

HALS 及抗氧剂对聚丙烯辐射致色的影响

汪辉亮 孔祥波 陈文

(北京师范大学化学系 北京 100875)

摘要 研究了在辐照条件下受阻胺光稳定剂(HALS)、各种抗氧剂及 HALS 与抗氧剂并用等对聚丙烯(PP)的黄度(YI)的影响。实验发现,添加五甲基 HALS 的聚丙烯的黄度均小于添加相应的四甲基 HALS 的聚丙烯的黄度。当抗氧剂 Irganox 1076 和 PDS 并用时,聚丙烯的黄度比单独添加 1076 或 PDS 的聚丙烯的黄度都低。单独添加 1076 的聚丙烯的黄度比添加抗氧剂 Irgafos168 或 Irganox PS-802 的聚丙烯的黄度都小。当 PDS 和 Irganox 1076 并用时聚丙烯的黄度小于 PDS 和 Irgafos168 或 Irganox PS-802 并用时的黄度。辐照后聚丙烯的黄度开始随放置时间很快降低,但随时间增加,黄度的变化逐渐减慢,最后基本保持不变。对结果进行了分析和讨论。

关键词 受阻胺光稳定剂(HALS), 抗氧剂, 辐射致色, 聚丙烯(PP)

一次性使用的医用塑料器材(如注射器、输液管等)在使用前必须消毒。现在主要有两种消毒方法,即环氧乙烷消毒和辐射消毒。环氧乙烷消毒的致命缺点一是环氧乙烷对大气有污染,二是环氧乙烷是一种致癌物质,微量残留即会对人体造成危害。这种消毒方式现在在一些发达国家已逐步被辐射消毒方式所取代。但在辐射消毒中医用塑料器材可能变色(一般为变黄),如果医疗器材太黄,也不能使用。对辐射致色的问题人们很少注意,因而这一领域没有得到很好的研究,直到最近才有人开始较为系统的研究^[1,2]。控制聚合物辐射致色的途径有两种:一是改变聚合物本身的结构(化学结构和物理结构),使其不易辐射致色;另一途径是往聚合物中添加某些添加剂,它们能起到抑制辐射致色的作用。这是实际生产中最常应用的方法^[3,4]。本文就一系列四甲基和五甲基受阻胺类光稳定剂(Hindered Amine Light Stabilizer 简称 HALS),抗氧剂及 HALS 与抗氧剂并用对 PP 辐射致色的影响进行了较系统的研究。

1 材 料 和 方 法

1.1 试剂和原料

所用 PP 粉料为北京燕山石化向阳化工厂生产, MFI = 1.6g/10min, 不含任何添加剂。2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇(TMP)由北京化工三厂助剂研究所提供。1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶醇(PMP), 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇基-4-甲基丙烯酸酯(TMPPM), 1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶醇基-4-甲基丙烯酸酯(PMPM), TMPPM 和苯乙烯(St)的共聚物(PDS)及 PMPM 和 St 的共聚物(PPS)均为本实验室合成^[5,6]。抗氧剂 3-(3, 5-二特丁基-4-羟基苯基)丙酸十八醇酯(Irganox 1076) β, β' -硫代二丙酸的二硬脂酰酯(Irganox PS-802), 三(2, 4-叔丁基苯基)亚磷酸酯(Irgafos 168)等均为瑞士 Ciba-Geigy 公司的产品。

北京师范大学青年科学基金资助课题

收稿日期: 初稿 1998-09-25; 修回 1998-12-15

1.2 样品的准备和辐照

将各种助剂和 PP 粉料在高速混和机(GH-10A 型,北京塑料机器厂)中混匀。各种助剂的添加量均为 PP 质量的千分之一。在 200~210℃ 的温度下将混好的 PP 用塑料挤出机(45mm 直径,上海挤出机厂)挤出,经自来水冷却后用切粒机造粒。然后用平板硫化机(XQLB 型,25t,上海第一橡胶机械厂)在 190±5℃,150kg/cm² 条件下,将 PP 粒料预热 6min,保压 4min,取出后立即置于自来水中淬冷,制成 1mm 厚薄片。用 γ 射线对样品进行辐照,剂量率为 17.6kGy/h。

1.3 黄度的测定

将 TC-1 测色色差计(北京奥依克仪器公司)预热 0.5h,然后测定辐照过的 PP 薄片的黄度(又称黄度指数, YI)。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 规定的 10° 视野的光谱三刺激值。

将辐照过的 PP 样品置于室温下放置不同的时间,然后测黄度的变化。

2 结果

2.1 HALS 对 PP 黄度的影响

比较了三对四甲基和五甲基 HALS(即 TMP 和 PMP, TMPM 和 PMPM, PDS 和 PPS)对 PP 在辐照下黄度变化的影响。这三对 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,而在后者连接的是 CH₃。一些文献及以前的实验结果均表明五甲基 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^[6~8]。它们对 PP 辐射致色的影响如下。

