

辐射技术对聚酯改性研究进展

杨莹雪 杜中贺 杨 博 齐 悦 马慧玲 张秀芹*

(北京服装学院, 服装材料研究开发与评价北京市重点实验室,
北京市纺织纳米纤维工程技术研究中心, 北京 100029)

摘 要 辐射技术以其环境友好、操作简单、对基材损害小等优点, 逐渐得到了人们的广泛关注。利用电离辐射诱导聚合物发生交联、降解和接枝的方法已广泛应用于高分子材料的改性研究中。聚酯是一类性能优异、用途广泛的材料, 在材料领域占据重要地位。主要概述了辐射(高能电子束、 γ 射线、紫外光等)对聚丙交酯(PLA)、聚己内酯(PCL)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等聚酯材料物理化学性能的影响, 分析并总结了辐射改性聚合物的原理和方法。

关键词 辐射技术, 聚酯材料, 表面改性, 物理化学性能

Research progress in modification of polyester by radiation technology

Yang Yingxue Du Zhonghe Yang Bo Qi Yue Ma Huiling Zhang Xiuqin

(Beijing Key Laboratory of Clothing Materials R&D and Assessment, Beijing Engineering Research Center of Textile Nanofiber, Beijing Institute of Fashion Technology, Beijing 100029)

Abstract Radiation technology has gradually gained widespread attention due to the advantages of environmental friendliness, simple operation and little damage to polymer substrate. The method of inducing crosslinking, degradation and grafting of polymers by ionizing radiation has been widely used in the modification of polymers. Polyester is a class of materials with excellent properties and wide use, and plays an important role in the field of materials science. The effects of radiation (high-energy electron beam, γ -rays, ultraviolet, etc.) on the physical and chemical properties of polyester materials, including polylactide (PLA), polycaprolactone (PCL), polyethylene terephthalate (PET), etc. were mainly summarized. The principles and methods of polymer modification by radiation were also analyzed.

Key words radiation technology, polyester material, surface modification, physical and chemical properties

近年来,辐射技术以其环境友好、操作简便、对基材损害小和精确度高等优点,逐渐成为高分子材料改性研究中的一种重要手段,得到了人们的广泛关注^[1]。辐射技术是一种纯物理的改性方法,按照辐射粒子能量的高低,可将其分为电离辐射和非电离辐射两大类。电离辐射的能量高,通常在 10eV 以上,足以使物质原子或分子发生电离,并破坏化学键;而非电离辐射的能量低于 10eV,仅能用于激发粒子,使电子处于不稳定的高能运动状态。电离辐射包括能量高于 50eV 的电磁波(如 X 射线和 γ 射线)、高能荷电粒子(如被加速的电子、质子、氦核等)和裂变中子;而非电离辐射主要包括近紫外光、可见光、微波、无线电波等辐射。与非电离辐射相比,电

离辐射的能量更高、范围更广。因此,对于高分子材料的改性主要采用电离辐射的方法^[2-3]。其中,又以高能电子束、X 射线和 γ 射线的辐射最为常见。高能电子束和 X 射线分别是由电子加速器和 X 射线管产生,而 γ 射线来源于放射性核素(^{60}Co 、 ^{137}Cs)的衰变过程。 γ 射线的能量最高、穿透能力最强,但 γ 射线的辐射源强度会逐渐衰减,需要定期更换;X 射线和 γ 射线的功能基本相同,但源强度稳定;电子束辐照加速器的剂量率高、功率大,辐照时间短、处理量大,多用于工业生产中^[3]。在科学研究中,一般根据辐射材料的厚度来选择辐射源。

电离辐射技术可广泛应用于高分子产品的生产和改性中,主要包括电线电缆材料的辐射交联、塑料

基金项目:国家自然科学基金(51673003);北京市长城学者计划(CTT&TCD20180321)

