 的油浴锅中搅拌 15~30 min, 制得 DAPA/APAO 共混样品。

趁热将制备的 DAPA/APAO 共混样品倒入一定尺寸的平行金属模具中, 模具厚度为 (1.0±0.1) mm, 将装有 DAPA/APAO 共混样品的平行金属模具放入平板硫化机上压片, 压片温度设置为 (130±10) °C, 压力为 (0.5±0.1) MPa, 制备的片状样品裁切成尺寸为 100 mm×100 mm, 待用。

1.3 结构表征及性能测试

1.3.1 辐射处理

将样片平铺在平板滑动小车上进行循环辐照处理, 辐照参数: 能量 2.5 MeV, 束流强度 32 mA, 氛围为空气, 吸收剂量计算方法见式 (1)^[8]。电子加速器为无锡爱邦辐射技术有限公司生产的高频高压 AB3.0-30 型设备。

$$D = \frac{n \times a \times I}{v} \quad (1)$$

式中: D 为吸收剂量, kGy; n 为辐照遍数; I 为束流强度, mA; v 为滑动小车的移动速度, m/min; a 为常数, 经 B3 薄膜剂量计标定取值为 24.1。

1.3.2 差示扫描量热测定

N_2 氛围下, 升温速率为 10.0 °C/min, 温度范围为常温至 200 °C, 仪器为美国 TA 公司生产的 Q20 型差示扫描量热仪。

1.3.3 软化点测试

按照 GB/T 15332—1994 (环球法) 标准进行软化点的测定^[9], 使用仪器为上海欣高仪器有限公司生产的 HSY-1533H 型软化点测试仪。

1.3.5 凝胶含量测定

按照 GB/T 18474—2001 标准进行凝胶含量的测试及计算^[10], 测试样品的重量为 (0.75±0.25) g。

1.3.4 流变学性能分析

振荡变温扫描: 温度扫描范围 (60~180) °C, 频率 1.0 Hz, 应变 1%; 振荡频率扫描: 频率扫描范围 (0.01~100) Hz, 应变 1%, 温度 140 °C。设备为德国 HAAKE (哈克) 公司生产的 RheoStress1 型流变仪。

2 结果与讨论

本文 APAO 选用乙烯-丙烯共聚物，为无规共聚物。在空气氛围下，吸收剂量在一定范围内，聚乙烯高分子链以交联为主，为辐射交联型聚合物^[11]；聚丙烯高分子链以降解为主，为辐射降解型聚合物^[12]。APAO 经辐照处理，丙烯链段发生一定程度的断链降解，乙烯链段产生交联结构，可能的分子结构变化示意图见图 1 (a)。DAPA 为

辐射交联型聚合物^[7]，将 DAPA 与 APAO 进行共混改性，经电子束辐照处理后，DAPA 分子结构由线形结构转变为三维网状结构，将部分断链降解的 APAO 分子链“包覆”，辐照前后可能的分子结构变化示意图见图 1 (b)，吸收剂量对不同质量比的 DAPA/APAO 共混体系的性能必定有影响。本文通过研究不同吸收剂量对不同质量比的 DAPA/APAO 共混体系的软化点、凝胶含量、DSC 及流变学性能分析表征，探究其变化规律。

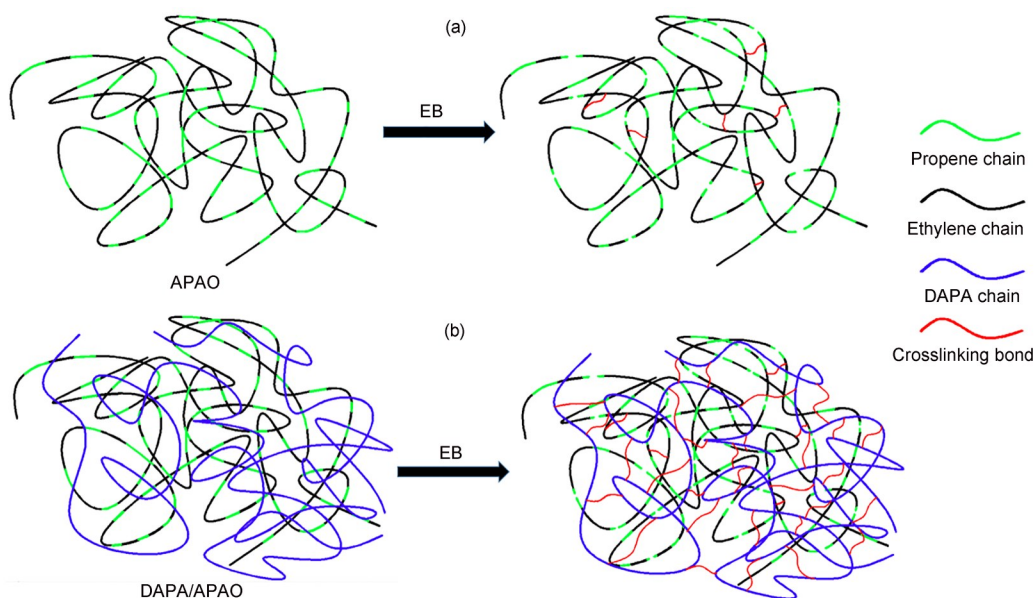


图1 辐照前后分子结构变化示意图:(a) APAO;(b) DAPA/APAO 共混体系(彩色见网络版)

Fig.1 Schematic diagram of molecular structure changes before and after irradiation:
(a) APAO; (b) DAPA/APAO blends (color online)

2.1 软化点及凝胶含量分析

由表 1 和图 2 可知，APAO 的软化点随吸收剂量增加而下降（见表 1 样品 1#），同时凝胶含量随吸收剂量的增加变化不明显（见图 2 样品 1#）。

表1 不同样品对应不同吸收剂量的软化点 (°C)
Table1 Softening point of various samples with different absorbed doses

