

HALS 和抗氧剂对 PE 辐射致色的影响

汪辉亮* 王 春 陈文

(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) 及各种抗氧剂对聚乙烯辐射致色的影响. 发现 HALS 和各种抗氧剂均能减少 PE 的辐射致色. 在辐照剂量低于 100 kGy 时, 添加五甲基 HALS 的聚乙烯的黄度比添加相应的四甲基 HALS 的聚乙烯的黄度高; 而在辐照剂量高于 100 kGy 时, 结果相反. 在相同辐照剂量下, 添加受阻酚类抗氧剂 1010 的 PE 的黄度比添加 1076 或 1098 的 PE 的高. 添加氢过氧化物分解剂型抗氧剂 802 的 PE 的黄度比添加 168 的略低. 受阻酚类抗氧剂防止 PE 辐射致色的效果一般要比氢过氧化物分解剂型抗氧剂好. 并讨论了 HALS 和抗氧剂防止 PE 辐射致色的原因.

关键词 聚乙烯, 辐射致色, 受阻胺类光稳定剂, 抗氧剂

中图分类号: O631.3 3; O631.3 4

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2001)07-0548-04

近年来对辐射引起的聚合物的变色问题越来越引起人们的关注^[1,2]. 这是由于近年来在一些新的应用领域中聚合物的辐射致色成为一个重要的问题. 如一次性使用的医用塑料器材在辐射消毒过程中的变黄问题, 在辐射固化或辐射交联中也有辐射致色的问题存在. 已有一些文献对解决聚合物辐射致色问题提出了办法, 一般都是向聚合物中添加一些助剂^[3]. 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. 我们曾对 HALS 及抗氧剂对聚丙烯辐射致色的影响作过研究^[4]. 本文报道几种受阻胺光稳定剂, 以及各种抗氧剂对聚乙烯辐射致色影响的研究.

1 实验部分

1.1 原 料

高密度聚乙烯 (HDPE) 粉料, MFR 为 0.085 g/min, $\bar{M}_n = 1.18 \times 10^4$, 结晶度为 63.2% (DSC 法测定), 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 (TMPM), 1,2,2,6,6-五甲基哌啶醇基-4-甲基丙烯酸酯 (PMPM), TMPM 的均聚物 PTMPM 和 PMPM 的均聚物 PPMPM 均为本实验室合成^[5]. 各种抗氧剂: 3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八醇酯 (Irganox 1076, 简称 1076, 下同), 四 [(U-(3,5-

二叔丁基-4-羟基特丁基苯基)丙酸]季戊四醇酯 (Irganox 1010), N,N'-双-[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰基]己二胺 (Irganox 1098), U,U-硫代二丙酸的二硬酯酐酯 (Irganox PS802), 三(2,4-叔丁基苯基)亚磷酸酯 (Irgafos 168) 等均瑞士 Ciba-Geigy 公司的产品.

1.2 样品的准备和辐照

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. 然后在 XQLB 型 25 t 平板硫化机 (上海第一橡胶机械厂) 上于 (140 ± 5) °C 将 PE 预热 7 min, 1.47 × 10⁷ Pa 下保压 3 min, 取出后立即置于自来水中淬冷, 制成 1 mm 厚薄片. 用 V 射线对样品进行辐照, 剂量率为 12 kGy/h.

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

2 结果与讨论

2.1 HALS 对 PE 黄度变化的影响

下面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,而在后者上连接的是 CH₃. 一些文献^[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.

分别添加 TMPM PPM 的 PE的黄度与辐照剂量的关系如图 1所示. 图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情况. 从图中可以看出,在相同辐照剂量下,添加有 TMPM 或 PPM 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.

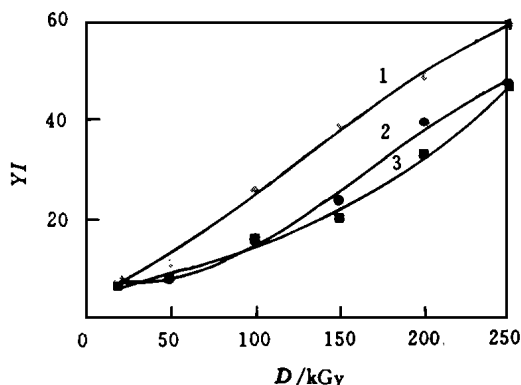


图 1 辐照剂量对有添加剂或无添加剂 PE的 YI的影响

Fig. 1 Effect of radiation dose on the yellowness index (YI) of PE with or without HALS

1. No HALS

2. TMPM (2, 2, 6, 6-tetramethyl-4-piperidinyl methacrylate);

3. PPM (1, 2, 2, 6, 6-pentamethyl-4-piperidinyl methacrylate)

在辐照剂量低于 100 kGy 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 100 kGy 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更能有效地防止聚乙烯的辐射致色.