作者简介:杨莹雪(1995-),女,硕士研究生,主要从事功能高分子材料改性研究。

联系人:张秀芹。

膜和发泡材料的辐射交联、高分子产品的辐射消毒、辐射固化涂层、辐射接枝以及橡胶辐射硫化等^[4]。

1 辐射机理

电离辐射与单体和聚合物相互作用时,会发生能量转移,进而影响分子中轨道电子的运动状态,引发单体和聚合物分子电离产生带正电的分子和自由电子,或激发将轨道电子的能量提升到更高的水平。电离或激发后,聚合物分子中的化学键断裂形成离子和自由基^[5]。辐照过程中产生的这些活性粒子,为后续各种反应提供必要条件,这些活性粒子可进一步引发聚合、降解、交联和接枝等反应。

辐射的作用类型包括辐射聚合、辐射交联、辐射降解和辐射接枝等。辐射聚合是指单体经辐照后产生的自由基和离子,可引发单体的自由基聚合或离子聚合,形成大分子聚合物^[6]。若辐照产生的自由基相互反应,两两复合,使聚合物主链线性分子之间通过化学键相连接,分子量随吸收剂量的增加而增加,最终形成三维网状结构,这个过程称为辐射交联。聚合物分子接受到辐射能后,主链发生无规断裂,生成较稳定的自由基,这些自由基容易发生重排或歧化反应,导致主链降解,分子量降低,最终变成小分子量的低聚物,该反应称为辐射降解^[2,7]。辐射接枝是指辐射源直接把能量传输给被辐照的物质,使聚合物基材和接枝单体表面产生自由基,进而使接枝单体在分子水平上与聚合物之间形成共价键,从而将单体接枝到基材表面上,在保持基材本身优势的同时赋予其更多的性能^[5]。辐射聚合、交联和降解都是通过辐射源直接照射聚合物来实现,而辐射接枝需要将聚合物与单体置于同一体系中,通入不反应的 N_2 或惰性气体,在保证二者直接接触的情况下进行辐照,实现接枝。其中,单体可以是气相、液相或溶于某溶剂中。对聚合物而言,辐射诱导的降解和交联是一对竞争性反应,在辐射过程中会同时发生于聚合物分子内部,辐射对聚合物的影响结果主要取决于哪种反应占主导地位。辐照气氛、温度及聚合物分子的结晶水平、化学结构等因素均对辐射结果有影响。温度对聚合物链段运动有着显著的影响,当温度低于聚合物的玻璃化转变温度(T_g)时,聚合物处于玻璃态,链段移动困难,聚合物自由基的重组和交联受到限制,辐照时主要发生降解反应;温度高于 T_g 时,辐照产生的自由基更容易相互反应,最终发生交联^[8-9]。对于半结晶聚合物而言,晶区内分子链结构排列规整,链段运动困难,而

无定形区大分子链较为自由,易于发生自由基的重组,因此在聚合物的无定形区或晶区表面更容易发生辐射交联。聚合物分子结构对辐照结果也有影响。一般而言,聚合物分子主链上存在四级碳原子,即主链碳原子上的两个氢均被取代时,容易发生降解;若结构单元主链碳原子上无取代基或只有一元取代基时,主要发生交联^[10]。另外,不饱和键的存在可以增强辐照效果,增加交联产率。

2 辐射对几类典型聚酯改性的研究进展

聚酯是由多元醇和多元酸缩聚而成的一类高聚物的总称,是一类性能优异、用途广泛的材料。聚酯可分为饱和聚酯和不饱和聚酯两大类,常见的聚酯类材料有聚丙交酯(PLA)、聚己内酯(PCL)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等。聚合物材料的重要性能,如机械性能、热稳定性、耐化学性、熔体流动性、可加工性和表面性能等均可通过辐射处理得到显著改善^[1]。为拓宽聚酯材料的应用范围,需对其进行改性研究。下面分别介绍辐射加工对几类典型聚酯材料的改性研究进展。

