

^{60}Co - γ 射线对塑料包装材料性能的影响

张素平, 梁淑敏, 蓝碧锋, 罗鹏宇
(广州辐锐高能技术有限公司, 广州 511458)

摘要: **目的** 为了确定常用塑料包装材料的最优耐辐射吸收剂量工艺, 研究 ^{60}Co - γ 射线辐照对塑料包装材料的颜色、抗拉强度及伸长率的影响。**方法** 选取市场上常见的以聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚酰胺与聚乙烯复合袋(PA/PE)等为主要材料的10种塑料包装材料; 用 ^{60}Co - γ 射线进行不同剂量辐照, 分析其色差值、抗拉强度(R_m)及伸长率(ε_t)的变化规律。**结果** 当辐照强度大于6 kGy时, PE、聚偏二氯乙烯(PVDC)、聚氯乙烯(PVC)的 $\Delta E > 6$, 是肉眼可见的大色差; 其余7种材料的总色差(ΔE)值 < 1.51 , 总色差无显著变化。聚碳酸酯(PC)、聚酯/聚乙烯复合袋(PET/PE)的 R_m , ε_t 组内差异显著($P < 0.05$)。辐照对PA/PE、聚酯/铝箔/聚酰胺复合袋(PET/AL/PA)的力学性能无影响($P > 0.05$); PA, PVDC的 R_m 组内差异显著, ε_t 组内差异均无显著性; 其余6类材料的 R_m , ε_t 均达到显著或极其显著水平($P < 0.01$)。**结论** 将PE, PVDC, PVC类塑料包装材料的辐照强度控制在 ≤ 3 kGy范围内时效果较好; PP辐照强度需控制在 ≤ 10 kGy范围内效果较好; PC辐照强度需控制在 ≤ 15 kGy范围内效果较好; PET/PE在0~40 kGy的辐照强度内比较耐辐照, 需控制辐照剂量在 ≤ 40 kGy。

关键词: 塑料包装材料; γ 射线; 辐照

中图分类号: TQ325 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2019)23-0101-07

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.23.015

Effect of ^{60}Co - γ Irradiation on the Properties of Plastic Packaging Materials

ZHANG Su-ping, LIANG Shu-min, LAN Bi-feng, LUO Peng-yu

(Guangzhou Furui High Energy Technology Co., Ltd., Guangzhou 511458, China)

ABSTRACT: The work aims to determine the optimal radiation-tolerance absorbed dose process of common plastic packaging materials and then study the effect of ^{60}Co gamma irradiation on the color, tensile strength and elongation of the plastic packaging materials. Ten kinds of plastic packaging materials commonly used in the market were selected, including polyethylene (PE), polypropylene (PP), polyamide, polyethylene composite bag (PA/PE), et al. and then irradiated by ^{60}Co gamma in different irradiation dosage to analyze the variation of the chroma value, tensile strength (R_m) and elongation (ε_t). When the irradiation intensity was greater than 6 kGy, the ΔE value of PE, polyvinylidene chloride (PVDC) and polyvinyl chloride (PVC) was larger than 6, which was visible to the naked eye. The total color difference (ΔE) value of the other seven materials was less than 1.51, and there was not significant change in the total color difference. There were significant differences between R_m and ε_t in polycarbonate (PC) and polyester/polyethylene bags (PET/PE) ($P < 0.05$). Irradiation had no effect on the mechanical properties of PA/PE, polyester/aluminium foil/polyamide composite bags (PET/AL/PA) ($P > 0.05$). There was significant difference in R_m of PA and PVDC, but not significant difference in ε_t . The R_m and ε_t of other six kinds of materials were significant or extremely significant ($P < 0.01$). The irradiation dose of PE, PVDC and PVC plastic packaging should be controlled within ≤ 3 kGy; The irradiation dose of PP should be controlled within ≤ 10 kGy; The

收稿日期: 2019-05-27

作者简介: 张素平(1987—), 女, 硕士, 工程师, 主要研究方向为辐照食品工艺。

irradiation dose of PC should be controlled within ≤ 15 kGy; The irradiation dose of PET/PE in the range of 0~40 kGy is relatively tolerant, and the irradiation dose should be controlled within ≤ 40 kGy.

KEY WORDS: plastic packaging materials; gamma rays; irradiation

目前,辐射消毒与其他消毒技术相比,具有无污染、无放射性残留、加工效率高及能耗低等优点,在食品、医疗卫生用品、环保及高分子材料等行业应用非常广泛^[1-2]。食品为了防止二次污染,需要进行预包装,然后与塑料包装材料一起进行辐照。为了延长食品货架期,允许辐照的食品剂量一般不超过 10 kGy,而商业消毒一般在 20~40 kGy^[3]。欧盟、澳大利亚及中国均批准将高剂量(大于 10 kGy)辐照技术应用于香辛料等食品灭菌及保鲜。由此看出,耐高辐照剂量的食品包装材料具有广阔的市场前景。

