

·研究论文·

聚乙烯的辐射致色及机理研究

汪辉亮 王 春 陈文

(北京师范大学化学系 北京 100875)

摘要 为了探求聚乙烯(PE)辐射致色的主要原因,用测色色差计测定了高密度聚乙烯(HDPE)和低密度聚乙烯(LDPE)在不同剂量辐照时及其在辐照后黄度的变化,并用 ESR 谱仪和紫外可见光谱仪测定了辐照时自由基、共轭双键的生成,辐照后存放时自由基的衰减和共轭双键的变化。结果表明,HDPE 比 LDPE 更容易辐射致色,经不同剂量辐照后的 PE 的黄度均随存放时间增加而降低,最后趋于稳定。辐照时自由基的生成以及辐照后存放时自由基的衰减规律和 PE 黄度的变化非常相似,但辐照时共轭双键的生成以及辐照后的变化与 PE 黄度的变化不同,PE 的辐射致色主要是由生成的陷落自由基引起的。

关键词 聚乙烯(PE),辐射致色

中图分类号 O631.3⁺3, O631.3⁺4, O632.12

绝大部分聚合物在高能射线辐照后均会发生颜色变化,然而,人们对辐射致色很少注意,因而,这一领域没有得到很好的研究。近年来,对辐射引起的聚合物的变色越来越引起人们的关注,国际上已有人进行较为系统的研究^[1,2]。文献[3—5]解决聚合物辐射致色的方法都是往聚合物中添加一些助剂,如抗氧剂、游动剂等。对聚合物辐射致色机理的研究进行得不多,一般认为聚合物的辐射致色主要是由两方面的因素引起:一是形成共轭双键;二是自由基或离子的陷落^[6]。对不同类型的聚合物,其辐射致色机理可能会有很大的差别。研究聚合物的辐射致色机理具有很大的意义,因为它可以对解决聚合物辐射致色提供理论上的依据,同时,也对光照下聚合物的变色有参考价值。本工作就聚乙烯的辐射致色进行了较为系统的研究,并通过 ESR、UV 等手段研究了聚乙烯辐射致色的机理。

1 材 料 和 方 法

1.1 原料和试剂

低密度聚乙烯(LDPE)粒料, MFI 为 2.0g/10min, $\overline{M}_n = 7.27 \times 10^3$, 结晶度为 38.7%;高密度聚乙烯(HDPE)粉料, MFI 为 0.85g/10min, $\overline{M}_n = 1.18 \times 10^4$, 结晶度为 63.2%;均为燕山石化化工一厂生产。

1.2 辐照样品的准备和照射

用平板硫化机(XQLB 型, 25 吨, 上海第一橡胶机械厂)在 $140 \pm 5^\circ\text{C}$ 将 PE 预热 7min, $150\text{kg}/\text{cm}^2$ 条件下保压 3min, 取出后立即置于自来水中淬冷, 制成 1mm 厚的薄片。用同样的方法制成约 0.1mm 厚的 PE 薄膜。对需要在氮气中辐照的样品用塑料小袋密封, 在辐照前的一周内用高纯氮气反复换气。用 γ 射线对样品进行辐照, 剂量率为 17kGy/h。

北京师范大学青年科学基金资助

第一作者:汪辉亮,男,1970年9月出生,1997年毕业于北京师范大学,化学系博士,副教授,高分子辐射化学专业

收稿日期:2000-07-10

1.3 黄度的测定

用北京奥依克仪器公司生产的 TC-1 测色色差计测量辐照过的 PE 薄片的黄度(又称黄度指数, YI), 使用前预热 0.5h。黄度计算公式为

$$YI=100(1.30 X_{10} - 1.15 Z_{10})/Y_{10}$$

式中, X_{10} 、 Y_{10} 、 Z_{10} 分别为国际照明委员会(CIE)1964年规定的 10° 视野的光谱三刺激值。

1.4 辐照后黄度的测定

将辐照过的 PE 样品在 50°C 恒温箱中放置不同的时间, 然后测其黄度。

1.5 PE 膜紫外吸光度的测定

将制成的薄膜裁成长宽各 1.0cm 的小片, 用 γ 射线辐照不同剂量。用澳大利亚 Varian 公司生产的 DMS-300 紫外可见光谱仪测量辐照后的 PE 薄膜在波长为 226.5nm 处的吸光度。薄膜厚度用厚度仪测定。取膜的厚度 1mm 为基准对吸光度作校正。