2.1 PLA 材料

PLA 又称聚乳酸,是一种生物相容且生物可降解的新型热塑性聚酯^[11-12]。按照旋光性的不同,其均聚物 PLA 可分为 3 种类型:聚左旋乳酸(PLLA)、聚右旋乳酸(PDLA)和聚外消旋乳酸(PDLLA)。其中,PLLA 是具有光学活性的等规立构聚合物,具有很强的结晶性,是最常见的聚乳酸材料^[13]。PLA 强度高、延伸性及回弹性优异、透气性好,且具有良好的可加工性和生物相容性,对环境友好^[14-16]。因此 PLA 制品在工农业生产、服装纺织品及生物医药等领域都有广阔的应用前景^[15,17-19]。但是,PLA 材料也存在许多不足,如韧性差、质硬且脆^[20];分子结构中只有端基存在亲水基团,亲水性较差^[21];PLA 的 T_g 为 $60\sim 70^\circ\text{C}$,熔点为 $170\sim 180^\circ\text{C}$,加热到 140°C 时会发生收缩,耐热性较差^[22-24]。在 PLA 的改性研究中,利用辐射技术对 PLA 材料进行改性,既保留了材料本身的特性,又弥补了其不足之处,还赋予其新的功能。这些优点引起了越来越多研究者的兴趣,极大地促进了 PLA 材料的发展。

Zhang 等^[25]利用高能电子束分别辐照电纺 PLLA 及 PLLA/PDLA 共混纤维,发现由于电子束辐射诱导 PLA 分子链断裂,两种纤维的分子量均减

小、特性黏度大幅降低;相反地,分子链断裂处容易引入亲水基团,纤维材料的亲水性得到改善。此外,与纯 PLLA 纤维相比,PLLA/PDLA 共混纤维中易产生稳定的立构晶结构,破坏其结构时需要更高的能量,因此辐照时共混纤维较难降解。Malinowski 等^[26]探究了电子束辐照对 PLA 及含有交联剂三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)的 PLA 物理化学性质的影响。研究发现室温下电子束辐照本身仅会导致 PLA 降解,只有当交联剂 TAIC 质量含量为 3%,且电子束辐照剂量高达 60kGy 时,PLA 才会交联。交联后的 PLA 具有更加稳定的分子结构,材料的 T_g 和机械性能均得到提高。Bee 等^[27]探究了电子束辐照对 PLA/低密度聚乙烯(LDPE)共混材料的影响,发现辐射诱导的交联能够促进 PLA/LDPE 共混物结构发生重排,从而形成高度有序的结构,提高了结晶度,大幅度地改善了共混材料的机械性能。Huang 等^[28]探究了在电子束辐照过程中,温度对纯 PLA 的影响。结果发现,电子束辐照 PLA 时会同时发生分子链断裂和交联这一对竞争行为,在 T_g 以下,降解行为占主导,PLA 的重均分子量显著降低;在 80℃ 与 170℃ 的辐射温度下,PLA 的重均分子量反而明显提高,并观察到有凝胶产生,说明此时辐射诱导的交联为主要反应。Liu 等^[29]研究了 γ 辐射对含有交联剂 TAIC 的 PLA/聚乙烯醇(EVOH)共混材料微观结构、力学性能及热稳定性的影响。结果发现,在辐射条件下,共混材料 PLA/EVOH/TAIC 界面处形成了新的 PLA-g-TAIC-g-EVOH 网络结构,表明 γ 辐射诱导 PLA、EVOH 材料间形成化学粘连,从而改善了共混物中多相的相容性,进一步改善了 PLA 的热性能和拉伸强度。

2.2 PCL 材料

PCL 又称聚 ϵ -己内酯,是一种可生物降解的聚酯材料,主要是由单体(ϵ -己内酯)开环聚合反应生成^[30]。PCL 具有良好的生物相容性,可用作生物体内长期植入物、缝合线、靶向药物传送和药物缓释材料等^[31]。

尽管 PCL 性能的优异性很突出,但也存在一些缺点。PCL 的降解速率慢、细胞粘附性低。为了更好地运用于生物医学领域,PCL 的生物相容性还需进一步提高。Cheng 等^[32]利用紫外线辐射技术将丙烯酸(AAc)与胶原蛋白固定在 PCL 材料表面,以获得更好的亲水性和生物相容性。Campos 等^[33]探究了短波紫外光(UVC)辐射对剑麻纤维增强热塑性淀粉(TPS)/PCL 生物复合材料的影响。研究发