高剂量辐照技术一方面对食品和包装材料进行消毒、保鲜;另一方面会使塑料包装材料发生辐射交联、辐射聚合、辐射接枝共聚等化学反应^[4-6],导致塑料包装材料的颜色和力学性能发生变化,最终影响食品的感官、货架期及消费者的安全^[7]。对于透明的塑料包装材料,测定辐照前后的颜色变化是评估材料稳定性的重要因素之一。塑料包装材料辐照前后颜色变化的原因可能是辐照过程导致聚合物的共轭体系发生变化或是捕获了聚合物中的自由基^[5]。Goulas 等^[8]研究了不同辐照剂量下高密度聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯颜色的变化,结果表明大于 30 kGy 的辐照剂量可使其明显变色。塑料包装材料的抗拉性能是表征材料性质一种最基本的参数,辐照前后塑料包装材料抗拉性能的变化必然会对其性能产生一定的影响,从而影响包装效果。Wilski^[9]的研究表明材料抗拉强度为主要的拉伸性能指标,且其伸长率对辐照敏感性较强,因此可以将伸长率和抗拉强度作为反映材料抗辐射能力的依据。Georgea 等^[10]研究发现,10 kGy 的 γ 辐射剂量使聚丙烯及其共聚物的拉伸强度降低了 3%,断裂伸长率降低了 5%。目前,我国辐照食品用包装标准只对感官、常规理化指标作了要求,未对最大耐辐照剂量及辐照后材料性能的变化等作相关要求。若辐照食品包装材料出现安全问题,则会对人们的身体存在潜在危害。综上所述,为了进一步完善辐照食品包装材料相关的法规及标准,确保食品安全,研究其感官性能、抗拉强度及伸长率,控制辐照剂量对辐照塑料包装材料的影响尤为重要。目前大量文献针对不同塑料包装材料辐照前后的各个方面进行了单一研究^[11],对多种辐照塑料包装材料进行综合分析的研究鲜有报道。

塑料包装材料有很多种,目前市场上常见的塑料包装材料单层膜主要有聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)、聚偏二氯乙烯(PVDC)、聚碳酸

酯(PC)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚酰胺树脂(PA);复合膜主要有聚酰胺树脂/聚乙烯复合袋(PA/PE)、聚酯/聚乙烯复合袋(PET/PE)、聚酯/铝箔/聚酰胺复合袋(PET/AL/PA)等 10 种包装材料^[12]。文中选取上述 10 种塑料包装材料为研究对象,考察其在 0~50 kGy 辐照下色差值及抗拉性能的变化,旨在为辐照技术在塑料包装材料领域的应用提供理论依据。

1 试验

1.1 材料与仪器

分别以 PE、PP、PVC、PVDC、PC、PET、PA、PA/PE、PET/PE、PET/AL/PA 为塑料包装试验材料(购自广州塑料批发市场),塑料包装材料必须色质均匀、表面平整、均匀、无划痕、无穿洞。

主要仪器有 Q(H)型 Co-60 γ 辐照装置,北京三强核力辐射工程技术有限公司;760 crt 双光束紫外可见分光光度计,上海精密科学仪器有限公司;WR10 便携式色差仪,深圳市威福光电科技有限公司;YG065 电子织物强力机,莱州市电子仪器有限公司;CH-1-BT 台式测厚仪,上海六菱仪器厂;T-1000 型电子天平,美国双杰(兄弟)集团有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 辐照处理

将塑料包装材料在室温下进行静态辐照处理(辐照实际装源量为 2.775×10^{16} Bq,辐照剂量率为 20.00 Gy/min),辐照剂量分别为 0, 3, 6, 10, 15, 20, 30, 40, 50 kGy,利用重铬酸钾(银)剂量计跟踪样品的吸收剂量,结果见表 1。将辐照处理后的塑料样品在常温下贮藏,并分别进行色差值、抗拉强度(R_m)及伸长率(ε_t)的测定。每种指标重复 3 次,取平均值。

1.2.2 色差的测定

色差仪可客观、快速地测定塑料包装材料的色值变化,具有参考价值^[13]。用 WR10 便携式色差仪测定色值参数随吸收剂量的变化,根据 CIELab 表色系^[14]进行色差分析,其中 L 表示黑白度,以亮度表征,即亮度(0 为黑,100 为白); a 表示红绿度(正值为红,负值为绿,0 为中性); b 表示黄蓝度(正值为黄,负值为蓝,0 为中性);总色差值 ΔE ($\Delta E = [(\Delta L)^2 +$

表 1 10 种塑料包装材料的实际吸收剂量
Tab.1 Actual absorbed dose of ten plastic packaging materials

辐照剂量/kGy	3	6	10	15	20	30	40	50
实际吸收剂量/kGy	3.21	5.97	10.65	15.88	21.09	30.21	39.79	49.68

$(\Delta a)^2+(\Delta b)^2]^{1/2}$) 表征色差偏移的方向,值越大,表明材料整体颜色变化越大。其中 ΔL 表示塑料包装材料所测亮度值与初始亮度值之差, Δa 为红度值与初始红度值之差, Δb 为黄度值与初始黄度值之差。依据 NBS 单位与颜色差别感觉程度对照表(见表 2),分别从 L 、 a 、 b 、总色差 ΔE 等 4 个色度参数分析塑料包装材料变色程度。

表 2 色差单位与颜色差别感觉程度
Tab.2 NBS unit and feeling of color difference

NBS单位色差值	感觉	色差程度
0.0~0.5	微小色差	trave
0.51~1.5	小色差	slight
1.51~3	较小色差	noticeable
3.01~6	较大色差	appreciable
6.01以上	大色差	much