将辐照后的 PE 薄膜在 50°C 下恒温, 然后测定其在波长为 226.5nm 处的吸光度随时间的变化。对辐照后 PE 薄膜吸光度的变化未作膜厚度校正。

1.6 各种 PE 样品的烷基自由基相对浓度的测定

将各种 PE 样品在空气中辐照后立即放入液氮中保存, 然后, 用日本 JEOL 公司 JES-1FEIXG ESR 谱仪测定在 PE 中生成的烷基自由基相对浓度。ESR 谱仪功率为 1mW, 磁场强度为 $3200 \pm 250\text{G}$, 调制 FR 为 9.4GHz, 模为 6.3G。ESR 信号用测量放大倍数和样品质量归一。将辐照 25kGy 后的样品置于 50°C 恒温箱中, 放置不同时间后再用 ESR 测定烷基自由基相对浓度。

2 结果和讨论

2.1 HDPE 和 LDPE 的辐射致色

我们选用了不含任何添加剂的 HDPE 和 LDPE。它们在不同气氛中辐照的黄度变化与辐照剂量的关系如图 1 所示。

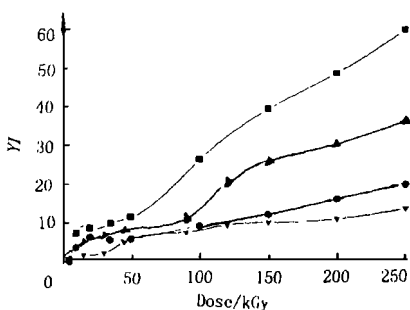


Fig. 1 Effect of radiation dose on the change of YI of HDPE and LDPE in air or N_2

■ HDPE in air, ● LDPE in air,
▲ HDPE in N_2 , ▼ LDPE in N_2

从图 1 可以看出, 两种 PE 样品的黄度均随辐照剂量的增加而增加。在辐照剂量低于 20kGy 时, 黄度的变化较快, 在辐照剂量较大时, 上升趋势减缓。从图 1 还可以看出, 在相同的辐照剂量下, HDPE 的黄度比 LDPE 的黄度大。对同一种 PE 样品而言, 在相同的辐照剂量下, 在氮气中辐照时的黄度比在空气中辐照时的低。特别是 HDPE 在辐照剂量较高时这种差别尤为明显, 而 LDPE 的这种差别不是太大。这说明不同的 PE 在辐照过程中变色的情况相差很大, 辐照气氛对 PE 的辐射致色的影响也很大。

如前所述, 对于聚合物的辐射致色一般认为主要是由两方面的因素引起: 一是形成共轭双键; 二是自由基或离子的陷落。

2.2 HDPE 和 LDPE 在辐照下的自由基相对浓度和吸光度的变化

HDPE 和 LDPE 在用 γ 射线辐照后均有烷基自由基生成, 它们的 ESR 谱图一样。未加添加剂的 HDPE 和 LDPE 样品的烷基自由基相对浓度与辐照剂量的关系如图 2 所示。从图 2 可

见,当辐照剂量小于 150kGy 时,两种样品的烷基自由基相对浓度均随辐照剂量的增大较快地增加。当辐照剂量大于 150kGy 时,LDPE 的烷基自由基相对浓度随辐照剂量的增大而降低,而 HDPE 的烷基自由基相对浓度随辐照剂量的增大缓慢增加,在 200kGy 之后,出现下降的趋势。在相同辐照剂量下,HDPE 样品的烷基自由基相对浓度始终大于 LDPE 样品的烷基自由基相对浓度。这与图 1 中两种 PE 样品的黄度随辐照剂量的变化趋势很相似。

