

研究简报

苯乙烯和4-(甲基丙烯酸)2,2,6,6-四甲基哌啶醇酯共聚物 PDS 在聚丙烯中的分散状况及其对光稳定作用的影响*

岑静芬 闻再庆 周祥凤 朱丽兰 胡兴洲

(中国科学院化学研究所, 北京)

苯乙烯和4-(甲基丙烯酸)2,2,6,6-四甲基哌啶醇酯共聚物(PDS)是一种新的高分子受阻胺光稳定剂^[1]。对于高分子稳定剂来说,研究它和被稳定的高分子之间的相容性以及它在其所稳定的高分子中的分散性是十分重要的。樊宇祥等^[2]曾用显微镜观察过含5% PDS的共混体系的形态,指出PDS是以颗粒的形式分散于PP连续相中。作为光稳定剂,PDS在PP中的添加量一般在千分之几的数量级。对在这样含量范围内PDS在PP中的分散情况及其对PDS光稳定作用的影响的研究具有实际的意义。为此,我们对PDS不同含量和含不同分子量PDS的PP膜的形态以及膜的光稳定性进行了研究,并讨论PDS的分散状况对其光稳定作用的影响。

样品制备

将混有一定量PDS(含量见表1)及抗氧化剂Irganox 1010的PP粉料,经充分摇匀后用 ϕ 30螺杆挤出机两次挤出造粒,PP粒料用热压法制成膜(压膜温度180°C,加热时间1min),膜厚 $85 \pm 5 \mu$ 。制膜所使用的PDS分子量为4200(北京化工三厂产品),其它分子量的PDS是本实验室合成。PP粉料为辽阳石油化工厂1983年产品,不含任何助剂。

扫描电镜观察

样品膜用稀硝酸溶液及蒸馏水清洗表面多次,自然晾干。以真空镀膜法在膜的表面喷镀一层200 Å左右的金粉。镀膜后的样品在SEMDX-3A型扫描电子显微镜(中国科学院科学仪器厂出品)上进行观察和摄影。操作条件:加速电压24kV;试样台倾斜角25°。

光氧化试验

各样品膜在光老化箱中进行光氧化,该仪器系重庆实验设备厂产品,经过改装,光源为2000瓦高压汞灯,用硬质玻璃罩滤去了波长小于2900 Å的光。试验温度为 $50 \pm 1^\circ$ 。

光氧化产物(>C=O)用红外光谱法进行监测,所用仪器为Perkin-Elmer-180型。

图1示出PDS不同含量的PP膜及不含PDS的PP膜的一组扫描电镜照片。由图1可见,图1b含0.05%PDS的PP膜和图1a纯PP膜的形态基本相同,说明在这样小的PDS含量下,观察不到分相结构。图1c、d、e的PDS含量在0.1—1%范围内的PP膜,表现出明显的相分离,PDS以颗粒的形式分散于PP连续相中。这结果和文献[2]的显微镜观察结果是相似的,所不同的是,在我们研究的浓度范围内,PDS颗粒的尺寸较小,一般为零

* 1984年1月6日收到。

点几微米, 约比文献[2]中的球粒尺寸小一个数量级。

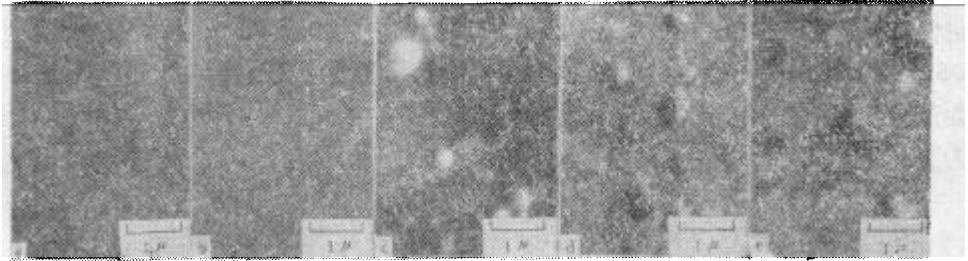


图 1 PDS 不同含量的 PP 膜及不含 PDS 的 PP 膜的扫描电镜照片
放大倍数: 10000 倍; PDS 含量(%): a) 0; b) 0.05; c) 0.1; d) 0.3; e) 1.