1.2.3 抗拉强度和伸长率的测定

试样的厚度用台式测厚仪参考 HG 2041—1991 测定,试样的抗拉强度、伸长率参考 HG/T 2580—1994 来测定,主要有以下 4 个步骤。

- 1) 开启主机、控制箱电源开关屏幕。
- 2) 由于复合塑料试样比单一塑料试样的断裂强力要大很多,伸长率也大,因此 3 种复合塑料统一选择小的量程,即 (100 ± 0.005) N;其他 7 种单一塑料试样统一选择稍微大一点量程,即 (2500 ± 0.005) N。选择定速功能,设置参数有量程、速度、间隔、返回、定返、次数、分组等,见表 3。

3) 试样剪成长度为 140 mm、宽度及厚度分别见表 3 中试样宽度及试样厚度栏,试样要求平整、均匀、无划痕、无穿洞等缺陷、表面无附着物。将试样上端由下至上居中垂直夹入夹持器,试样下端放入下夹持器从钳口下方垂出,夹紧下夹持器。按“拉伸”按钮,试样断裂夹持器自动返回,重复此次程序做完余下试样。

4) 试验结束后,按统计自动记录本次测试结果,然后应用公式(1)计算出塑料包装材料的抗拉强度。抗拉强度即在拉伸试验中,试样直至断裂为止所承受的最大拉伸应力,可由式(1)计算。

$$R_m = \frac{F}{b \times d}$$

(1)

式中： R_m 为抗拉强度或拉伸断裂应力或拉伸屈服应力(MPa)； F 为最大负荷或断裂负荷或屈服负荷或偏置屈服负荷(N)； b 为试样宽度(mm)； d 为试样厚度(mm)。

伸长率即在拉伸作用下,试样断裂时标线间距离的增加量与初始标距之比(%)，是衡量材料塑性的指标，由式(2)计算。

$$\varepsilon_t = \frac{L-L_0}{L_0} \times 100\%$$

(2)

式中： ε_t 为伸长率(%)； L_0 为试样原始标距(mm)； L 为试样断裂时标线间距离(mm)。

1.3 数据分析

采用 Excel 软件进行数据分析并绘图；使用 IBM SPSS16.0 的 One-Way ANOVA 进行方差分析,Duncan 多重检验进行数据间显著性差异分析,差异显著性水

表 3 试样厚度及拉伸速度
Tab.3 Sample thickness and tensile speed

试样名称	量程/N	试样宽度/mm	试样厚度/mm	隔距/mm	拉伸速度/(mm·min ⁻¹)
PA/PE	100±0.005	30	0.083	70	400
PET/PE			0.082		
PET/AL/PA			0.051		
PVC	2500±0.005	70	0.440	70	100
PET			0.450		
PE			0.408		
PA			0.450		
PP			0.444		
PVDC			0.443		
PC			0.513		

平为 0.05。

2 结果与分析

2.1 辐照对塑料包装材料色差值的影响

2.1.1 亮度值

对试验得出的亮度值 (L 值) 进行方差分析及多重显著性比较得出的结果见表 4, 可知, 随着辐照强度的增大, PET/AL/PA, PA/PE, PET/PE, PA, PET 等 5 种材料的 L 值无显著性差异 ($P>0.05$), 说明辐照对 L 值无影响; PP 的 L 值达到了显著性水平 ($P<0.05$); PC, PE, PVDC 和 PVC 组内差异达到极显著 ($P<0.01$)。当辐照剂量超过 15 kGy 时, PE, PVDC, PVC 的 L 值下降得比较明显, 这对研究辐照剂量的测量具有一定参考意义。综上所述, 辐照强度对 3 种复合塑料包装材料、PA 及 PET 的 L 值无影响, 其他 5 种包装材料的 L 值变化显著或极显著。

2.1.2 红绿度

对试验得出的红绿度 (a 值) 进行方差分析及多重显著性比较得出的结果见表 5, 可知随着辐照强度的增大, PET/PE、PET/AL/PA、PA、PET 等 4 种材料的 a 值无显著性差异 ($P>0.05$), 说明辐照对其 a 值无影响; 其他 6 类塑料包装材料的 a 值组内差异达到极显著 ($P<0.01$)。当辐照剂量超过 30 kGy 时, 随辐照强度的增大, PE 的 a 值下降趋势比较明显, 即越来越绿; 而 PVDC, PVC 的 a 值增大趋势比较明显, 即越来越红, 说明当辐照强度 ≥ 30 kGy 时, PE, PVDC 及 PVC 的 a 值对辐照比较敏感。

2.1.3 蓝黄度

对试验得出的蓝黄度 (b 值) 进行方差分析及多重显著性比较得出的结果见表 6, 可知, 随着辐照强度的增大, PA, PET 这 2 种材料的 b 值无显著性差异 ($P>0.05$), 说明辐照对其 b 值无影响; 其他 8 类塑料包装材料的 b 值组内差异达到极显著 ($P<0.01$)。当辐照强度超过 30 kGy 时, 随辐照强度的增大, PC