现,PCL 与淀粉的混合可以提高其生物降解性。并且接受辐照后,TPS/PCL 共混材料的结晶度降低,此结果可归因于辐射诱导降解,导致 PCL 晶相内发生了断链反应,两相材料间发生相分离。Abdel-Rehim 等^[34]在多官能单体(PFM)存在下,利用电子束辐照实现 PCL 的交联。研究发现,辐照剂量为 40kGy 时凝胶含量达到最大值。辐射诱导产生的交联结构使 PCL 具有更高的耐热性和机械性能,同时其生物降解能力降低,降解速率减小。

此外,PCL 的熔点只有 60℃, T_g 在 -60℃ 左右,且其机械性能较差,亟待改善其热性能和机械性能。Huang 等^[35]通过研究发现辐照温度对 PCL 材料的交联与降解行为有很大影响,在 170℃ 的辐照温度下,电子束辐照 PCL 材料能得到最大的交联度(凝胶含量 56%),辐射诱导形成的交联网状结构增加了 PCL 分子量和熔融强度。Khan 等^[36]探究了 γ 射线对 PCL 以及 PCL/CNTs 复合材料机械性能的影响。研究发现,辐射诱导 PCL 材料发生交联,从而使材料的抗拉强度、拉伸模量以及断裂伸长率均显著增强。另外, γ 射线辐射对 PCL/CNTs 复合材料的增强效果没有对纯 PCL 明显,这可能是因为碳纳米管的存在部分阻碍了 PCL 的交联过程。类似地,Ibrahim 等^[37]研究了电子束辐照对 PCL/油棕桐空果束纤维(OPEFB)纤维增强复合材料力学性能的影响,对比材料抗拉强度与拉伸模量的变化,发现了与前述研究相似的规律,即高能电子束辐射对 PCL 基纤维增强复合材料的力学性能有增强作用。

2.3 PET 材料

PET 纤维简称聚酯纤维,俗称涤纶,是纺织工业中最常见的纤维之一,已广泛应用于服装、床上用品、地毯、窗帘、室内外装饰及各种特殊材料等领域^[38]。然而,PET 纤维目前仍存在一些缺点,一定程度上限制了 PET 纤维材料在各领域中的应用。利用辐射加工法对 PET 纤维改性的研究已有部分报道。

PET 属于热敏感高分子材料,其极限氧指数(LOI)只有 20%~22%,极易燃烧,在燃烧过程中,PET 织物还会产生熔滴,烫伤人体皮肤。这些安全隐患问题极大地限制了 PET 纤维在婴幼儿服装、军服和防护服等方面的应用。因此,降低 PET 织物的燃烧危险性并降低熔滴对人类的危害成为研究的重点^[39]。陈旭等^[40]采用两步辐射接枝法,利用⁶⁰Co 源 γ 射线依次在 PET 纤维表面接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯/二乙烯基苯和乙烯基磷酸二甲酯(GMA/

DVB/DMVP),辐照引入的交联网状结构及具有促进成炭作用的含磷单体 DMVP,均有助于改善 PET 的抗熔滴及阻燃性能。

PET 分子中缺少极性亲水基团,亲水性较差,关于改善其亲水性的研究也有很多报道。Kordoghli 等^[41]利用紫外光在无溶剂反应体系中进行辐射接枝,以波长约为 254nm 的 UVC 作为光源辐照 PET 织物和气态 SO_3 ,将极性基团 $-\text{SO}_3\text{H}$ 接枝到 PET 织物的表面上,增加了织物表面的极性。水接触角的测定发现辐照接枝后织物表面的水接触角减小了 75° (辐照前后的水接触角分别为 91° 和 16°),证明 PET 织物的亲水性得到显著改善。

Zohdy 等^[42]将明矾和 ZnO 涂覆在 PET 和棉/PET 织物上,再使用 γ 射线进行表面固化。结果发现, γ 射线的辐照使织物与明矾和 ZnO 涂层以化学键的形式连接在一起,形成更加稳定的结构。另外,明矾对 PET 织物的亲水性有显著地促进作用,同时 ZnO 可作为无机紫外吸收剂提高织物的紫外线防护系数(UFP),赋予 PET 及其混纺织物紫外线防护功能。Raslan 等^[43]应用介质阻挡放电(DBD)空气等离子体分别将 Al_2O_3 、纳米 TiO_2 和纳米银沉积到 PET 织物表面上,以获得多功能聚酯织物。研究发现, Al_2O_3 的加入能改善 PET 织物的热稳定性、阻燃性、UFP 和白度;纳米 TiO_2 使 PET 织物对紫外线的防护作用显著增强;纳米 Ag 赋予 PET 织物更好的抗菌性。