样品 Sample	吸收剂量 / kGy Absorbed dose			
	0	100	200	300
1#	113.3	110.6	107.5	102.3
2#	119.9	117.5	113.4	110.5
3#	122.6	131.9	141.6	超出测试范围 Out of test range
4#	124.8	150.3	超出测试范围 Out of test range	超出测试范围 Out of test range

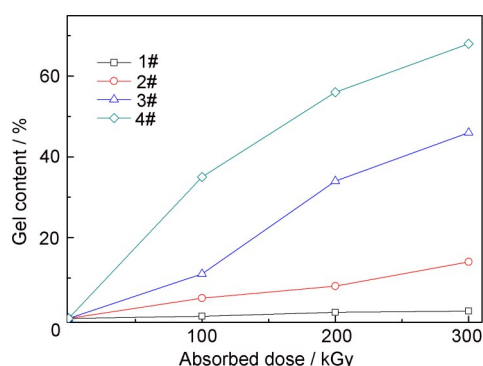


图2 不同吸收剂量的DAPA/APAO 共混体系的凝胶含量
Fig.2 Gel contents of DAPA/APAO blends with different absorbed doses

由于 APAO 高分子链中，丙烯链段发生断链降解，导致 APAO 的高分子链变短，软化点降低，无明显凝胶形成^[13]。在 DAPA/APAO 共混体系中，在相同的吸收剂量下，随着 DAPA 质量占比的增加，软化点和凝胶含量升高明显；当 DAPA 的质量占

比为25%时，DAPA/APAO共混体系的软化点随吸收剂量的增加而降低，凝胶含量则有一定的升高。当DAPA的质量占比 $\geq 50\%$ 时，随吸收剂量的增加，DAPA/APAO共混体系的软化点和凝胶含量升高显著。由于DAPA为辐射交联型聚合物，经辐射处理，在DAPA/APAO共混体系中形成三维网状结构，起到骨架支撑的作用。在软化点测试过程中，在达到相同的温度下，金属小球下落克服重力受到的支撑力随着吸收剂量及DAPA的质量占比增加而升高，使软化点向高温移动。同时DAPA/APAO共混体系随吸收剂量及DAPA的质量占比的增加，体系交联密度增大，导致凝胶含量显著升高。

2.2 DSC分析

由图3可知，APAO的DSC谱图出现3个峰，峰值对应的温度分别在105.4 $^{\circ}\text{C}$ 、127.8 $^{\circ}\text{C}$ 、168.2 $^{\circ}\text{C}$ ，其中，105.4 $^{\circ}\text{C}$ 对应的峰为乙烯均聚链段形成的结晶产生的熔融峰，127.8 $^{\circ}\text{C}$ 对应的峰为乙烯和丙烯共聚链段形成的结晶产生的熔融峰，而168.2 $^{\circ}\text{C}$ 对应的峰为部分丙烯均聚链段形成的结晶产生的熔融峰。DAPA的DSC谱图出现2个峰，峰值对应的温度分别在102.2 $^{\circ}\text{C}$ 和142.6 $^{\circ}\text{C}$ ，其中，102.2 $^{\circ}\text{C}$ 对应的峰为DAPA分子链段的结晶熔融峰，142.6 $^{\circ}\text{C}$ 对应的峰为规整度较高的晶体和由低温下形成的晶体熔化后再结晶形成的晶体产生的熔融峰^[14]。

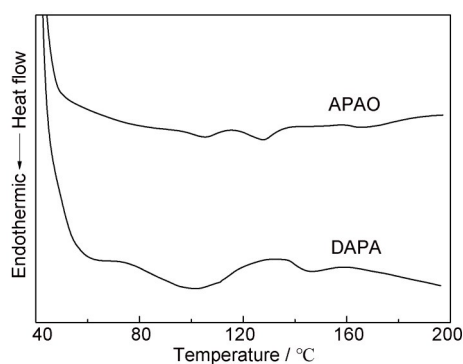


图3 DAPA和APAO的DSC谱图
Fig.3 DSC spectra of DAPA and APAO

由图4(a)曲线可知，APAO的DSC曲线峰值随吸收剂量的增加而下降，同时高温区168.2 $^{\circ}\text{C}$ 的峰不明显，当吸收剂量为100 kGy时，有2个明显的DSC峰值，对应温度分别为102.5 $^{\circ}\text{C}$ 和123.6 $^{\circ}\text{C}$ ；当吸收剂量为300 kGy时，DSC峰值对应温度分别为96.4 $^{\circ}\text{C}$ 和117.4 $^{\circ}\text{C}$ ，峰值对应的温度下降明显。