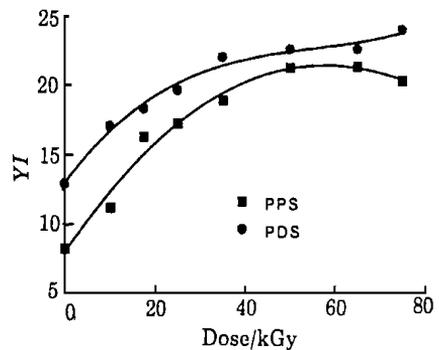
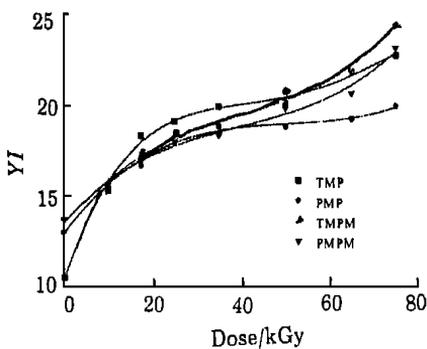


Fig.1 Effect of radiation dose on the change of YI of PP added TMP or PMP or TMPM or PMPM separately Fig.2 Effect of radiation dose on the change of YI of PP added PDS or PPS separately

分别添加 TMP 或 PMP 或 TMPM 或 PMPM 的 PP 在辐照后的黄度的变化如图 1 所示。在未辐照前,添加 PMP 的 PP 的黄度比添加 TMP 的略大;在辐照剂量大于 10kGy 以后,添加 PMP 的 PP 的黄度始终比添加 TMP 的 PP 的黄度小。在相同的辐照剂量下,添加 TMPM 或 PMPM 的 PP 的黄度很接近;而添加 PMPM 的 PP 的黄度稍小于添加 TMPM 的 PP 的黄度。

分别添加 PDS 或 PPS 的 PP 在辐照下黄度的变化如图 2 所示。在相同的辐照剂量下,添加 PPS 的 PP 的黄度均小于添加 PDS 的 PP 的黄度。

另外还测定了在有抗氧化剂 1076 存在时,分别添加 TMP 或 PMP 或 TMPM 或 PMPM 的 PP 的黄度随辐照剂量的增加而变化的情况。结果发现与没有抗氧化剂 1076 存在时基本一致。即在辐照剂量相同时,添加 PMP 的 PP 的黄度比添加 TMP 的 PP 的黄度小;添加 PMPM 的 PP 的黄度小于添加 TMPM 的 PP 的黄度。

从以上结果可以得出结论:在相同的辐照剂量下,添加五甲基 HALS 的 PP 的黄度都比添加四甲基 HALS 的 PP 的黄度低。表明五甲基 HALS 比四甲基 HALS 更能有效地消除由于辐射引起的聚合物变色,更具有实用价值。

2.2 抗氧化剂对 PP 黄度的影响

添加 PDS、抗氧化剂 Irganox 1076(以下均简称 1076)及 PDS 与 1076 的并用(PDS+1076)时 PP 的黄度随辐照剂量的变化如图 3 所示。在相同的辐照剂量下,添加 PDS 时 PP 的黄度最大,添加 1076 时 PP 的黄度小于单独添加 PDS 的 PP 的黄度,当 PDS 和 1076 并用时 PP 的黄度最小。这说明抗氧化剂和光稳定剂并用时表现出协同效应,更有利于降低聚丙烯的辐射致色。

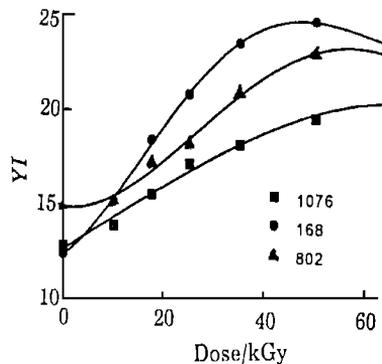
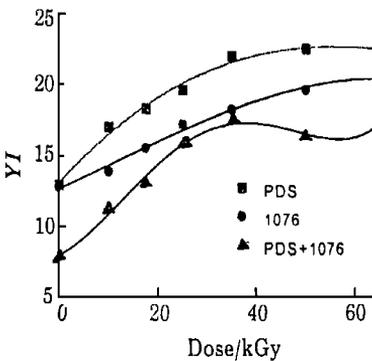


Fig. 3 Effect of radiation dose on the change of YI of PP added PDS, 107 and PDS+1076

Fig. 4 Effect of radiation dose on the change of YI of PP added antioxidant 1076, 168 or 802 separately