2.4 其他聚酯

PBT 是一种工程热塑性塑料,具有韧性、耐热性好,机械强度高,且耐油脂和清洁剂等优点。因此,PBT 可广泛应用于电子和通信设备、工业设备、医疗设备和汽车生产等领域。然而,纯 PBT 高度可燃,且易产生滴落物,存在着很大的安全隐患,因此需要提高其阻燃性以满足消防安全要求^[44]。利用辐射诱导聚合物材料形成交联结构,可以大幅地降低大分子链的流动性,使其难以在燃烧过程中分解成小分子,并减少滴落物,这是改善聚合物材料阻燃性的一种重要方法。Hooshangi 等^[45]研究了在加入无卤素阻燃剂(三聚氰胺和磷酸铝)的条件下,电子束辐照对 PBT 的阻燃性、机械性能和热性能的影响。结果表明,辐照可诱导 PBT 高度交联,使材料的力学性能大幅提高,同时,阻燃剂的加入与交联结构的形成显著地改善了 PBT 的阻燃性。类似地,Balabanovich 等^[46]在加入红磷的条件下用 ^{60}Co 源 γ 射线对 PBT 进行辐照,结果表明,PBT 分子中形成

大量的交联结构,其阻燃性得到显著改善。

聚丁二酸丁二醇酯(PBS)是一种新型可生物降解的脂肪族聚酯。其具有与聚乙烯(PE)和聚丙烯(PP)相当的优异的机械性能^[47]。然而,PBS 的生物相容性和生物活性不足以与 PLA 相比,这极大地限制了其在生物医学领域中的应用。Wang 等^[48]创造性地运用 H_2O 和 NH_3 等离子体浸没离子注入技术对 PBS 进行表面改性,在材料表面引入更多的极性基团,显著地改善了 PBS 的亲水性和表面粗糙度,进而赋予 PBS 更好的生物相容性。

聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)俗称有机玻璃或亚克力,是生活中常见的玻璃替代材料。PMMA 具有质轻、透明度高、成本低和易于机加工等优点。但是,PMMA 热性能不佳,使用温度范围窄,限制了其应用前景^[49]。而聚碳酸酯(PC)具有高强度、高抗冲击强度以及使用温度范围广等特点,理论上可以弥补 PMMA 的不足之处^[50]。Magida^[51]将 PMMA 与 PC 按不同比例共混得到了一系列 PMMA/PC 共混样品,对比了共混材料与纯样品的热稳定性差异,同时探究了电子束辐照对共混材料微观结构的影响。结果表明,PC 较高的离解能使 PMMA/PC 共混材料的热稳定性有所提高。另外,电子束辐照能够增加 PMMA/PC 两相界面处的交联度,改善了两相相容性,从而使辐照后的 PMMA/PC 共混材料具有更好的热稳定性。

3 结语与展望

综上所述,辐射对于聚酯材料的影响主要在于能量的转移。电离辐射的能量高,足以破坏聚合物分子链结构,而电离或激发后产生的具有较大活性的自由基,可引发交联和接枝等反应。辐照过程中,这两个矛盾的过程同时在高分子材料内部发生,使材料的结构存在多种可能,从而影响了其各方面的性能。非电离辐射的能量虽不足以使聚合物材料发生离解,但也能使分子内部的能量升高,引起轨道电子的振动,进而影响其性能。辐射加工是一种纯物理的改性技术,具有设备简单、环境友好、反应迅速和对聚合物骨架副作用有限等优点。然而,目前辐射技术对聚合物的改性研究仍存在种种问题。一是人们对于辐射技术的接受度还不够高,辐照所用的设备制作成本较高,国内具备辐射实验条件的单位较少。二是,对于 γ 射线、X 射线这类能量高的电离辐射,若使用不当可能会对操作人员带来伤害。因此,实验员需要更系统的操作培训,并采取更多更有