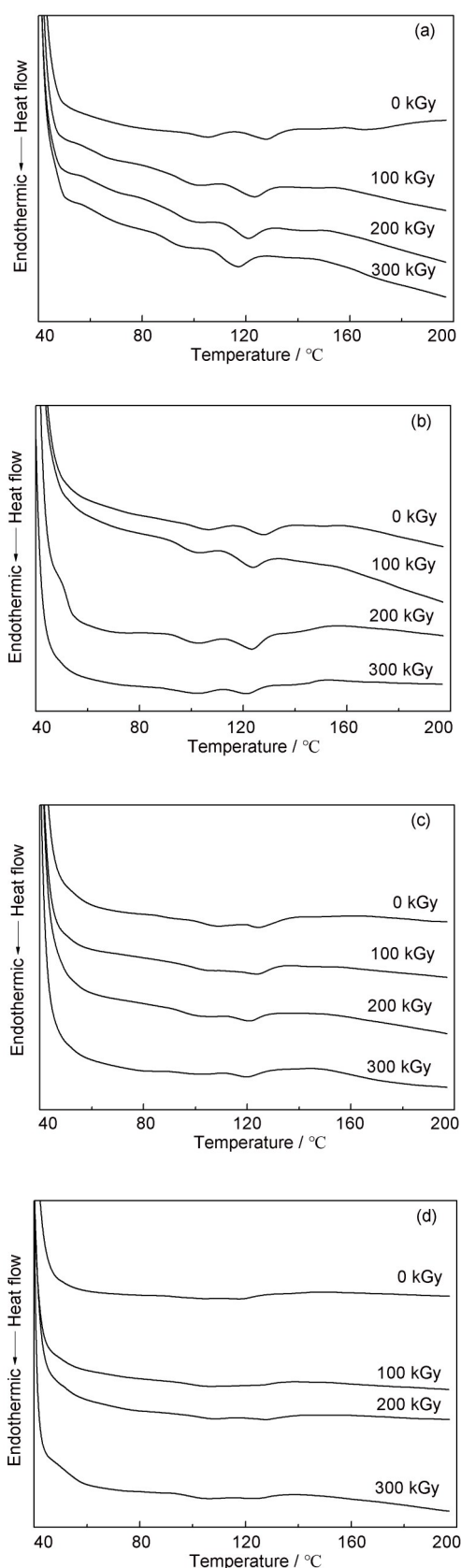


图4 DAPA/APAO共混体系的DSC谱图：(a)样品1#；(b)样品2#；(c)样品3#；(d)样品4#
Fig.4 DSC spectra of DAPA/APAO blends: (a) sample 1#; (b) sample 2#; (c) sample 3#; (d) sample 4#

由于随着吸收剂量的增加, APAO 高分子链中的丙烯链段断链降解越明显, 导致 APAO 高分子链变短, 链段运动更加灵活 (温度在熔点附近), 使 DSC 熔融峰温度向低温区移动^[15]。由图 4 (b)、(c)、(d) 曲线可知, 随着 DAPA/APAO 共混体系中 DAPA 的质量占比增加, DSC 的熔融峰强度减弱且峰值对应温度向低温区移动。由于 DAPA 高分子结构中含有极性基团, 为极性高分子材料^[16], APO 高分子链中无极性基团, 为非极性高分子材料, 两者在高温熔融共混过程中, 在外力剪切作用下, 高分子链被强制缠绕在一起, 自然冷却过程中, 会发生一定的相分离^[17], 共混体系对比两基体的结晶过程会有一些的差异, 具体结晶动力学机理有待进一步研究。由 DSC 谱图分析数据可知, 随着吸收剂量的增加, 不同质量占比的 DAPA/APAO 共混体系 DSC 峰对应的温度都向低温区移动。

2.3 流变学分析

2.3.1 振荡温度扫描分析

在振荡温度扫描测试过程中, 储能模量 G' 和

损耗模量 G'' 随温度升高而下降, 聚合物体系由弹性向黏性转变, 两曲线交点对应的温度为相转变温度^[18], 即为 T_j 。由图 5 可知, 储能模量 G' 和损耗模量 G'' 随温度升高而下降, 共混体系由弹性向黏性转变; 且由表 2 数据 (样品 1#) 可知, T_j 随吸收剂量增加而下降, 当吸收剂量为 0 kGy 时, T_j 为 112.5 °C, 当吸收剂量升高到 300 kGy 时, T_j 降到 102.2 °C, 下降显著。 T_j 可以认为是高分子链段取向作用与克服内摩擦 (即解取向过程) 达到的一种平衡状态对应的温度^[19]。由于随着吸收剂量的增加, APO 分子链段中的丙烯链段发生断链降解, 导致高分子链变短; 当温度接近 T_j 附近时, 高分子链段间的内摩擦力降低, 链段运动更剧烈, 需要达到高分子链段取向作用与克服内摩擦 (即解取向过程) 的平衡状态对应的温度降低, 使 T_j 向低温区移动。

由图 5~6 及表 2 数据可知, 样品 1# 和 2# 对应的 T_j 都随吸收剂量的升高而降低, 而样品 3# 和 4# 对应的 T_j 则随吸收剂量升高而增大, 变化趋势与 §2.1 软化点及凝胶含量结果一致。