表 4 L 值随辐照强度的变化规律
Tab.4 Changes of L -value at different irradiation intensities

辐照剂量/kGy	PA/PE	PET/PE	PET/AL/PA	PA	PET	PP	PC	PE	PVDC	PVC
0	95.47±0.29	94.59±0.25	100±0	94.08±0.04	93.89±0.04	89.02±0.25 ^a	94.16±0.08 ^a	93.84±0.01 ^a	93.25±0.03 ^a	93.25±0.06 ^a
3	95.55±0.18	94.63±0.03	100±0	94.17±0.04	93.99±0.04	88.9±0.26 ^a	94.08±0.04 ^{ab}	93.58±0 ^b	92.84±0.08 ^a	92.9±0.08 ^a
6	95.38±0.06	94.54±0.15	100±0	94.09±0.09	93.93±0.05	88.51±0.22 ^b	93.97±0.04 ^b	92.95±0.04 ^c	90.96±0.12 ^b	91.02±0.16 ^b
10	95.64±0.1	94.69±0.12	100±0	94.09±0.04	93.93±0.02	88.53±0.23 ^{ab}	93.91±0.04 ^b	92.65±0.02 ^d	89.89±0.16 ^c	89.89±0.02 ^c
15	95.49±0.06	94.54±0.09	100±0	94.13±0.04	93.95±0.06	88.63±0.15 ^{ab}	93.74±0.08 ^c	92.55±0.01 ^{de}	88.64±0.21 ^d	88.53±0.31 ^d
20	95.48±0.17	94.49±0.2	100±0	94.12±0.04	93.96±0.02	88.87±0.3 ^{ab}	93.61±0.14 ^d	92.44±0.01 ^e	86.85±0.43 ^e	86.6±0.16 ^e
30	95.56±0.15	94.46±0.08	100±0	94.13±0.01	93.93±0.01	88.68±0.15 ^{ab}	93.19±0.07 ^e	91.15±0.04 ^f	82.33±0.3 ^f	82.23±0.29 ^f
40	95.5±0.03	94.57±0.12	100±0	94.2±0.05	93.95±0.05	88.26±0.15 ^b	93.18±0.03 ^e	90.04±0.07 ^g	79.1±0.09 ^g	79.59±0.64 ^g
50	95.56±0.19	94.6±0.2	100±0	94.15±0.03	93.94±0.02	88.5±0.2 ^b	92.95±0.01 ^f	87.23±0.22 ^h	72.35±0.52 ^h	71.44±0.09 ^h

注: 同一列中标记不同字母 (如 a—h) 表示差异性显著 ($P<0.05$); 同一列中同时标记 ab 表示与标记 a 的相比较, 差异不显著, 与标记 b 的比较, 差异也不显著

表 5 a 值随辐照强度的变化规律
Tab.5 Changes of a -value at different irradiation intensities

辐照剂量/kGy	PA/PE	PET/PE	PET/AL/PA	PA	PET	PP	PC	PE	PVDC	PVC
0	1.06±0.17 ^b	1.12±0.12	1.57±0.07	0.61±0.03	0.97±0.06	0.99±0.05 ^a	1.08±0.04 ^a	-0.7±0.01 ^a	0.7±0.0 ^{ef}	0.77±0.06 ^{fg}
3	1.24±0.04 ^a	1.03±0.02	1.54±0.03	0.59±0.02	1.03±0.02	1±0.05 ^a	1.07±0.03 ^a	-1.13±0.02 ^b	0.53±0.01 ^f	0.67±0.02 ^g
6	1.16±0.05 ^b	1.11±0.01	1.58±0.01	0.61±0.01	1.01±0.03	0.93±0.01 ^{ab}	0.96±0.06 ^b	-1.48±0.07 ^c	0.55±0.04 ^f	0.71±0.04 ^{fg}
10	1.34±0.08 ^a	1.1±0.02	1.58±0.04	0.6±0.03	1.01±0.01	0.74±0.03 ^c	0.86±0.03 ^c	-1.52±0.02 ^c	0.75±0.04 ^e	0.93±0.03 ^f
15	1.19±0.08 ^b	1.13±0.03	1.57±0.03	0.62±0.02	1.04±0.03	0.65±0.02 ^{cd}	0.8±0.02 ^d	-2.42±0.04 ^d	1.06±0.05 ^{de}	1.19±0.07 ^e
20	1.15±0.08 ^b	1.14±0.04	1.59±0.05	0.59±0.03	1.05±0.01	0.62±0.07 ^d	0.74±0.03 ^e	-3.91±0.03 ^e	1.44±0.19 ^d	1.6±0.05 ^d
30	1.13±0.04 ^b	1.07±0.06	1.63±0.09	0.58±0.03	1.02±0.01	0.71±0.03 ^c	0.42±0.04 ^f	-5.04±0.08 ^f	3.26±0.21 ^c	3.37±0.31 ^c
40	1.08±0.02 ^b	1.15±0.01	1.59±0.06	0.58±0.03	1.02±0.03	0.91±0.02 ^b	0.41±0.01 ^f	-5.11±0.09 ^{fg}	5.27±0.06 ^b	5.01±0.25 ^b
50	1.09±0.06 ^b	1.14±0.03	1.59±0.02	0.56±0.04	1.03±0.02	0.88±0.07 ^b	0.39±0.04 ^f	-5.2±0.09 ^g	8.99±0.6 ^a	9.42±0.07 ^a

的 b 值随辐照强度的增大趋势显著,即逐渐变黄;当辐照强度超过 6 kGy,随着辐照强度的增大,PE,PVDC 和 PVC 的 b 值增大趋势显著,即越来越黄,说明其 b 值对超过 6 kGy 的辐照敏感。