效的防护措施,同时,对于废弃辐射源的处理问题也需要得到重视。再者,虽然辐射技术在聚酯改性研究中有显著作用,但实验数据的可重复性仍有待提高,辐射剂量、温度等与聚酯性能变化之间需要建立更精确的数学模型。因此,为了更好地利用辐射技术对聚酯材料进行改性,并精确调控其改性效果,还需要更多更深入的研究。

参考文献

- [1] El-Farahaty K A, Sadik A M, Hezma A M. γ -Irradiation effects on opto-thermal and-mechanical properties of PET and PETG fibers[J]. International Journal of Polymeric Materials, 2009, 58(7): 366-383.
- [2] Richter H W. Radiation chemistry: principles and applications [M]. Washington: ACS Publications, 1998, 5-33.
- [3] 哈鸿飞, 吴季兰. 高分子辐射化学: 原理与应用[M]. 北京: 北京大学出版社, 2002, 11-132.
- [4] Woods R J, Pikaev A K. Applied radiation chemistry: radiation processing[M]. New York: John Wiley & Sons, 1993, 34-87.
- [5] Odian G, Chandler H W. Radiation-induced graft polymerization[J]. Advances in Nuclear Science & Technology, 1962: 85-109.
- [6] Chapiro A. Radiation induced polymerization [J]. Radiation Physics & Chemistry, 1979, 14(1): 101-116.
- [7] 黄光琳, 冯雨丁, 吴茂良. 高分子辐射化学基础[M]. 四川: 四川大学出版社, 1993, 190-257.
- [8] Sun J Z. The effect of chain flexibility and chain mobility on radiation crosslinking of polymers[J]. Radiation Physics & Chemistry, 2001, 60(4): 445-451.
- [9] Dole M. The effects of ionizing radiation on natural and synthetic high polymers[J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80(24): 6694-6694.
- [10] Dawes K, Glover L C, Vroom D A. The effects of electron beam and γ -irradiation on polymeric materials [M]. New York: Springer, 2007, 867-887.
- [11] 蔡沈阳, 胡广, 任杰. 乳丝的加工、性能及其应用[J]. 生物工程学报, 2016, 32(6): 786-797.
- [12] 潘文静, 白桢慧, 苏婷婷, 等. 生物降解塑料聚乳酸(PLA)的改性研究进展[J]. 应用化工, 2017, 46(5): 977-981.
- [13] 郝国庆. 可降解高分子材料聚乳酸综述[J]. 科技创新与生产力, 2006(10): 13-14.
- [14] Saeidlou S, Huneault M A, Li H, et al. Poly(lactic acid) crystallization[J]. Progress in Polymer Science, 2012, 37 (12): 1657-1677.
- [15] Zhao R L, Wang S B, Yang M G, et al. Synthesize PLA for filtration and the performance of PLA fibers[J]. Progress in Textile Science & Technology, 2006(6): 15-27.
- [16] 朱兰芳, 李亚滨. 聚乳酸纤维吸湿性能的研究进展[J]. 轻纺工业与技术, 2012, 41(1): 49-51.
- [17] Gupta B, Revagade N, Hilborn J. Poly(lactic acid) fiber: an overview[J]. Progress in Polymer Science, 2007, 32 (4): 455-482.
- [18] Pang Xuan, Zhang Xiuli, Tang Zhaohui, et al. Polylactic acid (PLA): research, development and industrialization[J]. Biotechnology Journal, 2010, 5(11): 1125-1136.
- [19] Hong Z, Zhang P, He C, et al. Nano-composite of poly(-lactide) and surface grafted hydroxyapatite: mechanical properties and biocompatibility[J]. Biomaterials, 2005, 26(32): 6296-6304.
- [20] Rasal R M, Janorkar A V, Hirt D E. Poly(lactic acid) modifications[J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35 (3): 338-356.
- [21] 蒋艳凤, 董超萍, 杨理. 聚乳酸纤维面料的性能初探[J]. 浙江纺织服装职业技术学院学报, 2006, 5(3): 16-18.
- [22] 谭震. 聚乳酸纤维混纺纱及其织物的力学性能研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2008.
- [23] Middleton J C, Tipton A J. Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices[J]. Biomaterials, 2000, 21 (23): 2335-2346.
- [24] Södergård A, Stolt M. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition[J]. Progress in Polymer Science, 2002, 27(6): 1123-1163.
- [25] Zhang X, Kotaki M, Okubayashi S, et al. Effect of electron beam irradiation on the structure and properties of electrospun PLLA and PLLA/PDLA blend nanofibers[J]. Acta Biomater, 2010, 6(1): 123-129.
- [26] Malinowski R, Rytlewski P, Żenkiewicz M. Effects of electron radiation on properties of PLA[J]. Archives of Materials Science and Engineering, 2011, 49(1): 25-32.
- [27] Bee S T, Ratnam C T, Sin L T, et al. Effects of electron beam irradiation on the structural properties of polylactic acid/polyethylene blends [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2014, 334: 18-27.
- [28] Huang Y, Gohs U, Müller M T, et al. Electron beam treatment of polylactide at elevated temperature in nitrogen atmosphere[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2019, 159: 166-173.
- [29] Liu M, Yin Y, Fan Z, et al. The effects of gamma-irradiation on the structure, thermal resistance and mechanical properties of the PLA/EVOH blends [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2012, 274: 139-144.
- [30] Marianne L, Wim T. Synthesis of polycaprolactone: a review [J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38(12): 3484-3504.
- [31] 艾合麦提, 玉素甫, 王振斌, 等. 可生物降解材料聚己内酯在医学上的应用进展[J]. 国际生物医学工程杂志, 2005, 28(1): 19-23.
- [32] Cheng Z, Teoh S. Surface modification of ultra thin poly (epsilon-caprolactone) films using acrylic acid and collagen[J]. Biomaterials, 2004, 25(11): 1991-2001.
- [33] Campos A, Marconcini J M, Martins-Franchetti S M, et al.