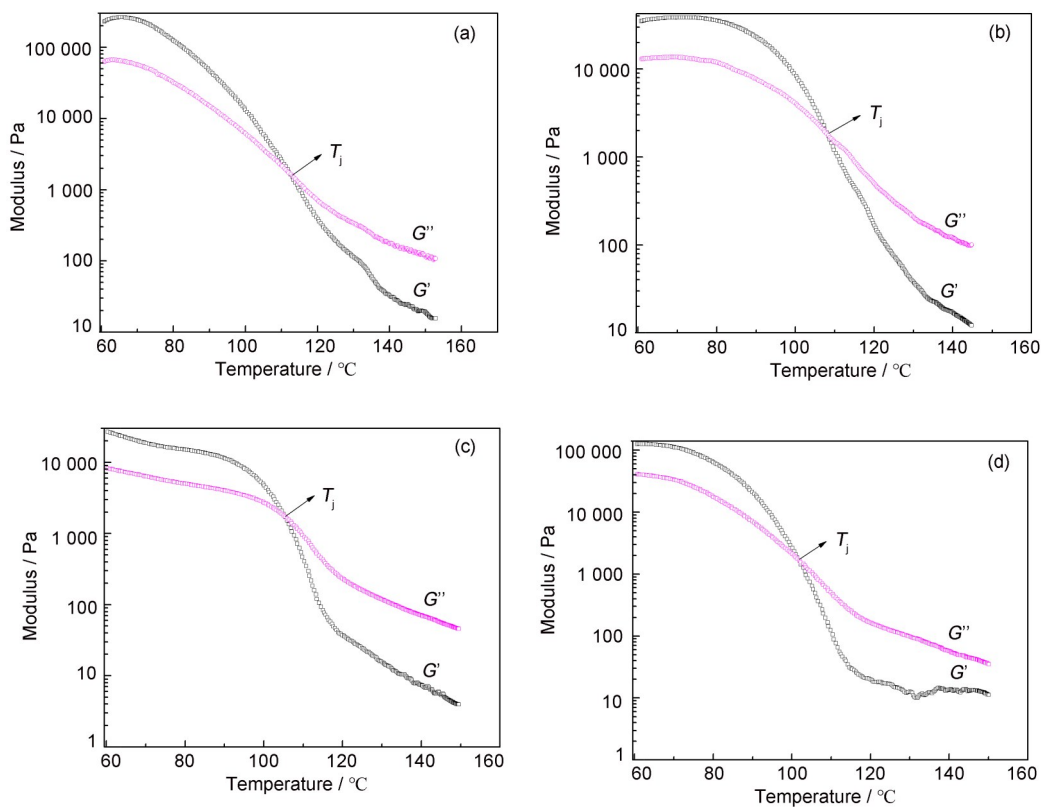


图 5 振荡温度扫描 (样品 1#): (a) 吸收剂量 0 kGy; (b) 吸收剂量 100 kGy; (c) 吸收剂量 200 kGy; (d) 吸收剂量 300 kGy

Fig.5 Oscillating temperature scanning (sample 1#): (a) absorbed dose 0 kGy; (b) absorbed dose 100 kGy; (c) absorbed dose 200 kGy; (d) absorbed dose 300 kGy

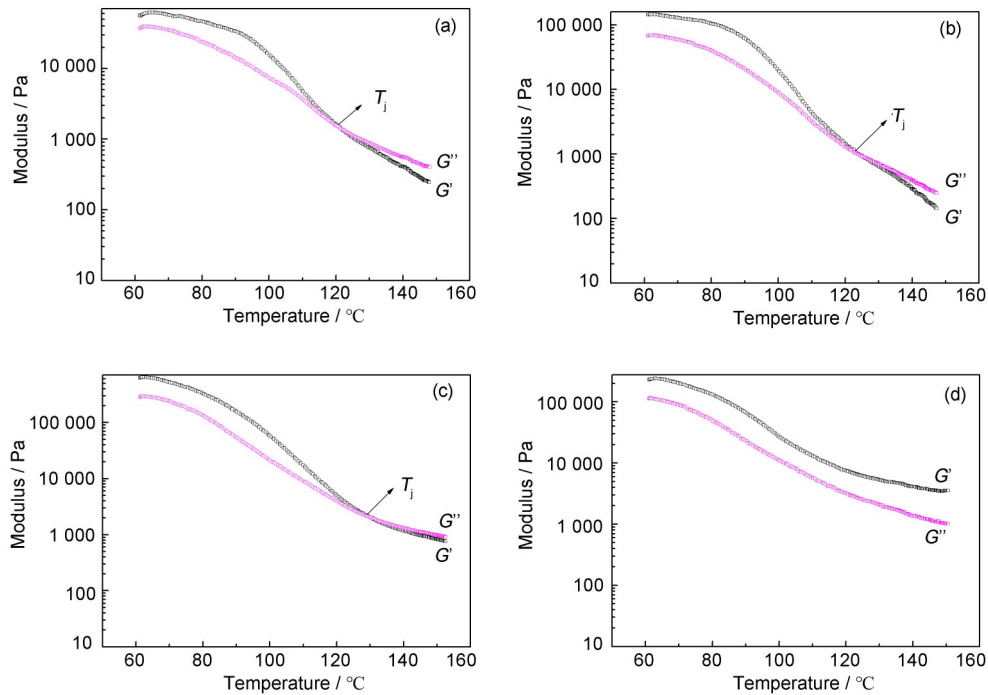


图6 振荡温度扫描(样品3#):(a)吸收剂量0 kGy;(b)吸收剂量100 kGy;(c)吸收剂量200 kGy;(d)吸收剂量300 kGy
 Fig.6 Oscillating temperature scanning (sample 3#): (a) absorbed dose 0 kGy; (b) absorbed dose 100 kGy; (c) absorbed dose 200 kGy; (d): absorbed dose 300 kGy

表2 不同吸收剂量的样品对应 T_j
 Table 2 T_j data of various samples with different absorbed doses

样品	吸收剂量 / kGy Absorbed dose			
Sample	0	100	200	300
1#	112.5	107.4	104.6	102.2
2#	119.6	117.2	109.8	106.5
3#	121.7	124.8	133.2	无交点 No crossover point
4#	126.9	149.3	无交点	无交点 No crossover point

在DAPA/APAO共混体系中，由于随着吸收剂量增加，APAO中的丙烯链段发生断链降解，当DAPA的质量占比在25%以内，共混体系对应的 T_j 随吸收剂量增加而降低，DAPA/APAO共混体系整体以降解特性为主；当DAPA的质量占比 $\geq 50\%$ 时，体系对应的 T_j 随吸收剂量增加而升高，如样品3#（DAPA质量占比为50%）吸收剂量为0 kGy时， T_j 为121.7 $^{\circ}\text{C}$ ，当吸收剂量为200 kGy时， T_j 升高到133.2 $^{\circ}\text{C}$ ；由于DAPA为辐照交联型聚合物，随其质量占比增加，共混体系的交联密度增大，分子结构由线性结构转变成三维网状结构，将断

链降解的APAO高分子链“包覆”在三维网状结构中（图1（b）），使共混体系整体显现辐射交联特性，当温度接近 T_j 附近时，高分子链段间的内摩擦力增加，需要达到高分子链段取向作用与克服内摩擦（即解取向过程）的平衡状态对应的温度升高，使 T_j 向高温区移动。