添加抗氧化剂 1076、Irgafos168(168)、Irganox PS-802(802)时 PP 的黄度随辐照剂量的变化如图 4 所示。在相同辐照剂量下,添加 1076 的 PP 的黄度最小,添加含磷抗氧化剂 168 和含硫抗氧化剂 802 的 PP 的黄度均大于添加 1076 的 PP 的黄度。添加 168 的 PP 的黄度最大。添加这三种抗氧化剂的 PP 的黄度的上升趋势在辐照剂量大于 50kGy 之后趋于平缓或略有降低。这说明在这三种抗氧化剂中 1076 最能有效地阻止聚丙烯的辐射致色。

2.3 辐照后不同存放时间 PP 的黄度变化

分别添加 TMP 或 PMP 或 TMPM 或 PMPM 的 PP 在辐照 25kGy 以后其黄度在室温下随存放时间的变化规律如图 5 所示。随着存放时间的增加,聚丙烯的黄度变化的总趋势是开始下降较快,以后下降较慢,最后基本保持不变。随着存放时间的增加,添加五甲基受阻胺的聚丙烯的黄度比添加四甲基受阻胺的黄度下降更快。在存放较长时间后,两者之间的差距越来越大。

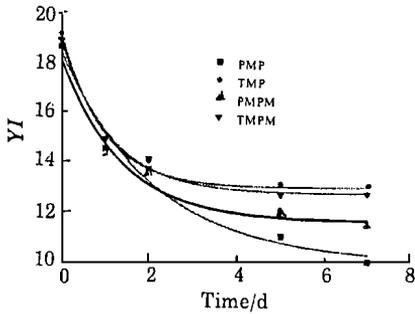


Fig.5 The change of YI of PP added TMP or PMP or T MPM or P MPM separately with post-irradiation storage time

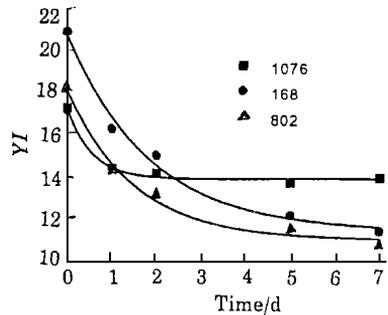


Fig.6 The change of YI of PP added 1076, 168 or 802 separately with post-irradiation storage time

添加各种抗氧剂时 PP 在辐照 25kGy 以后其黄度在室温下随存放时间的变化规律如图 6 所示。添加有抗氧剂的 PP 的黄度在辐照后的变化规律也是开始下降较快,随存放时间增加下降速度减慢,最后基本保持不变。添加 1076 的 PP 的黄度在辐照 25kGy 以后最小,但随着存放时间的增加,它下降的速度较添加 168、802 的 PP 的黄度要慢,在存放较长时间以后,它比后两者均要高。

3 讨 论

绝大部分聚合物在高能射线辐照后均会发生颜色变化,变黄或变棕。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^[9]。聚丙烯的辐射降解机理已得到很多研究^[10,11],通常认为聚丙烯在射线辐照下产生烷基自由基(P·),它和空气中的氧反应生成过氧自由基(PO₂·),PO₂·又可以从聚丙烯分子中抽提氢原子,生成一个氢过氧化物分子和另一个 P·,从而引发链氧化过程。氢过氧化物不稳定,很容易生成新的自由基,并参与链式反应,即所谓的链支化反应。所以引起辐射降解机理的主要物质是自由基和氢过氧化物。如能有效地清除自由基和分解氢过氧化物,那么聚合物就能得到很好的保护。另一方面,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。

受阻胺光稳定剂(HALS)是一类很优秀的高效光稳定剂,它们正是通过清除自由基和分解氢过氧化物来使聚合物稳定的^[12,13]。四甲基和五甲基 HALS 在稳定机理上有很多相似之处,它们都有较好的稳定效果。可以预见它们都能减少聚合物的辐射致色。一些实验结果发现五甲基 HALS 作为聚烯烃的光稳定剂的稳定效果比四甲基 HALS 的好^[7,8]。这是因为在模拟实验中发现五甲基 HALS 与氢过氧化物和过氧自由基的反应非常快。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。所以 Kurumada 等将五甲基 HALS 比四甲基 HALS 更好的稳定效果归功于多了这些稳定步骤^[7]。

本实验发现五甲基 HALS 比四甲基 HALS 更能有效地阻止辐射致色,因此认为这也是由于五甲基 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,阻止共轭

双键的形成,从而减少了聚丙烯的辐射致色。在辐照后随着存放时间的增加,添加五甲基 HALS 的聚丙烯的黄度比添加四甲基 HALS 的黄度下降更快。在存放较长时间后,两者之间的差距越来越大。这进一步说明五甲基 HALS 比四甲基 HALS 更能有效地防止聚丙烯的辐射致色。

