

HALS 对 PE 辐射致色的影响

汪辉亮 王 春 陈文琇

(北京师范大学化学系 北京 100875)

摘要 研究了受阻胺类光稳定剂(HALS)对聚乙烯(PE)辐射致色的影响。发现各种 HALS 均能减少 PE 的辐射致色。在辐照剂量低于 100kGy 时,添加五甲基 HALS 的 PE 的黄色比添加相应的四甲基 HALS 的 PE 的黄色略高;而在辐照剂量高于 100kGy 时,结果相反。并且发现,在相同的辐照剂量下,添加聚合物型 HALS 的 PE 的黄色比添加相应的单体型 HALS 的 PE 的黄色低一些。还测定了添加 HALS 的 PE 在辐照后烷基自由基、羰基的生成。发现,在辐照剂量较大时,添加 TPM 的 PE 的烷基自由基相对浓度大于添加 PPM 的烷基自由基相对浓度。在辐照剂量较低时,含五甲基 HALS 的 PE 薄膜的羰基指数比含四甲基 HALS 的 PE 薄膜的小,而在辐照剂量较高时,结果相反。认为 HALS 通过清除自由基抑制 PE 的辐射致色。

关键词 聚乙烯(PE),辐射致色,受阻胺类光稳定剂(HALS)

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,对辐射致色人们还很少注意。近年来,在一些新的应用领域中聚合物的辐射致色的报道越来越引起人们的关注,国际上已有对辐射致色进行研究的报道^[1,2]。如一次性使用的医用塑料器材在辐射消毒过程中会变黄,在辐射固化或辐射交联中也有辐射致色的问题存在。文献[3]对解决聚合物辐射致色的方法,是往聚合物中添加一些抗氧剂、游动剂等。受阻胺类光稳定剂(HALS)是一类很优秀的稳定剂,它们可以有效地阻止聚合物的光降解或辐射降解,但它们对聚合物的辐射致色的影响还没有报道。文献[4]对 HALS 及抗氧剂对聚丙烯辐射致色的影响进行了研究。本工作拟就 TPM、PPM、PTPM、PPPM 等受阻胺光稳定剂对聚乙烯辐射致色的影响进行了研究。

1 材料和方法

1.1 原料

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%;燕山石化化工一厂生产。2,2,6,6-四甲基哌啶醇基-4-甲基丙烯酸酯(TPM), 1,2,2,6,6-五甲基哌啶醇基-4-甲基丙烯酸酯(PPM), TPM 的均聚物 PTPM 和 PPM 的均聚物 PPPM 均为自制^[5]。

1.2 样品的准备和照射

分别将各种助剂用乙醇溶解,再添加到 PE 粉料中,混合均匀,晾干。助剂的添加量均为 PE 质量的千分之一。然后用 XQLB 型 25 吨平板硫化机(上海第一橡胶机械厂)在 $140 \pm 5^\circ\text{C}$ 时,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,制成厚度为 1mm 薄片。用同样方法制成约 $30\mu\text{m}$ 厚的薄膜。在空气中用 γ 射线对样品进行辐照,剂量率为 $12\text{kGy}/\text{h}$ 。

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 年博士毕业于北京师范大学化学系,高分子辐射化学专业,副教授
收稿日期:初稿 2000-11-02, 修回 2000-12-07

1.3 黄度的测定

用 TC-1 测色色差计(北京奥依克仪器公司)测量辐照过的 PE 薄片的黄度(又称黄度指数, YI)。每个试样测 5 个平行样, 取其平均值。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 CIE(国际照明委员会)1964 年规定的 10° 视野的光谱三刺激值。