2.1.4 总色差

总色差 (ΔE) 值在辐照强度为 0~50 kGy 间的变化趋势见图 1, ΔE 值表示色差偏移的方向,值越大,表明色差越大。由表 2 可知,在 0~50 kGy 范围内,PA/PE,PET/PE,PET/AL/PA,PA,PET,PP 的 ΔE 值均小于 1.51,总色差无显著变化,是微小色差;当辐照强度大于 6 kGy 时,PE,PVDC,PVC 的 ΔE 值均大于 6,是肉眼可见的大色差,因此这 3 类塑料包装材料的产品需要控制辐照剂量,使其小于 6 kGy。PC 的 ΔE 值随辐照强度的增大而增大,即色差越来越大。在 ≤ 40 kGy 辐照强度下,材料为小色差 ($\Delta E \leq 6$);在 >40 kGy 辐照强度下是大色差($\Delta E > 6$),因此可控制该类塑料包装材料的辐照剂量在 40 kGy 以下,此类材料比较耐辐照。由图 1 线性方程可知 PA/PE,PC,PE,PVDC,PVC 的 ΔE 值与辐照剂量成线性关系。

由上述 a 、 b 及 ΔE 的试验结果可知,在 0~50 kGy 下,PA,PET 的 a 、 b 及 ΔE 值均无显著变化;其他 8 种材料中只要含有这 2 种材料中的一种,其 ΔE 值均是无显著变化,说明 PA,PET 类塑料的色差值在辐照下比较稳定,这可能与 PA 分子结构中苯环与酰胺基之间形成的共轭体系、PET 中对称的苯环结构有关,导致其具有良好的结晶性能,从而不易老化变色^[15-16]。PE,PVDC,PVC 的 a 、 b 及 ΔE 值均为显著变化,引起变化的原因可能与辐照过程中产生的自由基及双键化合物有关^[17]。

2.2 辐照对塑料包装材料抗拉性能的影响

对试验得出的抗拉强度、伸长率进行方差分析及多重显著性比较得出的结果见表 7—8。由表 7—8 得知,PA/PE,PET/AL/PA 的抗拉强度及伸长率均无显著性差异 ($P>0.05$),说明辐照对这 2 类塑料包装材料的抗拉性能无影响。从表 7 得知,PA,PVDC 的抗拉强度组内差异达到显著 ($P<0.05$);其他 6 类的抗拉强度达到极其显著 ($P<0.01$)。从表 8 得知,PA,PVDC 及 PVC 的伸长率组内差异均无显著性

表 6 b 值随辐照强度的变化规律
Tab.6 Changes of b -value at different irradiation intensities

辐照剂量/kGy	PA/PE	PET/PE	PET/AL/PA	PA	PET	PP	PC	PE	PVDC	PVC
0	-3.64±0.38 ^{ab}	-3.78±0.3 ^c	-0.89±0.05 ^a	-3.34±2.48	-5.97±0.06	-4.41±0.08 ^f	-6.75±0.07 ⁱ	-8.61±0.05 ⁱ	-5.33±0.13 ^f	-5.46±0.24 ⁱ
3	-3.92±0.06 ^b	-3.08±0.04 ^a	-1.12±0.03 ^{bc}	-4.79±0.01	-6.06±0.04	-4.24±0.09 ^e	-6.26±0.07 ^h	-5.66±0.04 ^h	-3.13±0.11 ^{ef}	-3.7±0.12 ^h
6	-3.8±0.09 ^{ab}	-3.63±0.07 ^{bc}	-1.08±0.01 ^b	-4.8±0.06	-6.09±0.12	-3.87±0.14 ^d	-5.34±0.04 ^g	-1.54±0.11 ^g	4.43±0.49 ^e	3.81±0.47 ^g
10	-3.73±0.13 ^{ab}	-3.63±0.11 ^{bc}	-1.07±0.04 ^b	-4.88±0.06	-6.14±0.06	-3.53±0.06 ^{bc}	-4.95±0.08 ^f	0.4±0.05 ^f	9.27±0.66 ^{de}	8.39±0.1 ^f
15	-3.58±0.15 ^{ab}	-3.68±0.02 ^{bc}	-1.08±0.05 ^b	-4.78±0.07	-6.13±0.05	-3.32±0.07 ^{ab}	-4.43±0.09 ^e	3.2±0.14 ^c	13.95±0.53 ^d	13.32±0.99 ^c
20	-3.53±0.09 ^{ab}	-3.62±0.09 ^{bc}	-1.13±0.03 ^c	-4.86±0.03	-6.13±0.04	-3.25±0.04 ^a	-3.38±0.22 ^d	8.79±0.14 ^d	22.01±1.1 ^{cd}	21.35±0.45 ^d
30	-3.33±0.09 ^a	-3.52±0.04 ^b	-1.1±0.06 ^{bc}	-4.82±0.06	-6.14±0.11	-3.45±0.01 ^b	-1.74±0.07 ^c	17.5±0.16 ^c	29.4±16.39 ^c	39.07±1.05 ^c
40	-3.26±0.07 ^a	-3.56±0.02 ^b	-1.07±0.04 ^b	-4.75±0.05	-6.09±0.02	-3.73±0.04 ^{cd}	-1.07±0.11 ^b	19.59±0.06 ^b	48.77±0.37 ^b	47.4±0.97 ^b
50	-3.19±0.09 ^a	-3.52±0.09 ^b	-1.06±0.01 ^b	-4.86±0.04	-6.09±0.1	-3.65±0.14 ^c	0.12±0.07 ^a	20.96±0.06 ^a	60.26±4.02 ^a	62.75±0.18 ^a