抗氧化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^[14]。根据抗氧化剂抑制或减缓氧化反应的机理的不同,可将抗氧化剂分为两大类: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)。自由基清除剂能与辐射降解过程中生成的活性自由基 $P\cdot$ 和 $POO\cdot$ 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。氢过氧化物分解剂能分解过氧自由基从聚合物分子上夺氢生成的氢过氧化物,生成稳定的化合物,从而使降解反应终止。

从实验结果看(见图 4),受阻酚类抗氧化剂 1076 比含磷抗氧化剂 168 和含硫抗氧化剂 802 更能有效地阻止聚丙烯的辐射致色。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化剂 1076 能够清除在聚合物中产生的本身就带色的 $P\cdot$ 和 $POO\cdot$ 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含磷抗氧化剂 168 和含硫抗氧化剂 802 只有等过氧自由基转变成氢过氧化物后才能分解它,部分未反应的陷落自由基和生成的共轭双键等都可能致聚合物颜色变化。从这些分析可以认为,使用自由基清除剂型抗氧化剂比使用氢过氧化物分解剂型抗氧化剂更能有效地阻止聚合物的辐射致色。PDS 和 1076 并用时 PP 的黄度比单独使用 PDS 或 1076 时都低。这是因为 PDS 作为受阻胺类光稳定剂能同时起到清除自由基和分解氢过氧化物的作用,作为自由基清除剂的抗氧化剂 1076 能够有效地清除自由基。当两者并用时,消除自由基的效率大大提高,同时也更为有效地阻止了共轭双键的生成,两者表现出协同效应,故其黄度最小。

辐照后 PP 的黄度随存放时间的增加而降低。这是因为在 PP 中由于辐照生成的陷落自由基(在结晶区中)是引起变黄的原因之一。随着存放时间的增加,这些陷落自由基迁移到无定形区,它们被自由基清除剂清除或与其它自由基发生重合反应而被清除,因而 PP 的黄度减小。最后由于这些陷落自由基被完全清除,因而黄度不再发生变化。另外,生成的共轭双键在存放过程中也可能与其它物质(自由基等)发生反应,这也能引起黄度的降低。对于含有 1076 的 PP,在辐照后存放时间较长时其黄度较大的原因可能是在辐照过程中,1076 与过氧自由基、氢过氧化物反应,最后变为一带色的、稳定的醌式结构^[12],而 168、802 则没有这种结构的物质生成,故含有 1076 的 PP 在存放时间较长后其黄度仍较大。

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 E P* 735,089
- 4 Munakata Y, Kumimoto K, Tomita H. *Jpn Tokyo Koho J P* 07 82,425 [95 82,425]
- 5 汪辉亮,陈文. *北京师范大学学报(自然科学版)*, 1997, **33**(3):385~388
- 6 Huiliang Wang, Wenxiu Chen. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, **69**:2649~2656

- 7 Kurumada T *et al.* J Polym, Chem Ed, 1985, **23**:1477~1483
- 8 Gugumus F. Polym Deg & Stab, 1991, **34**:205~241
- 9 Chapiro A. Radiation Chemistry of Polymeric Systems, London: Interscience Publishers, 1962, 347~348
- 10 Becker R F, Carlsson D J *et al.* Polym Deg & Stab, 1988, **22**:313~323
- 11 Falicki S, Gosciniak D J *et al.* Polym Deg & Stab, 1994, **43**:1~7
- 12 Gugumus F. Polym Deg & Stab, 1994, **44**:299~322
- 13 Gijnsman P, Hennekens J & Tummers Daan, Polym Deg & Stab, 1993, **39**:255~283
- 14 Allen N S, Edge M. Fundamentals of Polymer Degradation and Stability, London: Applied Science Publishers, 1994, 1~45

EFFECT OF HALS AND ANTIOXIDANT ON THE RADIATION—INDUCED DISCOLORATION OF POLYPROPYLENE

WANG Huiliang KONG Xiangbo CHEN Wenxiu

Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875)

ABSTRACT The effects of hindered amine light stabilizers (HALS), antioxidants and the combination of HALS and antioxidants on the radiation—induced discoloration of polypropylene (PP) are studied. The yellow index (*YI*) of PP added pentamethyl HALS is found to be lower than that of PP added corresponding tetramethyl HALS at the same radiation dose. The *YI* of PP added antioxidant Irganox 1076 is lower than that of PP added Irgafos 168 or Irganox PS—802. When Irganox 1076 and PDS are used together, the *YI* of PP is lower than that of Irganox 1076 or PDS used separately. *YI* of PP decreases with storage time after irradiation. The results are discussed.

KEYWORDS Hindered amine light stabilizer(HALS), Radiation—induced discoloration, Antioxidant, Polypropylene