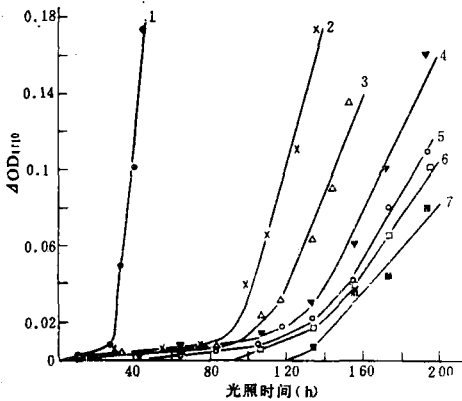


图 2 PDS 不同含量的 PP 膜在光氧化过程中羰基 (1710cm⁻¹) 红外吸收的变化。PDS 含量 (%):
--- 0; -x- 0.05; -△- 0.1; -▲- 0.3;
-○- 0.5; -□- 0.7; -■- 1.

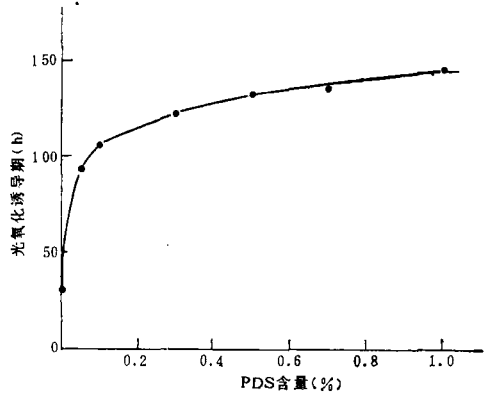


图 3 含 PDS 的 PP 膜的光氧化诱导期随 PDS 含量的变化

图 2 示出 PDS 不同含量的 PP 膜在光氧化过程中羰基红外吸收的变化曲线。取羰基吸收的光密度增量 ΔOD_{1710} 达到 0.02 时的时间作为光氧化诱导期, 得到表 1 中的数据。表 1 中同时给出了各样品膜的脆化时间。比较诱导期和脆化时间的数据, 可以看到它们之间有良好的对应关系。图 3 示出 PP 膜光氧化诱导期随 PDS 含量的变化。

上述光稳定实验结果和形态观察之间存在着明显的联系。在 PDS 含量为 0.05% 时, 从电镜图上看不到分相结构, 说明这时 PDS 在 PP 中分散较均匀, 与此相应, PDS 这时的作用效率最高, 添加 0.05% PDS, 就使 PP 膜诱导期从 30 小时增加到 94 小时, 即增加了 64 小时。当 PDS 含量增加到 0.1% 时, 已有明显的相分离出现, 由于一部分起稳定作用的基团被包在 PDS 球粒中心不能和聚丙烯接触并发挥作用, PDS 的稳定作用效率应当有所降低。实验结果表明, PDS 浓度从 0.05% 增加到 0.1%, 诱导期只延长 12 小时, PDS 的作用效率明显降低。在 0.1—1% 的浓度范围内, PDS 分相的情况大体相近, 即 PDS 是以大小大致相近的球粒的形式在 PP 中分布 (图 1c、d、e)。因此, 随 PDS 含量增高, 其颗粒数量也大体相应增加, PDS 总的光稳定作用也将增高, 见图 3。随着 PDS 含量的进一步增加, PDS 颗粒的大小和分布的不均匀性都不断增加。事实上, 根据文献[2]的数据, 在

PDS 含量为 5% 时, PDS 颗粒大小已达微米级数量. 因此 PDS 的光稳定作用随其含量而增长的趋势是逐渐变小. 我们过去的结果表明, PDS 含量为 1.5% 和 1% 的 PP 纤维的光稳定性也比较接近. 本文在 0.1—1% 的浓度范围内, 由于 PDS 分散情况大体相近, 提 PDS 含量高还能使光稳定作用明显增长, 但增长趋势逐渐变小 (见图 3). 不难看出, 超过此范围继续增加 PDS 含量, 对于提高光稳定作用, 意义不大, 即添加 PDS 量以千分之几为宜.

