

研究简报

## 1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶醇对聚丙烯光稳定作用的研究\*

胡兴洲 顾立莹 齐菊英 王殿勋 崔孟元

(中国科学院化学研究所)

关于受阻胺类光稳定剂的稳定作用机理,是近年来光稳定研究领域广泛探讨的课题<sup>[1-3]</sup>。我们用异辛烷溶液研究了1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶醇的光稳定作用,结果已在前文报道<sup>[6][7]</sup>。本工作是上述研究的继续,主要研究五甲基哌啶醇对聚丙烯膜的光稳定作用。

### 实验部分

#### 样品膜制备

混合聚丙烯(PP)粉料和含一定量光稳定剂(五甲基哌啶醇 PMP, 四甲基哌啶醇 TMP, 四甲基哌啶醇氮氧自由基 TMPO· 或 N-氧化-1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶醇 PMPO)的乙醇溶液,抽去乙醇后,将混有稳定剂的 PP 粉料放在真空干燥箱中干燥。干燥好的粉料用热压法压制成膜,压膜温度为 180°C,加热时间 1 分钟。膜在干冰-乙醇浴中淬火约半分钟。膜厚为  $75 \pm 10 \mu$ 。实验所用的 PP 粉料为北京向阳化工厂 1980 年产品,不含任何助剂。光稳定剂的合成、纯化方法参见前报<sup>[6]</sup>。

#### 光氧化实验

为了比较 PMP、TMP、TMPO· 及 PMPO 在 PP 中的光稳定作用,将分别添加有这些光稳定剂(浓度均为  $1.36 \times 10^{-2} M/l$ )的 PP 样品膜进行光氧化反应,并用不加任何稳定剂的 PP 膜进行对照。光氧化实验在光老化箱中进行,光源为二支 1000 瓦高压汞灯,用硬质玻璃罩滤去波长小于 2900 Å 的光。样品板两面都放样品膜,样品板围绕光源每转一周翻转一次,所以样品膜被直接照射的时间实际上只为实验时间的一半,样品试室温度为  $40 \pm 2^\circ C$ 。

#### 光氧化过程的监测

光氧化产物用红外光谱法进行监测,光氧化过程中产生的氮氧自由基用顺磁共振法进行监测。为了查明 PMP 在光稳定作用过程中是否产生了 N-氧化物,对光照前后含 PMP 的样品膜进行了 X-光电子能谱研究,上述研究所用仪器参见前报<sup>[6]</sup>。

## 结果和讨论

#### 光稳定作用的比较

添加 PMP、TMP、TMPO·、PMPO 以及不含稳定剂的 PP 样品膜在光氧化过程中

\* 1981年9月28日收到。

羰基 ( $1710\text{cm}^{-1}$ ) 红外吸收的变化 ( $\Delta O \cdot D_{1710}$ ) 示于图 1 中. 氢过氧化物红外吸收的变化也有类似的结果. 添加稳定剂的四种膜光氧化过程均明显地被抑制, 说明这几种稳定剂都有一定光稳定作用. 根据  $\text{>C=O}$  和  $\text{ROOH}$  积累曲线, 可以看出这四种光稳定剂光稳定效率大小的顺序是  $\text{TMPO} \cdot > \text{TMP} > \text{PMP} > \text{PMPO}$ . 这和异辛烷溶液中  $\text{PMP}$ 、 $\text{TMP}$ 、及  $\text{TMPO} \cdot$  光稳定效率大小的顺序<sup>[6]</sup>不同. 这种差别可能与这些小分子稳定剂从膜中挥发的损失有关. 由于存在挥发, 得到的结果实际上表示了稳定剂的有效作用. 显然, 稳定剂的稳定性、挥发性、在聚丙烯中的移动性及和聚丙烯的相容性等都能影响挥发结果. 对稳定剂的挥发有重要影响的另一个因素是氮氧自由基的反应. 当氮氧自由基和大分子烃基反应时, 它实际上被接到高分子链上<sup>[2]</sup>, 这样就不能再挥发了. 虽然以后通过一定反应氮氧自由基 ( $\text{>NO} \cdot$ ) 还能再生出来, 再生的  $\text{>NO} \cdot$  还可挥发, 但从总的效应看, 在开始阶段含  $\text{>NO} \cdot$  较多的膜, 由于接在分子链上的比较多, 膜的总挥发量比含  $\text{>NO} \cdot$  少的膜要小一些, 这就使光稳定剂的作用能得到更有效的发挥. 从 ESR 测定结果 (见下面) 可知, 在各样品膜中  $\text{>NO} \cdot$  浓度相差很大, 并且大小顺序正好和上述光稳定效率大小的顺序一致. 这可部分解释为这几种光稳定剂在膜中和异辛烷中光稳定作用大小顺序方面的差别.