辐照后的 PE 的紫外光谱图中,在 226.5nm 处有一吸收峰生成。这是由于在 PE 内有共轭双键生成引起的。在辐照不同剂量后,HDPE 和 LDPE 的薄膜中在 226.5nm 处的吸光度 (A) 的变化如图 3 所示。从图 3 可见,随着辐照剂量的增加,PE 膜的吸光度呈逐渐上升的趋势,并且在辐照剂量较低时,几乎呈线性增加,当辐照剂量较高时上升速度有减慢的趋势。在相同辐照剂量下,两种样品的吸光度比较接近,HDPE 的吸光度均比 LDPE 的略低。

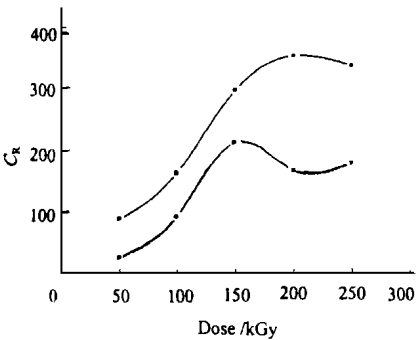


Fig. 2 Effect of radiation dose on the free radical relative concentration (C_R)
 ■ HDPE, ● LDPE

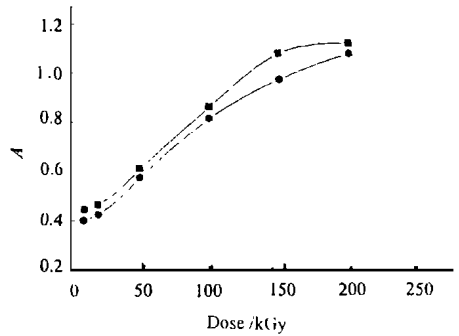


Fig. 3 Effect of radiation dose on the absorbance at 226.5nm of HDPE and LDPE film
 ■ LDPE, ● HDPE

如果 PE 的颜色变化主要是由共轭双键的生成引起的,那么代表共轭双键的吸收峰的吸光度的变化就应当和黄度的变化一致。但事实上并不是这样。这就说明 PE 辐射致色的主要原因不是共轭双键的生成。从自由基的生成和共轭双键的生成两个方面来看,PE 辐射致色的主要原因是由于自由基的生成而不是共轭双键的生成。

2.3 HDPE 和 LDPE 在辐照后黄度、自由基相对浓度和吸光度的变化

我们比较了辐照后自由基和共轭双键的变化与辐照后 PE 黄度的变化,从另一个方面来确定 PE 辐射致色的主要原因。辐照不同剂量后的 HDPE 样品的黄度随时间变化的关系如图 4 所示。由图 4 可见,随着恒温时间的增加,辐照不同剂量后的 PE 样品的黄度均呈下降趋势,开始时下降较快,随后下降速度逐渐减慢,最后趋于稳定。

辐照后 HDPE 和 LDPE 样品的烷基自由基相对浓度随恒温时间的变化如图 5 所示。由图 5 可见,PE 样品的烷基自由基相对浓度随恒温时间的增加开始下降较快,随后下降速度逐渐减慢,最后趋于稳定。并且在相同的恒温时间下,HDPE 的烷基自由基相对浓度始终大于 LDPE 的烷基自由基相对浓度。这与辐照后黄度随恒温时间的变化情况非常相似。

辐照不同剂量后的 PE 薄膜在 226.5nm 处的吸光度与恒温时间的关系如图 6 所示。从图 6 可见,随着恒温时间的逐渐增加,辐照不同剂量后的 PE 薄膜的吸光度均呈缓慢上升的趋势。

如果 PE 的辐射致色主要是由共轭双键的生成引起的,那么辐照后 PE 的黄度变化就应当与辐照后的 PE 薄膜的吸光度的变化一致。但实际上却相反(见图 4、6)。而辐照后的 PE 中

烷基自由基相对浓度随存放时间的变化规律却和辐照后 PE 的黄度变化非常一致。这从另一个方面说明 PE 的辐射致色主要是由自由基引起的,而不是由共轭双键的生成引起的。