1.4 PE 膜羰基指数的测定

将辐照过的聚乙烯薄膜样品用美国 Nicolet 公司 Nicolet 170SX 傅立叶红外光谱仪进行测定。选择在辐照过程中几乎不发生变化的亚甲基作为内标。测量各种样品中亚甲基峰(波数范围选取为 $1385-1327\text{cm}^{-1}$, 最大吸收 1367cm^{-1})、羰基峰($1770-1650\text{cm}^{-1}$, 1716cm^{-1})的吸光度, 然后根据公式求算羰基指数(Carbonyl Index, CI)。在测量前对各个峰均进行基线校正。

$$CI = \frac{A_{1716}}{A_{1367}}$$

1.5 各种 PE 样品的烷基自由基浓度的测定

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。

2 结果和讨论

2.1 HALS 对 PE 黄度变化的影响

我们分别比较了两对四甲基和五甲基 HALS(即 TMPM 和 PMPM, PTMPM 和 PPMPM)对 PE 在辐照下黄度变化的影响。这两对 HALS 中每一对的分子结构中唯一的差别是在前者的哌啶环中 N 上连接的是 H, 而在后者 N 上连接的是 CH_3 。文献[6, 7]及我们的实验结果^[5]均表明五甲基 HALS 比相应的四甲基 HALS 更能有效地提高聚烯烃的耐辐射性能。但它们对聚烯烃的辐射致色的影响还未见报道。

分别添加 TMPM、PMPM 的 PE 的黄度与辐照剂量的关系如图 1 所示。图 1 中同时比较了不含任何添加剂的 PE 的黄度随辐照剂量的变化。从图 1 可以看出, 在相同辐照剂量下, 添加有 TMPM 或 PMPM 的 HDPE 的黄度均比无任何添加剂的 HDPE 的黄度低。这说明 HALS 能够比较有效地降低 PE 的辐射致色。

在辐照剂量低于 100kGy 时, 分别添加 PMPM 或 TMPM 的 PE 的黄度非常接近, 添加 PMPM 的 PE 的黄度略高于添加 TMPM 的黄度; 在 100kGy 以后, 添加 PMPM 的 PE 的黄度比添加 TMPM 的低。这说明在辐照剂量较高时, 五甲基 HALS 比相应的四甲基 HALS 更能有效地防止 PE 的辐射致色。

分别单独添加 PTMPM、PPMPM 的 PE 的黄度与辐照剂量的关系如图 2 所示。从图 2 可见, 当辐照剂量 $< 100\text{kGy}$ 时, 添加 PPMPM 的 PE 的黄度略大于添加 PTMPM 的 PE 的黄度, 当辐照剂量 $> 100\text{kGy}$ 时, 添加 PTMPM 的 PE 的黄度大于添加 PPMPM 的 PE 的黄度。

从图 1、图 2 可以发现, 在辐照剂量较低时, 四甲基 HALS(TMPM、PTMPM)比相应的五甲基 HALS(PMPM、PPMPM)在防止 PE 辐射致色的效果上略好一点。而在辐照剂量较高时, 五甲基 HALS 更能有效地减少 PE 的辐射致色。

比较图 1、图 2 后还可以发现,在辐照剂量较高时,相同的辐照剂量下,添加聚合物型 HALS(PTMPM 或 PPMPM)的 PE 的黄度比添加相应的单体型 HALS(TMPM 或 PMPM)的 PE 的黄度低一些。这说明聚合物型 HALS 比相应的单体型 HALS 在阻止 PE 的辐射致色上更有效一些。

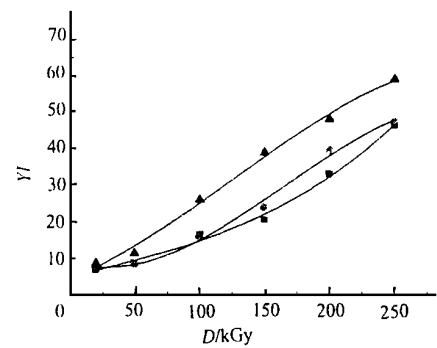


Fig.1 Effect of radiation dose on the change of YI of PE and PE added TMPM or PMPM separately
■ PMPM, ●TMPM, ▲PE