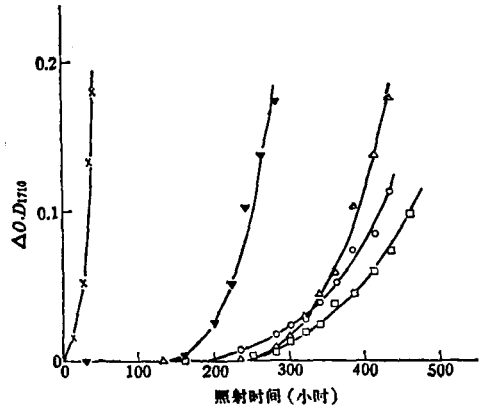


图 1 含  $\text{PMP}(\Delta)$ 、 $\text{TMP}(\circ)$ 、 $\text{TMPO}(\square)$ 、 $\text{PMPO}(\nabla)$  以及不含稳定剂 ( $\times$ ) 的 PP 膜在光氧化过程中羰基红外吸收的变化

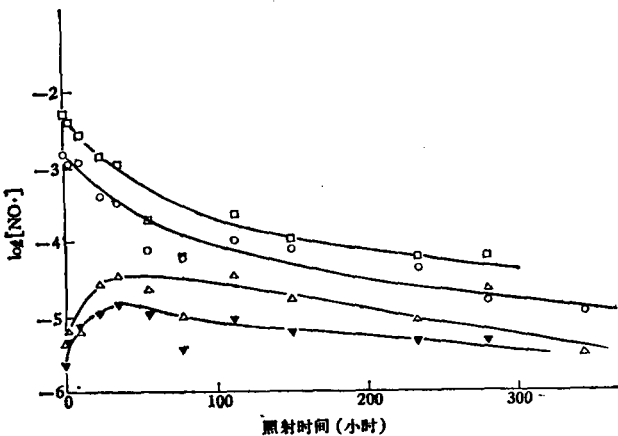


图 2 含  $\text{TMPO} \cdot (\square)$ 、 $\text{TMP}(\circ)$ 、 $\text{PMP}(\Delta)$  以及  $\text{PMPO}(\nabla)$  的 PP 膜光氧化过程中氮氧自由基浓度的变化

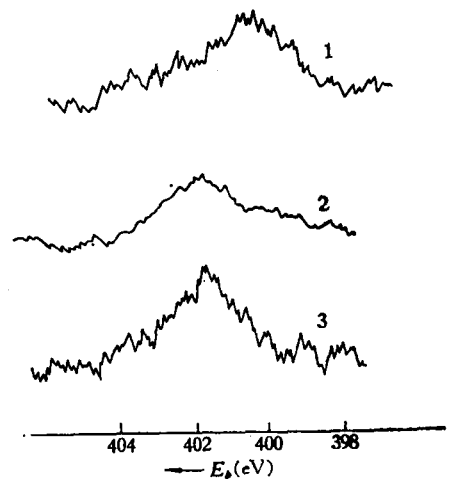
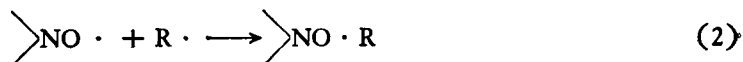
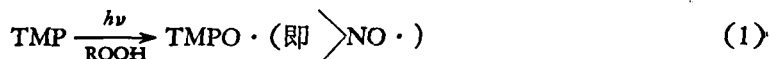


图 3  $\text{N}_{1s}$  光电子能谱图  
1. 未照射过的含  $\text{PMP}$  的 PP 膜; 2. 照射 54 小时的含  $\text{PMP}$  的 PP 膜; 3. 未照射过的含  $\text{PMPO}$  (合成的) 的 PP 膜