由图7可知，不同质量占比的DAPA/APAO共混体系特性黏度随温度升高而下降，随着DAPA在DAPA/APAO共混体系中的质量占比增加，共混体系的特性黏度随吸收剂量增加先下降后升高。DAPA的质量占比 $\leq 25\%$ 时（图7（a）和（b）），共混体系特性黏度随吸收剂量增加而下降；当DAPA的质量占比 $\geq 50\%$ 时（图7（c）和（d）），共混体系特性黏度变化则反之。由于DAPA的质量占比 $\leq 25\%$ 时，DAPA/APAO共混体系呈现辐照降解特性，APAO高分子链断链降解使分子链变短；在相同温度下，链段间运动过程受到的摩擦阻力降低，使特性黏度下降。在一定吸收剂量范围内，DAPA呈现辐射交联特性，随着DAPA的质量占比增加，共混体系辐射交联特性越明显，DAPA的质量占比 $\geq 50\%$ 时（图7（c）和（d）），共混体系的交联度随吸收剂量增加而升高，链段间运动过程受到的摩擦阻力增大，导致特性黏度显著升高。

由图8可知,样品1#和2#的相位角随温度增加升高显著,当温度大于95℃,相位角随吸收剂量增加而明显升高,且在相同温度下,吸收剂量越高,相位角越大;随着温度的升高,不同吸收剂量样品的相位角都能高于45°,表明样品都发生了弹性状态向黏性状态的转变^[20]。

样品3#和4#的相位角随温度增加升高减缓;当吸收剂量≤200 kGy时,样品3#的相位角随温度升高都能高于45°,发生弹性状态向黏性状态的转变;吸收剂量为300 kGy时,随着温度的升高,相位角都小于45°,只呈现弹性状态;吸收剂量<200 kGy时,样品4#随温度升高发生弹性向黏性转变,而吸收剂量为200 kGy和300 kGy对应的样品只呈现弹性状态。由于APAO为辐射降解型聚合物,随着吸收剂量增加,分子链发生断链降解越明显,在相同温度下,链段运动越剧烈,链段取向运动过程中克服内摩擦力的作用越小,使弹性状态向黏性状态转变,即相位角升高。随着DAPA质量占比增加,DAPA/APAO共混体系逐渐由辐射降解型转变为辐射交联型,随着吸收剂量升高,DAPA由线性结构逐渐转变为三维网状结构将断链降解的APAO高分子链“包覆”(图1(b)),使共混体系随温度变化由黏弹性转变为只呈现弹性,

即DAPA/APAO共混体系的黏弹性转变受温度的依赖程度下降,测试结果与§2.1软化点及凝胶含量结果一致。

2.3.2 振荡频率扫描分析

均相体系中,根据Cox-Merz法则,在低频区模量与频率 ω 存在如下关系: $G' \propto \omega^2$ 、 $G'' \propto \omega$,也被称为“末端效应”^[21]。由图9可知,样品1#和2#的储能模量 G' 随频率的增加而升高显著,同时在相同频率下, G' 随吸收剂量的增加而降低。说明样品1#和2#随着吸收剂量的增加,高分子链发生断链降解,链段运动阻力降低,储能模量 G' 下降,使体系 G' 对频率依赖性增强,即“末端效应”越明显。样品3#和4#的储能模量 G' 随吸收剂量的增加而升高,同时在相同频率下, G' 随吸收剂量的增加而升高,但体系 G' 对频率依赖性下降明显。说明样品3#和4#随吸收剂量的增加,共混体系高分子链间发生交联,分子结构由线性转变为三维网状结构,链段运动阻力增大;在相同频率下, G' 随吸收剂量增加而升高,同时在低频区, G' 对频率的依赖性下降明显,呈现典型的“类固态响应”^[22],说明共混体系的三维网状结构限制了分子链的松弛,分析结果与§2.3.1振荡温度扫描分析结果一致。

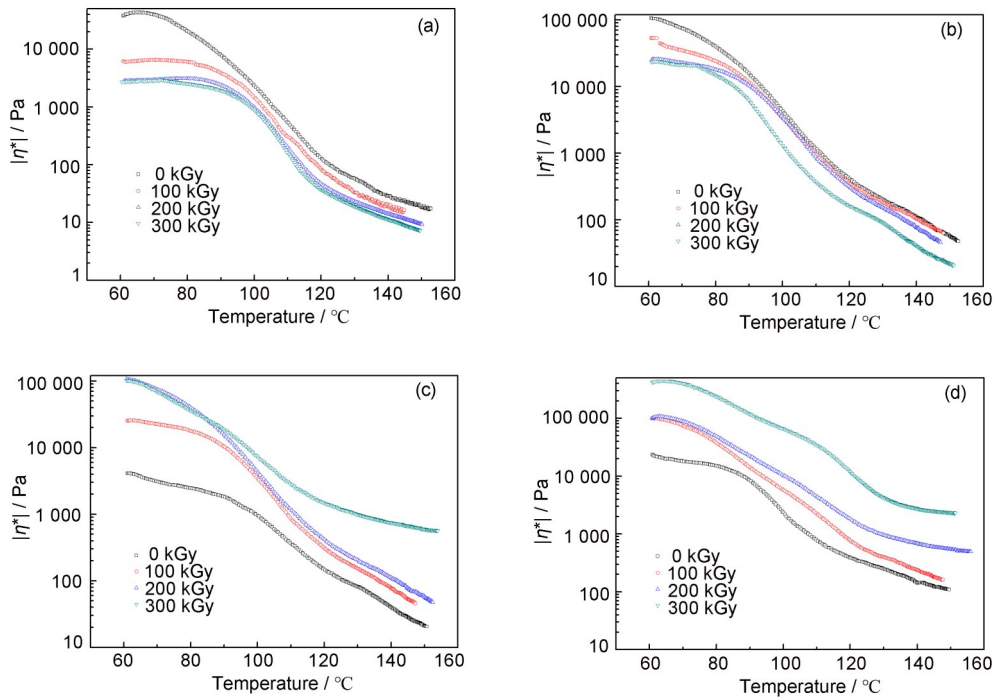


图7 特性黏度随温度变化:(a)样品1#;(b)样品2#;(c)样品3#;(d)样品4#
Fig.7 Intrinsic viscosity with the change of temperature: (a)sample 1#; (b) sample 2#; (c) sample 3#; (d) sample 4#