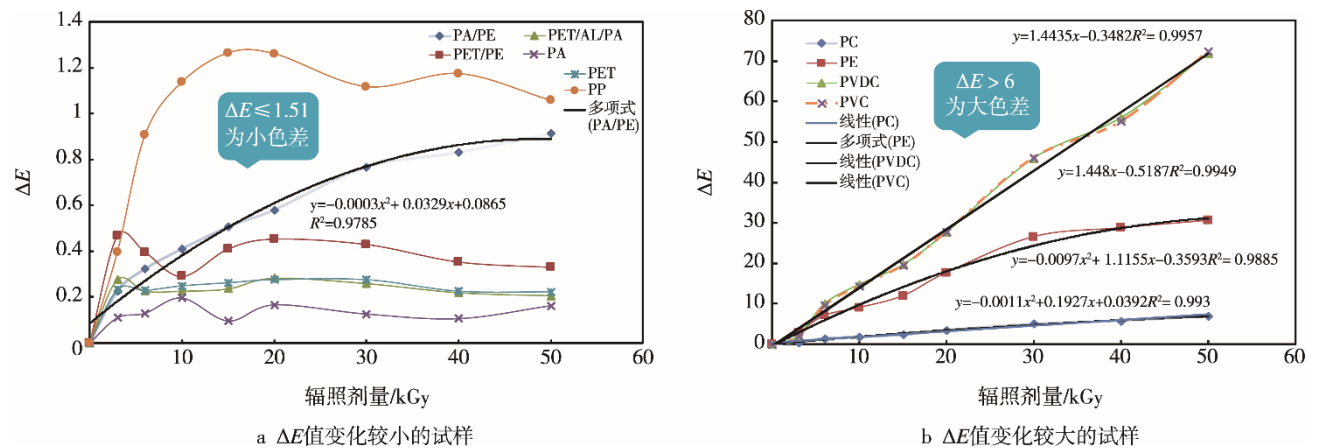


图 1 ΔE 值随辐照强度的变化规律
Fig.1 Changes of ΔE -value at different irradiation intensities

表 7 辐照对塑料包装材料拉伸强度的影响
Tab.7 Effect of irradiation on tensile strength of plastic packaging materials

辐照剂量/kGy	PA/PE	PET/PE	PET/AL/PA	PA	PET	PP	PC	PE	PVDC	PVC
0	36.9±1.47	31.83±2.15 ^{bc}	51.37±3.73	48.6±0.35 ^a	48.83±2.75 ^a	42.03±0.84 ^a	51.97±0.87 ^{bc}	52±0.61 ^{cd}	50.33±1.52 ^{ab}	52.6±1.74 ^b
3	35.3±2.57	35.1±2.25 ^{ab}	50.93±2.72	47.1±2.08 ^{ab}	46.8±0.62 ^b	38.7±1.93 ^b	55.27±1.05 ^a	52.3±0.92 ^{cd}	49.5±1.14 ^{ab}	54.77±0.58 ^a
6	34.5±5.47	35.8±1.42 ^{ab}	52.2±0.52	48.67±1.06 ^a	47.47±0.76 ^{ab}	35.3±0.3 ^c	50.63±1.18 ^{cd}	52.47±0.96 ^{cd}	50.77±0.25 ^{ab}	53.27±1.27 ^{ab}
10	32.1±4.54	34.77±4.41 ^{ab}	52.97±2.84	46.1±0.46 ^{bc}	48.67±0.42 ^{ab}	35.57±0.76 ^c	51.23±0.15 ^{cd}	54.87±1.24 ^a	50.87±0.23 ^a	52.67±0.47 ^{bc}
15	33.97±3.51	34.17±1.42 ^{ab}	52.87±4.6	46.7±1.05 ^b	44.63±0.75 ^d	29.73±1.14 ^d	51.03±0.21 ^{cd}	53.13±0.12 ^{bc}	50.5±0.5 ^{ab}	53.97±0.65 ^{ab}
20	35.17±2.11	36.3±1.22 ^a	51.17±0.96	44.27±2.06 ^c	45.4±0.46 ^{cd}	29.17±1.07 ^d	53.87±3.15 ^{ab}	54.6±0.7 ^{ab}	48.3±1.51 ^c	53.53±0.42 ^{ab}
30	34.83±3.36	33.17±2.79 ^{ab}	50.23±0.06	48.07±1.76 ^{ab}	45.03±0.51 ^{cd}	30.03±0.32 ^d	51.9±0.62 ^b	52.4±1.76 ^{cd}	49.17±0.67 ^{bc}	54.07±0.5 ^{ab}
40	36.07±3.27	36.83±2.18 ^a	49.1±0.56	45.27±2.14 ^{bc}	45.43±1.31 ^{cd}	25.83±1.43 ^e	49.67±0.42 ^d	54.37±0.49 ^{ab}	49.23±0.15 ^b	51.37±0.84 ^c
50	34.93±0.6	28.3±1.25 ^c	50.87±3.07	47±0.1 ^{ab}	48.2±0.6 ^{ab}	15.03±1.12 ^f	51.17±0.6 ^c	51.47±0.75 ^d	48.73±1.19 ^c	54.3±0.7 ^a