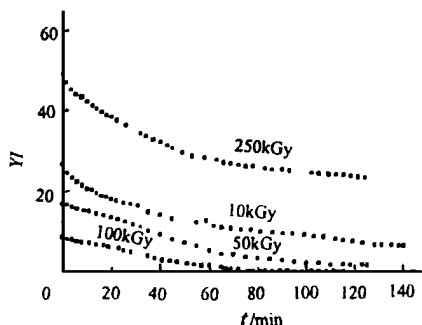


Fig. 4 The change of YI of HDPE irradiated different dose with storage time

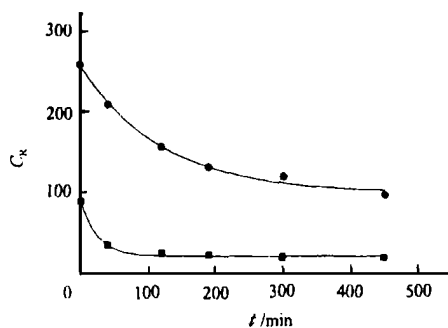


Fig. 5 The decay of free radical relative concentration (C_r) of HDPE and LDPE with storage time

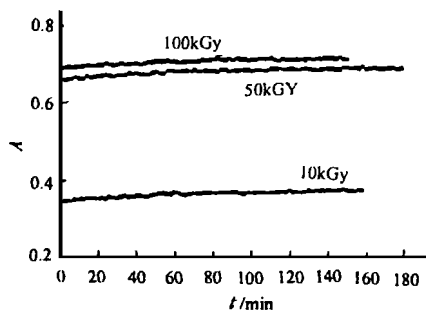


Fig. 6 The change of absorbance of HDPE irradiated different dose with storage time

从图 1、2 可以看出, PE 的黄度随辐照剂量的变化和 PE 中生成的自由基浓度随辐照剂量的变化并不完全一致。这是因为用 ESR 测得的自由基包括了在无定形区中产生的自由基和在结晶区中产生的陷落自由基的总和。但这两部分自由基在行为上有区别。实验中选用的 LDPE 和 HDPE 的分子量相差不大,但结晶度相差很大。LDPE 的结晶度只有 38.7%,而 HDPE 有 63.2%。我们知道, γ 射线的能量很大,它不具有选择性,对在结晶区和无定形区的分子均能发生作用,因而,在结晶区和无定形区都会产生自由基。但是,它们的反应活性却有很大的区别。

在无定形区的自由基可以通过交联、接枝或与 O_2 等发生反应而很快被消耗掉。由于结晶区中分子链作规整密堆积,在结晶区中的自由基被牢固地陷落其中,它的反应活性就会被大大降低。这种陷落自由基的寿命较长,可以达到几天或数月。这种自由基一般需在升高温度使晶粒熔化时才能发生反应。氧分子扩散进入结晶区也可以和陷落自由基反应,这一反应受氧分子扩散速度的限制^[6]。也有观点认为,氧分子不能扩散进入结晶区,而是在结晶区中的自由基通过链转移反应迁移到晶体表面,再和氧分子等发生反应^[7]。由于, HDPE 的结晶度比 LDPE 的大很多,因此,在相同的辐照剂量下,在 HDPE 中产生的陷落自由基的浓度必然比在 LDPE 中产生的陷落自由基的浓度大很多,这是 HDPE 的黄度比 LDPE 的黄度大的根本原因。在辐照剂量低于 20kGy 时, HDPE 和 LDPE 的黄度变化都较快,这是由于在辐照剂量较小时,在 PE 中产生的自由基数量较少,而且比较分散,自由基之间发生重合反应的可能性比较小,即产生的自由基很少被消耗掉,所以,自由基浓度随辐照剂量增加很快, PE 的黄度变化也较快。在辐照剂量较大时,在 PE 中产生的自由基增多,自由基之间发生重合反应的可能性增大,另外,也有更多的自由基和氧分子发生反应,所以自由基浓度的上升趋势减缓,黄度的变化也就减缓。当辐照剂量足够大时,自由基的生成速度和消耗速度达到平衡时, PE 的黄度将不再增大。