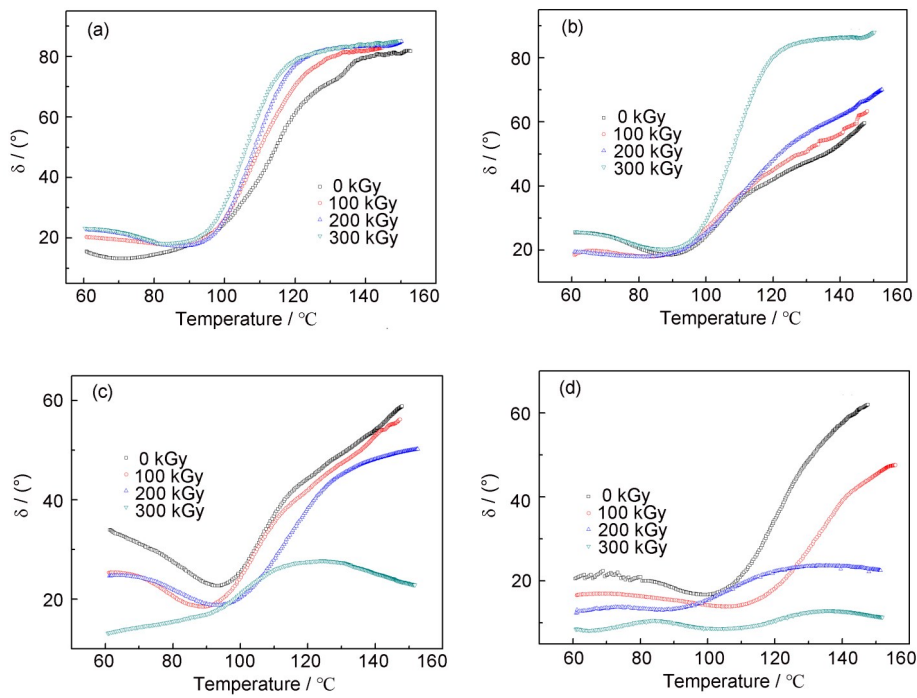


图8 相位角随温度变化: (a) 样品1#; (b) 样品2#; (c) 样品3#; (d) 样品4#
 Fig.8 Phase angle with the change of temperature: (a) sample 1#; (b) sample 2#; (c) sample 3#; (d) sample 4#

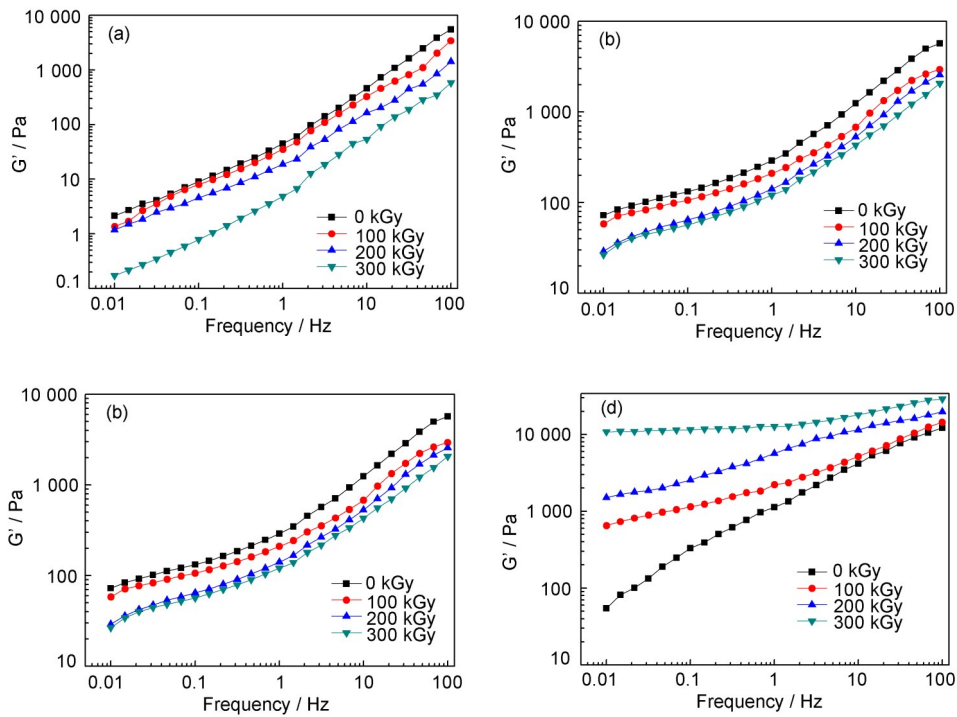


图9 储能模量随频率变化: (a) 样品1#; (b) 样品2#; (c) 样品3#; (d) 样品4#
 Fig.9 Storage modulus with the change of frequency: (a) sample 1#; (b) sample 2#; (c) sample 3#; (d) sample 4#

由图10可知, 特性黏度 $|\eta^*|$ 随频率的升高而下降, 出现明显的“剪切变稀”现象^[23]。样品1#和2#的特性黏度 $|\eta^*|$ 随吸收剂量增加而下降, 且样品

1#下降更显著。说明在样品1#和2#体系中, 分子链发生断链降解, 且分子链断链降解程度随着吸收剂量升高越明显; 在相同频率下, 高分子链间

的摩擦阻力减低,使特性黏度 $|\eta^*|$ 下降。随着吸收剂量增加,样品2#中添加少量的DAPA的分子链发生明显的交联,即形成三维网状结构,APAO部分断链降解的高分子链被DAPA高分子链包覆,高分子链间的摩擦阻力较样品1#更大,特性黏度 $|\eta^*|$ 随吸收剂量增加而下降减缓,但共混体系整体呈现辐照降解特性。样品3#和4#的特性黏度 $|\eta^*|$ 随吸