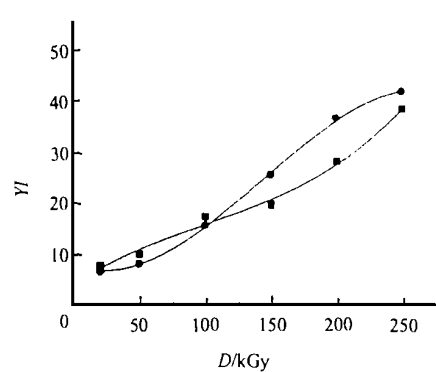


Fig.2 Effect of radiation dose on the change of YI of PE added PTMPM or PPMPM separately
■ PPMPM, ●PTMPM

2.2 添加 HALS 的 PE 在辐照后烷基自由基的生成及衰减

分别单独添加 TMPM、PMPM 的 PE 样品的烷基自由基相对浓度与辐照剂量的关系如图 3 所示。在添加有 HALS 的 PE 中生成的烷基自由基相对浓度随辐照剂量的增加开始上升较快,在 150kGy 之后出现增加变缓或下降的趋势。在 50kGy 时,添加 PMPM 的 PE 的烷基自由基相对浓度比添加 TMPM 的 PE 的烷基自由基相对浓度略高,在辐照剂量较大时,添加 TMPM 的 PE 的烷基自由基相对浓度大于添加 PMPM 的烷基自由基相对浓度。这与黄度的变化趋势基本一致。

分别单独添加 TMPM、PMPM 的 PE 的烷基自由基相对浓度与恒温时间的关系如图 4 所示。添加 TMPM、PMPM 的 PE 的烷基自由基相对浓度随恒温时间的增加呈逐渐减小最后趋于稳定的趋势,并且在恒温时间相同时,添加 TMPM 的 PE 的烷基自由基相对浓度始终大于添加 PMPM 的 PE 的烷基自由基相对浓度。

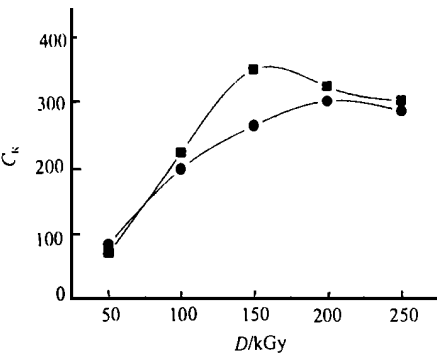


Fig.3 Effect of radiation dose on the free radical relative concentration (C_R) in HDPE added TMPM or PMPM
■TMPM, ●PMPM

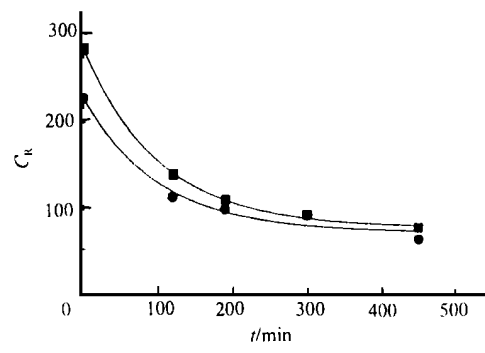


Fig.4 The decay of free radical relative concentration of HDPE added TMPM or PMPM with storage time
■TMPM, ●PMPM

从添加有 HALS 的 PE 中烷基自由基的生产和衰减情况可以说明引起 PE 辐射致色和自由基的生成有一定关系。

2.3 添加 HALS 的 PE 在辐照后羰基的生成情况

为进一步了解四甲基 HALS 和五甲基 HALS 对 PE 辐射致色不同影响效果的原因,测定了分别添加有各种 HALS 的 PE 在辐照后羰基的生成情况。不含添加剂的 PE 薄膜及含添加剂 TPM、PMPM、PTMPM、PPMPM 的 PE 的羰基指数与辐照剂量的关系如图 5、6 所示。