表 8 辐照对塑料包装材料伸长率的影响
Tab.8 Effect of irradiation on elongation at break of plastic packaging materials

辐照剂量/kGy	PA/PE	PET/PE	PET/AL/PA	PA	PET	PP	PC	PE	PVDC	PVC
0	53.33±5.29	40.14±6.74 ^b	40.14±6.74	40.14±6.74	4.29±0	395.91±36.93 ^a	7.57±0.29 ^b	4.24±0.09 ^d	4.48±0.16	4.33±0.22
3	53.15±11.61	51.72±10.9 ^{ab}	51.72±10.9	51.72±10.9	4.19±0.09	404.14±32.36 ^a	8.43±0.29 ^a	4.34±0.08 ^d	4.48±0.21	4.34±0.08
6	52.81±22.4	51.76±7.03 ^{ab}	51.76±7.03	51.76±7.03	4.33±0.36	385.48±33.79 ^a	7.29±0.29 ^c	4.29±0.15 ^c	4.48±0.08	4.38±0.08
10	49.29±3.37	49.81±19.45 ^{ab}	49.81±19.45	49.81±19.45	4.19±0.09	323.29±13.41 ^a	7.47±0.3 ^{bc}	4.71±0.15 ^{bc}	4.62±0.22	4.43±0
15	44.48±13.2	46.57±4.94 ^{ab}	46.57±4.94	46.57±4.94	4.09±0.54	114.28±178.28 ^b	7.48±0.44 ^{bc}	4.52±0.21 ^{cd}	4.57±0.14	4.43±0
20	55±13.14	56.19±4.45 ^{ab}	56.19±4.45	56.19±4.45	3.91±0.08	20.43±14.38 ^{bc}	7.62±0.36 ^{bc}	4.62±0.08 ^{bc}	4.67±0.17	4.29±0
30	52.43±18.29	44±13.38 ^{ab}	44±13.38	44±13.38	3.91±0.08	8.76±1.23 ^{bc}	8±0.51 ^{ab}	4.67±0.17 ^b	4.57±0.14	4.43±0.14
40	58.19±16.92	59.33±13.73 ^a	59.33±13.73	59.33±13.73	3.95±0.16	3.71±0.38 ^c	7.38±0.36 ^{bc}	4.9±0.33 ^{ab}	4.62±0.16	4.29±0.15
50	50.52±5.11	23.76±3.92 ^c	23.76±3.92	23.76±3.92	4.14±0	1.71±0.15 ^c	7.24±0.36 ^c	5.14±0.15 ^a	4.62±0.08	4.48±0.08

($P>0.05$) ; PC , PET/PE 的伸长率组内差异达到显著 ($P<0.05$) ; 其他 3 类的伸长率达到极其显著 ($P<0.01$) 。

PC 的抗拉强度和伸长率在低剂量 (0~3 kGy) 辐照后均呈上升趋势,这可能是由于低剂量辐照会导致材料发生交联反应,从而使其值升高^[3],聚合物形成双键或发生交联反应,能使聚合物结构更紧密、更牢固。PP 在 6~50 kGy 的辐照剂量下,其抗拉强度与伸长率均显著下降,这可能是添加剂与裂解反应共同作用引起的^[18—19]。

3 结 语

材料在经过 ^{60}Co - γ 辐照的过程中,聚合物发生交联反应使材料之间结构的紧密性增加,增大了材料的抗拉强度和伸长率,反之降低;辐照过程中生成共轭双键或自由基会使材料颜色发生改变。材料的性质决定了其耐辐照的程度,辐照对材料物理性能的影响主要体现在其是否变硬、变脆或者颜色是否变化等方面,这些因素可直接表明材料经过辐照后稳定与否。依据表 2、2.1 小节及 2.2 小节中塑料包装材料色度值、抗拉强度及伸长率的分析结果,在暂时不考虑辐

照食品包装材料辐解及迁移行为的情况下,仅从感官性能、抗拉强度及伸长率方面总结出在 ^{60}Co - γ 射线辐照下,这 10 种塑料包装材料的适宜辐照强度,为相关辐照食品塑料包装材料的法律法规提供参考依据,即 PE , PVDC , PVC 等 3 种材料辐照敏感性强,辐照强度需控制在 ≤ 3 kGy 范围内,其效果较好;PP 辐照敏感性强,辐照强度需控制在 ≤ 10 kG,效果较好;PC 辐照敏感性强,辐照强度需控制在 ≤ 15 kGy,效果较好;PET/PE 在 0~40 kGy 的辐照强度内比较耐辐照,稳定性比较好,因此需控制辐照剂量在 ≤ 40 kGy,效果较好;PA/PE , PET/AL/PA , PA , PET 在 0~50 kGy 的辐照强度内比较耐辐照,几乎没有色差,稳定性比较好。

参考文献:

- [1] 扶庆权. 食品辐照技术在肉制品中的应用研究进展[J]. 安徽农业科学, 2014, 42(36): 13045—13046.
FU Qing-quan. The Latest Advance of the Application of Food Irradiation Technology in Meat Products[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2014, 42(36): 13045—13046.