收剂量增加而升高,且样品4#的特性黏度 $|\eta^*|$ 随吸收剂量的变化更明显。由于在DAPA/APAO体系中,随着DAPA的质量占比增加,共混体系的交联度随吸收剂量的增加而升高,链段运动受阻,分子链间的摩擦阻力增大,共混体系的特性黏度 $|\eta^*|$ 受频率的依赖程度减弱,分析结果与§2.1软化点及凝胶含量结果一致。

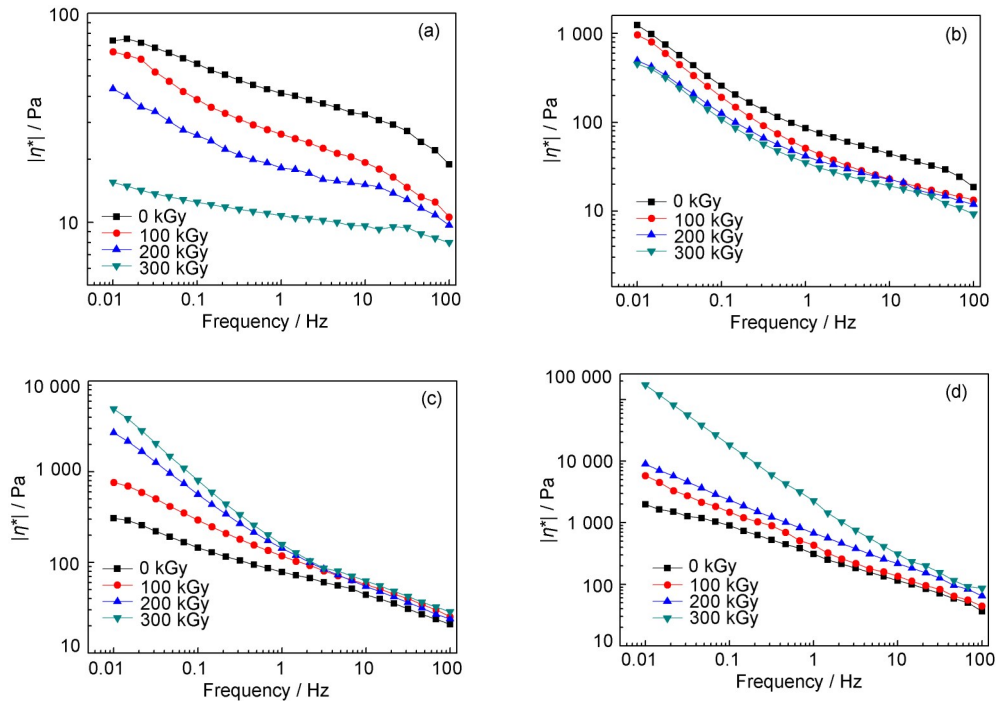


图10 特性黏度随频率变化: (a) 样品1#; (b) 样品2#; (c) 样品3#; (d) 样品4#
 Fig.10 Intrinsic viscosity with the change of frequency: (a) sample 1#;(b) sample 2#;(c)sample 3#;(d) sample 4#

3 结论

吸收剂量对不同质量占比的二聚酸型聚酰胺/非晶型 α -烯烃共聚物共混体系的性能影响显著。当二聚酸型聚酰胺的质量占比 $\leq 25\%$ 时,二聚酸型聚酰胺/非晶型 α -烯烃共聚物共混体系呈现辐射降解特性,共混体系的软化点、 T_j 、特性黏度 $|\eta^*|$ 随着吸收剂量增加而降低;在振荡变温测试过程中,相位角随吸收剂量的升高而增加,出现明显的黏弹性转变特性;当二聚酸型聚酰胺的质量占比 $\geq 50\%$ 时,二聚酸型聚酰胺/非晶型 α -烯烃共聚物共混体系呈现辐射交联特性,随着吸收剂量升高,共混体系的黏弹性转变受温度的依赖程度下降,同时特性黏度 $|\eta^*|$ 受频率的依赖程度减弱;如当二聚酸型聚酰胺的质量占比为75%时,随着吸收剂量的增加,在测试范围内,共混体系随温度变化

只呈现弹性特性。随着吸收剂量的升高,不同质量占比的共混体系对应的DSC熔融峰都向低温区移动。

研究表明,APAO共聚物经电子束辐照呈现辐照降解特性,软化点、流变学中的特性黏度、 T_j 等性能随吸收剂量升高下降显著,影响其在热缩材料行业的应用。由于DAPA呈现辐照交联特性,特别是作为热熔胶应用于双壁热缩套管的内胶层材料起防水密封作用,但是由于其对电子束辐照敏感度高,其材料的软化点、黏度等性能随吸收剂量增加急剧升高,严重影响防水密封性能,通过引入DAPA改性APAO,制备的共混体系既能改善APAO的降解特性,又能降低DAPA对电子束辐照的敏感性,作为热熔胶应用于双壁热缩套管的内胶层潜力巨大,拓宽APAO在热缩材料行业的应用。