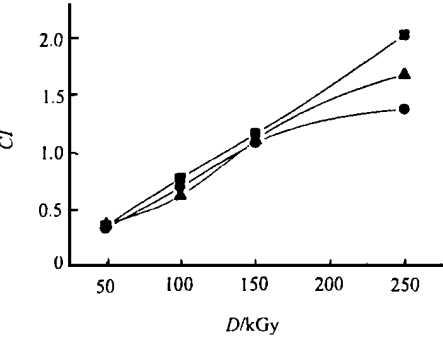


Fig.5 Effect of radiation dose on the change of carbonyl index of PE film and PE films added TPM or PMPM
■ PE, ● TPM, ▲ PMPM

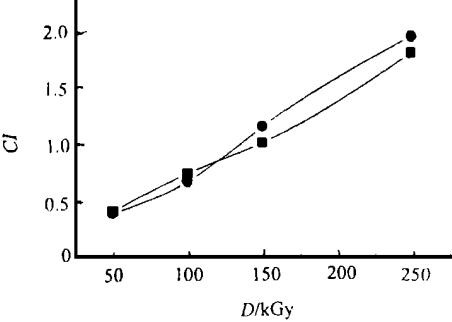


Fig.6 Effect of radiation dose on the change of carbonyl index of PE film and PE films added PTMPM or PPMPM
■ PTMPM, ● PPMPM

由图 5、图 6 可知,随着辐照剂量的增加,PE 薄膜的羰基指数均呈增加趋势。在辐照剂量相同的情况下,未含添加剂的 PE 薄膜的羰基指数比所有添加有 HALS 的 PE 薄膜的都大。这说明 HALS 能够抑制羰基的生成。

在图 5、图 6 中,羰基指数曲线均出现交叉情况。即在辐照剂量较低时,含 PMPM(PPMPM)的 PE 薄膜的羰基指数比含 TPM(PTMPM)的 PE 薄膜的小,而在辐照剂量较高时,结果相反。这与分别添加这些 HALS 的 PE 的黄色随辐照剂量的变化情况正好相反。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^[8]。如能有效地清除自由基和防止共轭双键的形成就能防止聚合物的辐射致色。

聚烯烃的辐射降解机理已得到很多研究^[9,10],通常认为引起辐射降解的主要物质是自由基和氢过氧化物。四甲基和五甲基 HALS 在稳定机理上有很多相似之处,它们都是通过清除自由基和分解氢过氧化物来使聚合物稳定的^[11,12]。清除陷落自由基本身就可以减少辐射致色,同时由于清除自由基和分解氢过氧化物可以进一步阻止共轭双键的形成,因而也就能降低由于辐射产生的颜色变化。这就是 HALS 能够比较有效地降低 PE 的辐射致色的原因。一些实验结果表明,五甲基 HALS 比相应的四甲基 HALS 更能有效地提高聚烯烃的耐辐射性能。Kurumada 等^[6]认为,五甲基 HALS 比四甲基 HALS 稳定效果更好的原因是前者有更多的稳定步骤。五甲基 HALS 能够与氢过氧化物和过氧自由基较快地发生反应。这些反应的结果是三级胺转变成了二级胺,即由五甲基 HALS 转变为四甲基 HALS,因而五甲基 HALS 比四甲基 HALS 的稳定步骤要多。

3 结论

我们在实验中发现,五甲基 HALS 和四甲基 HALS 对 PE 辐射致色的影响中有一个有趣的交叉现象。在辐照剂量较低时,四甲基 HALS 比五甲基 HALS 更能有效地阻止辐射致色;而在辐照剂量较高时,五甲基 HALS 比四甲基 HALS 更有效。在自由基、羰基的生成中也有类似的现象。它们之间应当有一定的内在关系。