分别单独添加 PTMPM PPM PM 的 PE的黄度与辐照剂量的关系如图 2所示. 在 100 kGy 之前,添加 PPM PM 的 PE的黄度略大于添加 PTMPM 的 PE的黄度,在 100 kGy 之后,添加 PTMPM 的 PE的黄度大于添加 PPM PM 的 PE的黄度.

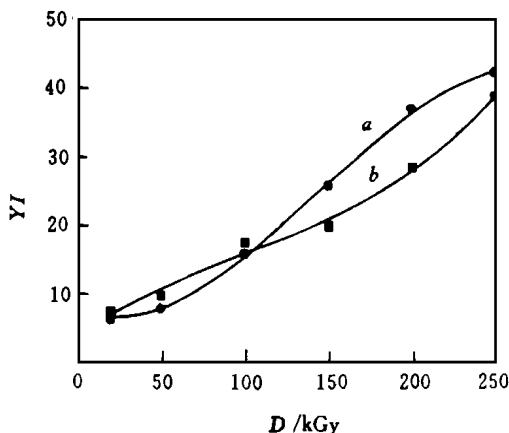


图 2 辐照剂量对添加 PTMPM (a)和 PPM PM (b)的 PE的 YI的影响

Fig. 2 Effect of radiation dose on the YI of PE added (a) PTMPM [poly (2, 2, 6, 6-tetramethyl-4-piperidinyl methacrylate)] and (b) PPM PM [poly (1, 2, 2, 6, 6-pentamethyl-4-piperidinyl methacrylate)]

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. 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^[9,10]. 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被辐照产生的颜色变化.

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可以转化为四甲基 HALS,在这个转化过程中会发生一系列的稳定反应,清除过氧自由基或分解氢过氧化物.

2.2 抗氧剂对 PE黄度变化的影响

抗氧剂的一般稳定机理是清除自由基和分解过氧化物或氢过氧化物^[9,11]. 根据抑制或减缓氧化反应的机理的不同,可将抗氧剂分为两大类: 自由基清除剂和氢过氧化物分解剂. 自由基清除剂主要是受阻酚(如 1076)和芳香胺,氢过氧化物分解剂主要是含磷(如 168)或含硫化合物(如 802). 自由基清除剂能与氧化过程中生成的活性自由基 P[•] 和 POO[•] 等结合,生成稳定的化合物和低活性的自由基,从而阻止链的传递和增长. 氢过氧化物分解剂则是分解生成的氢过氧化物,使之成为无反应活性的稳定分子.

分别单独添加受阻酚类抗氧剂 1076 1010 1098的 PE的黄色与辐照剂量的关系如图 3所示. 图中同时比较了不含任何添加剂的 PE的黄色随辐照剂量的变化.

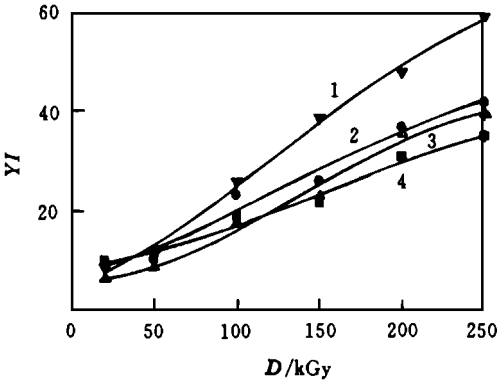


图 3 辐照剂量对添加不同抗氧剂和未添加抗氧剂 PE的 YI的影响

Fig. 3 Effect of radiation dose on the YI of PE with or without antioxidant

1. without antioxidant; 2. 1010; 3. 1098; 4. 1076

由图 3可见,在相同辐照剂量下,添加抗氧剂后的 PE的黄色均比不含任何添加剂的 PE的黄色低. 这说明受阻酚类抗氧剂也可以比较有效地减少 PE的辐射致色. 在所辐照的剂量范围内,3种受阻酚类抗氧剂中 1010的效果较差. 添加 1076或 1098的 PE的黄色随剂量的变化曲线出现交叉,在辐照剂量较大时,添加 1076的 PE的黄色最小.

分别单独添加氢过氧化物分解剂型抗氧剂 802 168的 PE的黄色与辐照剂量的关系如图 4所示. 图中同时比较了添加受阻酚类 1076的 PE和不含任何添加剂的 PE的黄色随辐照剂量的变化.

由图 4可见,在相同辐照剂量下,添加抗氧剂 168 802后的 PE的黄色也比不含任何添加剂的 PE的低. 这说明氢过氧化物分解剂型抗氧剂也可以比较有效地减少 PE的辐射致色. 添加含磷抗氧剂 168和含硫抗氧剂 802的 PE的黄色随辐照剂量的变化情况非常相似,但添加 168的 PE的黄色始终比添加 802的稍高一些. 这说明含硫抗氧剂 802对防止 PE的辐射致色的效果要稍好一些. 但当与添加 1076的 PE相比时,可发现在辐照剂量较大时添加氢过氧化物分解剂型抗氧剂 168或 802的 PE的黄色都比添加受阻酚类抗氧

剂 1076的要高一些.