- The influence of UV-C irradiation on the properties of thermoplastic starch and polycaprolactone biocomposite with sisal bleached fibers[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2012, 97(10):1948-1955.
- [34] Abdel-Rehim H A, Yoshii F, Kume T. Modification of polycaprolactone in the presence of polyfunctional monomers by irradiation and its biodegradability[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2004, 85(1):689-695.
- [35] Huang Y, Gohs U, Müller M T, et al. Evaluation of sustainable electron beam induced crosslinking of poly(ϵ -caprolactone)-effect of elevated temperatures[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(33):47866.
- [36] Khan R A, Dussault D, Salmieri S, et al. Mechanical and barrier properties of carbon nanotube reinforced PCL-based composite films: effect of gamma radiation[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 127(5):3962-3969.
- [37] Ibrahim N A, Ahmad S N A, Yunus W M Z W, et al. Effect of electron beam irradiation and poly(vinylpyrrolidone) addition on mechanical properties of polycaprolactone with empty fruit bunch fibre (OPEFB) composite[J]. *Express Polymer Letters*, 2009, 3(4):226-234.
- [38] 李振峰.我国聚酯产业技术发展历程回顾[J]. *合成纤维工业*, 2004, 27(4):28-30.
- [39] 陈旭,彭静,翟茂林.抗熔滴涤纶纤维的辐照制备研究[C].北京:第十四届全国应用化学年会,2015.
- [40] 陈旭,王月,彭静,等.两步辐射接枝法制备抗熔滴涤纶织物[J]. *高分子学报*, 2017(4):669-675.
- [41] Kordoghli B, Khiari R, Mhenni M F, et al. Sulfonation of polyester fabrics by gaseous sulfur oxide activated by UV irradiation[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(24):9737-9741.
- [42] Zohdy M H, El Hossamy M B, El-Naggar A W M, et al. Novel UV-protective formulations for cotton, PET fabrics and their blend utilizing irradiation technique[J]. *European Polymer Journal*, 2009, 45(10):2926-2934.
- [43] Raslan W M, Rashed U S, El-Sayad H, et al. Ultraviolet protection, flame retardancy and antibacterial properties of treated polyester fabric using plasma-nano technology[J]. *Materials Sciences and Applications*, 2011, 2(10):1432-1442.
- [44] Xiao J, Yuan H, Ling Y, et al. Fire retardant synergism between melamine and triphenyl phosphate in poly(butylene terephthalate)[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2006, 91(9):2093-2100.
- [45] Hooshangi Z, Feghhi S A H, Sheikh N. The effect of electron-beam irradiation and halogen-free flame retardants on properties of poly(butylene terephthalate)[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2015, 108:54-59.
- [46] Balabanovich A I, Zevaco T A, Schnabel W. Fire retardance in poly(butylene terephthalate). the effects of red phosphorus and radiation-induced cross-links[J]. *Macromolecular Materials & Engineering*, 2004, 289(2):181-190.
- [47] Brunner C T, Baran E T, Pinho E D, et al. Performance of biodegradable microcapsules of poly(butylene succinate), poly(butylene succinate-co-adipate) and poly(butylene terephthalate-co-adipate) as drug encapsulation systems[J]. *Colloids Surf B Biointerfaces*, 2011, 84(2):498-507.
- [48] Wang H, Ji J, Zhang W, et al. Biocompatibility and bioactivity of plasma-treated biodegradable poly(butylene succinate)[J]. *Acta Biomater*, 2009, 5(1):279-87.
- [49] Butzbach G D, Wendorff J H. Polycarbonate-poly(methyl methacrylate) blends: the role of molecular interactions on miscibility and antiplasticization[J]. *Polymer*, 1991, 32(7):1155-1159.
- [50] An N, Yang Y, Dong L. Suppression of phase separation in PC/PMMA blend film by thermoset oligomer[J]. *Macromolecules*, 2007, 40(2):306-311.
- [51] Magida M M. Study of structural and thermal properties of electron beam irradiated polymethylmethacrylate/bisphenol-A-polycarbonate blends[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 125(4):3184-3190.