### 氮氧自由基浓度的变化

用热压法制备的含有 TMP、PMP 以及 PMPO 的 PP 膜在未照射紫外光时,用 ESR 都可以测出  $\text{>NO}\cdot$  的信号,其中 TMP 产生的  $\text{>NO}\cdot$  浓度相当大(高达  $1.5 \times 10^{-3}\text{M/l}$ ),而 PMP 及 PMPO 产生的  $\text{>NO}\cdot$  要少得多(前者为  $4.6 \times 10^{-6}\text{M/l}$ ,后者为  $2.2 \times 10^{-6}\text{M/l}$ )。随着光照过程继续,含 TMPO·及 TMP 的 PP 膜的  $\text{>NO}\cdot$  浓度逐渐下降,而含 PMP 及 PMPO 的膜中  $\text{>NO}\cdot$  浓度的变化却经历了一个极大值。图 2 给出了 TMPO·、TMP、PMP 及 PMPO 四种样品膜中  $\text{>NO}\cdot$  浓度的变化曲线。和异辛烷溶液的情况相比<sup>[6]</sup>,含 TMPO·及 PMP 的膜中  $\text{>NO}\cdot$  浓度的变化规律是相似的。而含 TMP 的膜却不同,这里没有出现  $\text{>NO}\cdot$  浓度的极大值。这一差别可解释如下:在异辛烷溶液中  $[\text{>NO}\cdot]$  极大值的出现是因下面两个过程同时起作用的结果(不考虑  $\text{>NO}\cdot$  的再生过程)



对于含 TMP 的 PP 膜,由于热压制膜过程中产生了较大量的  $\text{>NO}\cdot$ ,使消耗  $\text{>NO}\cdot$  的过程(式 2)一直占优势,这样就不能出现极大值了。有趣的是,含 PMPO 的 PP 膜中  $\text{>NO}\cdot$  浓度的变也经历了一个极大值,说明也发生了类似(1)和(2)的过程。

### 含 PMP 的 PP 膜在光氧化过程中 PMPO 的生成

在异辛烷溶液的研究中<sup>[7]</sup>,我们用红外光谱和 X-光电子能谱证实了 PMP 在光稳定作用过程中产生了中间产物 PMPO。为证明 PMP 在对 PP 膜光稳定作用过程中也生成了 PMPO,我们进行了相应的 X-光电子能谱研究。图 3 示出含 PMP 的 PP 膜照射前及照射 54 小时后以及未照射过的含 PMPO(合成的)的 PP 膜的电子能谱图。由图可见,未照射过的含 PMP 及 PMPO 的 PP 膜的  $N_{1s}$  电子的结合能分别为 400.3eV 及 401.8eV,而经 54 小时照射的含 PMP 的 PP 膜的  $N_{1s}$  电子结合能也为 401.8eV,和含 PMPO 的膜完全一致。这说明在膜的  $\sim 100\text{\AA}$  的表面层内,PMP 已转化为 PMPO。

我们在前报<sup>[6]</sup>中通过异辛烷溶液的研究提出了 PMP 在光稳定作用过程中可能首先转化为 N-氧化物,后者再进一步转化为氮氧自由基的两步作用机理。本文的结果表明,在聚丙烯中同样的机理在起作用。

### 参 考 文 献

- [1] Шляпинтох, В. Я., Иванов, В. Б., Хвостац, О. М., ДАН, СССР 225(5), 1132 (1975).
- [2] Carlsson, D. J., Grattan, D. M., Suprunchuk, T. Wiles, D. M., J. Appl. Polym. Sci., 22(8), 2217 (1978).
- [3] Шилов, Ю. Б., Денясов, Е. Т., Высокомолекулярная химия, А16, 2313(1974).
- [4] Chakraborty, K. B., Scott, G., Polymer, 21(3), 252(1980).

- [ 5 ] Allen, N. S., *Polym. Degrad. Stab.*, **2**(2), 129(1980).  
[ 6 ] 胡兴洲、顾立莹、马振民、崔孟元, 高分子通讯, 1982(1), 32.  
[ 7 ] 顾立莹, 胡兴洲、王殿勋、郑国秀、崔孟元, 科学通报, **27** (9), 537 (1982).

## STUDIES ON THE PHOTOSTABILIZING EFFECT OF 1,2,2,6,6-PENTAMETHYL-4-HYDROXY-PIPERIDINE ON POLYPROPYLENE

Hu Xingzhou, Gu Liying, Qi Juying,  
Wang Dianxun and Cui Mengyuan  
(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

### ABSTRACT

The photostabilizing effect of 1, 2, 2, 6, 6-pentamethyl-4-hydroxy-piperidine(PMP) on polypropylene (PP) films has been investigated. Experimental results further confirm the two step stabilizing mechanism of PMP as suggested in our previous paper.

In PP film PMP is first transformed into its N-oxide, and this is then transformed into 2, 2, 6, 6-tetramethyl-4-hydroxy-piperidine-N-oxyl.