作者贡献声明 王志负责设计实验、完成实验、数据采集及分析、论文撰写及校对修改，作者阅读并同意最终的文本。

参考文献

- 1 Pei X G, Fan W Y. Effects of amorphous poly alpha olefin (APAO) and polyphosphoric acid (PPA) on the rheological properties, compatibility and stability of asphalt binder[J]. *Materials* (Basel, Switzerland), 2021, **14** (9): 2458. DOI: 10.3390/ma14092458.
- 2 Fatemi S, Saadatjoo S A, Babagoli R, *et al.* Rheological evaluation of asphalt binder modified by amorphous poly alpha olefin (APAO) [J]. *Construction and Building Materials*, 2022, **314**: 125371. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.125371.
- 3 Gnanasekaran D, Thomas P. Enhanced dielectric and thermal performance of bio-polyamide polyhedral oligomeric SilseSquioxane (PA-POSS) nanocomposites [J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2021, **28**(2): 398-405. DOI: 10.1109/TDEI.2020.009178.
- 4 Ohtsuka K, Kimura H, Matsumoto A, *et al.* Preparation and properties of cured diallyl phthalate resin modified with dimeric acid polyamide derivatives[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, **126**(S2): E218-E224. DOI: 10.1002/app.36749.
- 5 Yamasaki S, Fujita T, Nishikawa S, *et al.* Dual wall heat-shrinkable tubing with hot-melt inner layer[J]. *SEI Technical Review*, 2018(86): 85-90.
- 6 Richards J A, Dieck R L. Radiation cross-linking of polyamides: US4444816[P]. 1984-04-24.
- 7 饶小波. 吸收剂量对二聚酸型聚酰胺结构及性能的影响[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2022, **40**(2): 020204. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2021-0204.
RAO Xiaobo. Effect of absorbed dose on structure and properties of dimeric acid polyamide[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2022, **40** (2): 020204. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2021-0204.
- 8 高俊娜, 赵康, 崔国士, 等. 超高分子量聚乙烯微孔膜在不同温度下辐射交联及其性能[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2021, **39**(3): 030203. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2021.rj.39.030203.
GAO Junna, ZHAO Kang, CUI Guoshi, *et al.* Radiation crosslinking and performance of ultra-high molecular weight polyethylene microporous membrane under different temperatures[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2021, **39**(3): 030203. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2021.rj.39.030203.
- 9 全国胶粘剂标准化技术委员会. 热熔胶粘剂软化点的测定环球法: GB/T 15332—1994[S]. 北京: 中国标准出版社, 1994.
National Adhesive Standardization Technical Committee. Determination of the softening point of hot-melt adh: GB/T 15332—1994[S]. Beijing: China Standard Press, 1994.
- 10 国家质量监督检验检疫总局. 交联聚乙烯(PE-X)管材与管件 交联度的试验方法: GB/T 18474—2001[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine. Pipes and fittings made of crosslinked polyethylene(PE-X) --Estimation of the degree of crosslinking by determination of the gel content: GB/T 18474—2001[S]. Beijing: China Standard Press, 2002.
- 11 Akhavan A, Khoylou F, Sheikh N, *et al.* Effect of electron beam irradiation on the thermal, mechanical and aging behaviors of polyethylene/carbon black nanocomposite[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2021, **187**: 109582. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2021.109582.
- 12 Wang H T, Jiang H Q, Shen R F, *et al.* Electron-beam radiation effects on the structure and properties of polypropylene at low dose rates[J]. *Nuclear Science and Techniques*, 2018, **29**(6): 87. DOI: 10.1007/s41365-018-0424-y.
- 13 Wang J, Li J B, Wang X F, *et al.* Synthesis and properties of UV-curable polyester acrylate resins from biodegradable poly(l-lactide) and poly(ϵ -caprolactone)[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2020, **155**: 104695. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104695.
- 14 林巧巧, 蒋佳莉, 徐双喜, 等. 低熔点聚酰胺的结晶和熔融行为[J]. *合成纤维*, 2016, **45**(12): 1-5. DOI: 10.16090/j.cnki.hcxw.2016.12.001.
LIN Qiaoqiao, JIANG Jiali, XU Shuangxi, *et al.* Crystallization and melting behaviors of low melting point polyamide[J]. *Synthetic Fiber in China*, 2016, **45** (12): 1-5. DOI: 10.16090/j.cnki.hcxw.2016.12.001.
- 15 Kremser T, Susoff M, Roth S, *et al.* Degradation studies of a commercial radiation-resistant polypropylene sterilized by gamma and electron beam technology before and after subsequent accelerated aging cycles[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, **137**(10): 48436. DOI: 10.1002/app.48436.

- 16 Drawert M, Griebisch E, Imoehl W. Polyamide melt adhesives: US4150002[P]. 1979-04-17.
- 17 Horst R, Wolf B A. Calculation of the phase separation behavior of sheared polymer blends[J]. *Macromolecules*, 1992, **25**(20): 5291-5296. DOI: 10.1021/ma00046a029.
- 18 Wei C. Experimental investigation on the influence of temperature on the hysteresis behavior of magnetorheological gel by employing a large-amplitude-oscillation-shear test method[J]. *RSC Advances*, 2022, **12** (4): 2416-2424. DOI: 10.1039/d1ra09290a.
- 19 翟元明, 杨伟, 王宇, 等. 分子结构对LLDPE动态流变行为的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2010, **26**(1): 88-91. DOI: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2010.01.025. ZHAI Yuanming, YANG Wei, WANG Yu, *et al.* Effects of molecular structures of LLDPE on the dynamic rheological behaviors[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2010, **26**(1): 88-91. DOI: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2010.01.025.
- 20 Sousa J C, Costa A R M, Lima J C, *et al.* Polycaprolactone (PCL)/alumina and PCL/niobium pentoxide composites: rheology, crystallization, and mechanical properties[J]. *Polymer Composites*, 2020, **41** (4): 1265-1276. DOI: 10.1002/pc.25452.
- 21 Wu Q, Schümmer P. Prediction of the non-linear rheological properties of polymer solutions by means of the Rouse-Zimm model with slippage[J]. *Rheologica Acta*, 1990, **29**(1): 23-30. DOI: 10.1007/BF01331798.
- 22 Lu Y Y, An L J, Wang S Q, *et al.* Molecular mechanisms for conformational and rheological responses of entangled polymer melts to startup shear[J]. *Macromolecules*, 2015, **48**(12): 4164-4173. DOI: 10.1021/ma502236m.
- 23 Huang B, Li X H, Fu C, *et al.* Study rheological behavior of polymer solution in different-medium-injection-tools [J]. *Polymers*, 2019, **11**(2): 319. DOI: 10.3390/polym11020319.