收稿日期:2019-08-28

(上接第19页)

- [27] Aurelio R H, Alejandro A S, José L M M, et al. Clusters of starch-g-PCL and its effect on the physicochemical properties of films[J]. *Starch-Stärke*, 2017, 70:1-9.
- [28] 张双双,李仁海,高甲,等.PBAT合成方法及其应用的研究现状[J]. *现代塑料加工应用*, 2018, 30(5):59-63.
- [29] 陈小英,徐鼎,庞素娟,等.PLA增强改性PBAT共混物的制备及性能研究[J]. *化工新型材料*, 2016, 44(6):122-125.
- [30] 骆双灵.聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯纳米复合食品包装薄膜的研究及其在冷鲜肉保鲜中的应用[D].杭州:浙江大学,2019.
- [31] 王山.新时代对我国材料基因组计划科技创新应用基础研究的一些思考[J]. *科技创新与应用*, 2018(9):42-43.
- [32] 高鸿,何端鹏,董礼.“NASA材料基因工程2040规划”研究与思考[J]. *航天器环境工程*, 2019, 36(3):205-210.
- [33] 王薪,朱礼龙,方姣,等.基于“材料基因组工程”的3种方法在镍基高温合金中的应用[J]. *科技导报*, 2015, 33(10):79-86.
- [34] 李波,杜勇,邱联昌,等.浅谈集成计算材料工程和材料基因工程:思想及实践[J]. *中国材料进展*, 2018, 37(7):264-283.
- [35] 全国卫生产业企业管理协会抗菌产业分会.2018(第3届)抗菌科学与技术论坛论文摘要集[C].北京:全国卫生产业企业管理协会抗菌产业分会,2018.
- [36] 徐汝珍,师岩,安萍,等.纳米抗菌聚乙稀复合膜的制备技术研究进展[J]. *塑料科技*, 2018, 46(7):127-130.
- [37] 杨延慧,严涵,康晓梅,等.聚己内酯的应用研究进展[J]. *化工新型材料*, 2011, 39(12):13-15, 45.
- [38] 李慧玲,徐长妍,蒋少华.功能包装材料的发展现状与趋势[J/OL]. *中国材料进展*, 2019-06-26[2020-01-31]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1473.TG.20190625.0928.002.html>.

收稿日期:2019-10-09