辐照后 PE 样品的烷基自由基浓度随恒温时间的增加开始时下降较快,随后下降速度逐渐减慢,最后趋于稳定。LDPE 样品的烷基自由基浓度很快就降至很低,并基本保持不变。而 HDPE 在较长时间后依然有缓慢下降的趋势。这是因为在 HDPE 中的陷落自由基较多,它需要 O₂ 等小分子慢慢扩散入结晶区。

综上所述可知,PE 辐射致色的主要原因是由于陷落自由基的生成。

对于在相同的辐照剂量下,在氮气中辐照时 PE 的黄度比在空气中辐照时低这一结果可作如下解释。当 PE 在空气中辐照时,在 PE 中生成的烷基自由基很快与空气中的 O₂ 发生反应生成烷基过氧自由基,烷基过氧自由基的寿命一般比较长,它能够从其它 PE 分子上夺取氢生成高分子氢过氧化物(POOH)和另一个烷基自由基



这里产生的另一个 P·可以按反应式(1)迅速地与 O₂ 反应又形成 POO·。随着反应式(1)、(2)连续不断地进行,其结果是一方面使聚合物继续氧化,另一方面生成越来越多的氢过氧化物。当 POOH 越来越多时,它会分解生成新的自由基,这些自由基又可以从 PE 分子夺取氢生成 P·



当各种反应形成的自由基达到一定的浓度时,由于彼此相碰而导致链终止,生成不活泼产物,如



所以,PE 在空气中辐照时,由于 O₂ 的存在,烷基自由基可以发生一系列反应,生成新的自由基。而在 N₂ 中辐照时,烷基自由基只能通过自由基重合反应而消耗掉,不能产生新的自由基。因此,从自由基的角度来考虑很容易理解在相同的辐照剂量下,在空气中辐照时 PE 的黄度比在 N₂ 中辐照时的高。

参 考 文 献

- 1 Clough R L, Gillen K T. J Radiat Phys Chem, 1996, **48**(5):583-594
- 2 Klemchuk P P, Horng P L. Polym Deg Stab, 1991, **34**(1-3):333-346
- 3 Burton Lester P J. Eur Pat Appl, EP 735,089, 15
- 4 Munakata Y, Kumimoto K, Tomita H. Jpn Tokkyo Koho, Japan Pat, 07 82,425 [95 82,425], 8
- 5 汪辉亮,孔祥波,陈文琇.辐射研究与辐射工艺学报,1999, **17**(2):70-75

WANG H L, KONG X B, CHEN W X. *J Radiat Res Radiat Proces*, 1999, **17**(2): 70—75

6 Chapiro A. *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*. London: Interscience Publishers, 1962, 347—349

7 Dunn T S, Williams J L. *J Indu Irradia Technol*, 1983, **1**(1): 33—49

STUDY ON RADIATION DISCOLORATION OF PE AND ITS MECHANISMS

WANG Huiliang WANG Chun CHEN Wenxiu

(*Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875*)

ABSTRACT In order to find the major reason for the radiation discoloration of PE, the changes of yellow index (*YI*) of HDPE and LDPE under γ irradiation in air or N_2 and after irradiation are measured using colorimeter. The growth and decay of alkyl free radical formed in HDPE and LDPE, and the change of the absorbance of conjugated double bonds formed in PE are measured using ESR and UV—Visible spectrometer. The *YI* of HDPE is higher than that of LDPE at the same radiation dose. The *YI* of PE irradiated in air is higher than that of PE irradiated in N_2 at the same radiation dose. The *YI* of PE irradiated different dose decreases with post—irradiation storage time firstly, up to a certain time, it becomes stable. It is found that the formation and decay of free radicals is very similar to that of the change of *YI*, whereas, the change of the absorbance of conjugated double bonds formed in PE is different to the change of *YI*. The results are discussed, it is believed that the major reason for the radiation discoloration is the formation of trapped free radicals.

KEYWORDS Polyethylene (PE), Radiation induced discoloration

CLC O631.3⁺³, O631.3⁺⁴, O632.12