我们分析认为,五甲基 HALS 虽然比四甲基 HALS 有更多的稳定步骤,但其并非在所有情况下都比四甲基 HALS 的效果好。在辐照剂量较小时,PE 中生成的过氧自由基和氢过氧化物还不多,四甲基 HALS 可以很快地和它们反应生成高效的氮氧自由基,氮氧自由基能够很快地清除烷基自由基、过氧自由基和分解氢过氧化物,因而可以比较有效地防止 PE 的辐射致色。五甲基 HALS 虽然也可以与氢过氧化物和过氧自由基较快地发生反应,但需要经过一系列反应才能生成四甲基 HALS,进而生成高效的氮氧自由基。因此,五甲基 HALS 发生作用比四甲基 HALS 要慢一些。但在辐照剂量较高时,由于已有较多的氢过氧化物和过氧自由基生成,四甲基 HALS 和它们反应后,一部分已转化为不具反应活性的物质,作用效果有所降低。而五甲基 HALS 只有一部分已转变为四甲基 HALS,生成了高效的氮氧自由基,另外一部分继续转变为四甲基 HALS 发生作用。所以在辐射剂量较高时,由于五甲基 HALS 比四甲基 HALS 有更多的稳定步骤,因而能够更有效地清除自由基,从而减少了聚乙烯的辐射致色。

图 3 结果表明我们的上述分析是正确的。在辐照剂量较低时,TMPM 更能有效地清除烷基自由基,因而添加 TMPM 的 PE 中烷基自由基的相对浓度比添加 PMPM 的低。但随辐照剂量的增加,添加 PMPM 的 PE 中烷基自由基的相对浓度更低。图 5、6 的结果也可以用上面的分析来解释。在辐照剂量较低时,四甲基 HALS 更能有效地清除烷基自由基、过氧自由基和分解氢过氧化物,生成更多的稳定羰基化合物。在辐照剂量较高时,则是使用五甲基 HALS 的 PE 中生成更多的稳定羰基化合物。

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 Munakat A Y, Kumimoto K, Tomita H. Jpn Tokyo Koho Japan patent 07 82,425 [95 82,425]
- 4 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 Proc, 1999, **17**(2): 70—75
- 5 WANG H L, CHEN W X. J Appl Polym Sci, 1998, **69**:2649—2656
- 6 Kurumada T. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1985, **23**:1477—1483
- 7 Gugumus F. Polym Deg Stab, 1991, **34**:205—241
- 8 Chapiro A. Radiation Chemistry of Polymeric Systems. London: Interscience Publishers, 1962:347—348
- 9 Becker R F, Carlsson D J, Cooke J M *et al*. Polym Deg Stab, 1988, **22**:313—323
- 10 Falicki S, Gosciniak D J, Cooke J M *et al*. Polym Deg Stab, 1994, **43**:1—7
- 11 Gugumus F. Polym Deg and Stab, 1994, **44**:299—322
- 12 Gijssman P, Hennekens J, Tummers Daan. Polym Deg and Stab, 1993, **39**:255—283

EFFECT OF HALS ON RADIATION DISCOLORATION OF PE

WANG Huiliang WANG Chun CHEN Wenxiu

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

ABSTRACT The effects of hindered amine light stabilizers (HALS) on the radiation-induced discoloration of polyethylene (PE) are studied by measuring the yellowness index (YI) of PE. It is found that all the HALS used are effective in preventing PE from radiation-induced discoloration. The YI of PE added pentamethyl HALS (PMPM, PPMPM) is a little higher than that of PE added corresponding tetramethyl HALS (TMPM, PTMPM) when radiation dose is lower than 100kGy , but when the radiation dose is higher than 100kGy , the YI of PE added pentamethyl HALS is lower. Pentamethyl HALS is more effective in preventing PE from radiation-induced discoloration when radiation dose is higher. It is also found that polymeric HALS is more effective in preventing PE from radiation-induced discoloration than corresponding monomeric HALS when radiation dose is higher than 200kGy . The formation of alkyl free radical, carbonyl after irradiation is measured. It is found that the relative concentration of free radical formed in PE added TMPM is higher than that of PE added PMPM when radiation dose is relatively high. The carbonyl index of PE containing pentamethyl HALS is less than that of PE containing tetramethyl HALS when radiation is relatively low, but the result is contrary when radiation dose is relatively high. It is believed that HALS prevents PE from radiation-induced discoloration by scavenging free radicals formed in irradiated PE.

KEYWORDS Polyethylene (PE), Radiation-induced discoloration, Hindered amine light stabilizer (HALS)

CLC O631.3⁺3, O631.3⁺4, O632.12