- [2] 樊明武, 张春彝. 核辐射物理基础[M]. 广州: 暨南大学出版社, 2010: 195—211.
PAN Ming-wu, ZHANG Chun-lin. The Foundation of Nuclear Radiation Physics[M]. Guangzhou: Jinan University Press, 2010: 195—211.
- [3] 李戈, 顾少平, 于文军. 世界主要贸易国有关辐照食品的标准和法规要求[J]. 食品工业科技, 2002(11): 86—89.
LI Ge, GU Shao-ping, YU Wen-jun. The World's Major Trading Nations about the Irradiated Food Standards and Regulations[J]. Science and Technology of Food Industry, 2002(11): 86—89.
- [4] 傅垣洪. 辐射技术在塑料加工中的应用研究进展[J]. 合成树脂及塑料, 2018, 35(2): 83—87.
FU Yuan-hong. Research Progress to Application of Radiation In Plastic Processing[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2018, 35(2): 83—87.
- [5] CHIKAOUI K. Gamma Rays Irradiation Effects in Thin Film Polyethylene Terephthalate Polymer[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2019, 162: 18—22.
- [6] 陆茜, 王彪. ^{60}Co γ -射线辐照接枝对聚乙烯隔膜结构及性能的影响[J]. 合成纤维工业, 2017, 40(6): 22—27.
LU Qian, WANG Biao. Effect of ^{60}Co γ -ray Irradiation Modification on Structure and Properties of Polyethylene Membrane[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2017, 40(6): 22—27.
- [7] 刘秋堂, 余晓容, 李倩. 紫外光辐照对注射成型聚碳酸酯制品光学性能和拉伸性能的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2018, 36(4): 621—625.
LIU Qiu-tang, YU Xiao-rong, LI Qian. Effect of Ultraviolet Irradiation on Optical and Tensile Properties of Injection Molding Polycarbonate Products[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2018, 36(4): 621—625.
- [8] GOULAS A E, RIGANAKOS K A, KONTOMINAS M G. Effect of Ionizing Radiation on Physicochemical and Mechanical Properties of Commercial Monolayer and Multi-layer Semirigid Plastics Packaging Materials[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2004, 69(5): 411—417.
- [9] WILSKI H. The Radiation Induced Degradation of Polymers[J]. Radiation Physics and Chemistry, 1987, 29(1): 1—14.
- [10] GEORGE A J, KUMAR R, SAJEEVKUMAR V A. Effect of γ -irradiation on Commercial Polypropylene Based Mono and Multi-layered Retortable Food Packaging Materials[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2007, 76(7): 1205—1212.
- [11] BUCHALLA R, BEGLEY T H. Characterization of Gamma-irradiated Polyethylene Terephthalate by Liquid-chromatography-mass-spectrometry (LC-MS) with Atmospheric-pressure Chemical Ionization (APCI)[J]. Radiation Physics Chemistry, 2006, 75: 129—137.
- [12] 康智勇, 杨浩雄. 我国塑料食品包装的安全性分析[J]. 中国塑料, 2018, 32(10): 13—19.
KANG Zhi-yong, YANG Hao-xiong. A Brief Analysis of Safety Concerns for Plastic Food Packaging Materials in China[J]. China Plastics, 2018, 32(10): 13—19.
- [13] 曹一歆, 张秋艳, 罗刚, 等. 简述便携式精密色差仪在光伏组件色差问题上的应用[J]. 电子质量, 2017(9): 43—46.
CAO Yi-xin, ZHANG Qiu-yan, LUO Gang, et al. The Application of Precision Colorimeter in the Photovoltaic Modules Chromatic Aberration Phenomenon[J]. Electronics Quality, 2017(9): 43—46.
- [14] ZHU S, RAMASWAMY H S, SIMPSON B K. Effect of High-pressure Versus Conventional Thawing on Color, Drip Loss and Texture of Atlantic Salmon Frozen by Different Methods[J]. Lebensmittel-wissenschaft Und-technologie, 2004, 37(3): 291—299.
- [15] 吴涛. 高热稳定性 PC/PET 复合材料的制备、结构及性能研究[D]. 杭州: 杭州师范大学, 2016: 5—8.
WU Tao. Investigations on the Preparation, Structures and Properties of PC/PET Composites with High Thermostability[D]. Hangzhou: Hangzhou Normal University, 2016: 5—8.
- [16] 孙常勇. 食品接触材料 (PP、PET) 在光、湿热环境中的使用寿命及生物安全性评估[D]. 青岛: 青岛大学, 2017: 2—3.
SUN Chang-yong. Life Expectancy and Biosafety Assessment of Food Contact Materials (PP, PET) in Light and Hygrothermal Environment[D]. Qingdao: Qingdao University, 2017: 2—3.
- [17] PERERA R, ALBANO C, GONZÁLEZ J. The Effect of Gamma Radiation on the Properties of Polypropylene Blends with Styrene-butadiene-styrene Copolymers[J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 85(2): 741—750.
- [18] MIZANI M, SHEIKH N, EBRAHIMI S N, et al. Effect of Gamma Irradiation on Physico-mechanical Properties of Spice Packaging Films[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2009, 78(9): 806—809.
- [19] HAJI-SAEID M, SAMPA M H O, CHMIELEWSKI A G. Radiation Treatment for Sterilization of Packaging Materials[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2007, 76(8/9): 1535—1541.