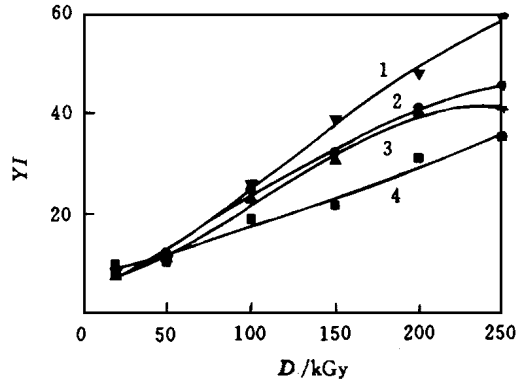


图 4 辐照剂量对添加不同抗氧剂和未添加抗氧剂 PE的 YI的影响

Fig. 4 Effect of radiation dose on the YI of PE with or without antioxidant

1. without antioxidant; 2. 168; 3. 802; 4. 1076

与图 3比较可以发现,受阻酚类抗氧剂中防止 PE辐射致色效果最差的 1010的效果与氢过氧化物分解剂型抗氧剂 168的效果基本一致. 这说明受阻酚类抗氧剂防止 PE辐射致色的效果一般都比氢过氧化物分解剂型抗氧剂的好. 这一结果与它们的作用机理有很大的关系. 作为自由基清除剂的受阻酚类抗氧剂 1076能够清除在聚合物中产生的本身就带色的 $P^\bullet$ 和 $POO^\bullet$ 等陷落自由基,这是从根本上消除产生致色的因素,进而也阻止了引起变色的共轭双键的生成,因而可以有效地阻止辐射致色. 而氢过氧化物分解剂型含磷抗氧剂 168和含硫抗氧剂 802只有等过氧自由基转变成氢过氧化物后才能分解它,使得部分未反应的陷落自由基和生成的共轭双键等仍可能导致聚合物颜色变化.

参 考 文 献

- 1 Clough R L, Gillen K T. *J Radiat Phys Chem*, 1996, **48**(5): 583
- 2 Klemchuk P P, Horng P L. *Polym Deg Stab*, 1991, **34**(1-3): 333
- 3 Munakata Y, Kumimoto K, Tomita H. JP 0 782 425, 1995
- 4 WANG Hui-Liang (汪辉亮), KONG Xiang-Bo (孔祥波), CHEN Wen-Xiu (陈文秀). *Fushe Yanjiu Yu Fushe Gongyi Xuebao* (辐射研究与辐射工艺学报), 1999, **17**(2): 70
- 5 Wang H, Chen W. *J Appl Polym Sci*, 1998, **69**

- 2 649
- 6 Kurumada T. *J Polym ,Chem Ed* ,1985, **23** 1 477
- 7 Gugumus F. *Polym Deg Stab* ,1991, **34** 205
- 8 Chapiro A. *Radiation Chemistry of Polymeric Sys-*
tems. London: Interscience Publishers, 1962 347
- 9 Gugumus F. *Polym Deg & Stab* ,1994, **44** 299
- 10 Gijssman P, Hennekens J, Tummers D. *Polym Deg Stab* ,1993, **39** 255
- 11 Allen N S, Edge M. *Fundamentals of Polymer De-*
gradation and Stability. London: Applied Science
Publishers, 1994 114

Effect of HALS and Antioxidants on Coloration of PE

WANG Hui-Liang^{*}, WANG Chun, CHEN Wen-Xiu

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

Abstract The effects of some hindered amine light stabilizers (HALS) and antioxidants on the radiation-induced coloration of polyethylene (PE) are studied by measuring the yellowness index (YI) of PE. It is found that all the HALS and antioxidants examined are effective in preventing PE from radiation-induced coloration. The YIs of PE with pentamethyl HALS (PM PM, PPM PM) are a little higher than YIs of PE added corresponding tetramethyl HALS (TM PM, PTM PM) when the irradiation dose is lower than 100 kGy, but when the irradiation dose is higher than 100 kGy, the YI of PE added pentamethyl HALS is low. Pentamethyl HALS is more effective in preventing PE from radiation-induced coloration when irradiation dose is high. The YI of PE added Irganox 1010 is the highest among those of PE added hindered phenol antioxidant Irganox 1076, Irganox 1010 or Irganox 1098 separately. The YI of PE added Irganox PS802 is lower than that of PE added Irgafos 168. Commonly, hindered phenol antioxidants are more effective than hydroperoxide decomposer antioxidants in preventing PE from radiation-induced coloration. The role of HALS and antioxidants played in preventing PE from radiation-induced coloration is discussed.

Keywords polyethylene, radiation-induced coloration, hindered amine light stabilizer, antioxidant