表 1 不同含量及不同分子量的 PDS 对 PP 膜的光稳定作用

样品号	PDS 含量* (%)	PDS 分子量	光氧化诱导期 (h)	脆化时间** (h)
1	0	—	30	42
2	0.05	4200	94	107
3	0.1	4200	106	126
4	0.3	4200	122	173
5	0.5	4200	132	182
6	0.7	4200	136	182
7	1.0	4200	146	193
8	0.1	5600	106	133
9	0.1	17500	87	107
10	0.1	12000	94	126
11	0.1	8000	108	133
12	0.1	3240	108	133

* 除 0 号膜外, 其余每种膜中除加入 PDS 外, 还加入 0.05% 的 Irganox 1010 (为了在加热加工过程中保护 PP);

** 脆化时间是指样品膜条对折即断的时间.

含有不同分子量的 PDS (含量相同, 均为 0.1%) 的 PP 膜 (表 1) 的电镜观察表明, 它们有大体相似的形态, 即 PDS 球粒大小和分散情况相近 (与图 1c 相类似). 这意味着, 在我们研究的分子量变化范围 (3240—17500) 内, 不同分子量对 PDS 在 PP 中的分散情况影响不大.

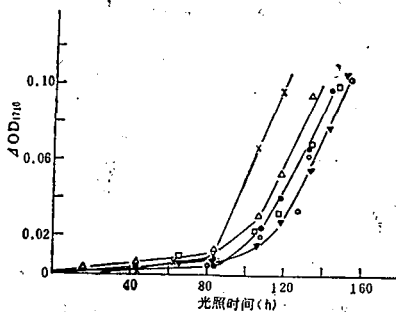


图 4 含不同分子量的 PDS 的 PP 膜在光氧化过程中羰基 (1710cm^{-1}) 红外吸收的变化

PDS 分子量: \square —4200; \bullet —5600;
 \times —17500; \triangle —12000; \blacktriangledown —8000;
 \circ —3240. PDS 含量为 0.1%.

图 4 示出含有不同分子量的 PDS 的 PP 膜光氧化过程羰基红外吸收的变化. 在表 1 中列出了相应的光氧化诱导期和脆化时间. 从图中可以看出, 分子量大的两个样品 (分别为 17500 及 12000) 光氧化速率略大一些, 其余几个样品基本相同. 这个结果和形态观察基本上也是一致的.

上述关于 PDS 分子量变化对其分散性及光稳定作用无明显影响的实验结果是在分子量变化范围较小的条件下得到的. 当分子量更小或更大时可能会出现不同的情况, 这有待于今后在更大的变化范围内来研究分子量的影响.

致谢 本所电镜组杨启云同志帮助进行电镜观察,一室李桂芳同志帮助进行 PDS 分子量测定,谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] 吕起镐、郑国琇、梁文忠、冯汉保、孙若纳、后晓淮、周祥凤、苏炳录、赵瑞年、沈德康,高分子通讯,1979,(5),285.
[2] 樊宇祥、后晓淮,高分子通讯,1982,(5),343.

DISPERSITY OF COPOLYMER OF STYRENE AND 2,2,6,6-TETRAMETHYL-4-PIPERIDINYL-METHACRYLATE (PDS) IN POLYPROPYLENE AND ITS INFLUENCE ON PHOTOSTABILIZING ACTION OF PDS

CEN Jingfen, WEN Zaiqien, ZHOU Xiangfong, ZHU Lilan and HU Xingzhou
(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing*)

ABSTRACT

The morphology of films of PDS/PP blends with various content of PDS and with PDS of different molecular weight was examined by scanning electron microscopy and the photostability of these films was studied by infrared spectrometry. Experimental results show that PDS is dispersed in PP matrix as spherical globules being in size of the order of $10^{-1} \mu$ when content of PDS is in the range of 0.1% to 1%. The phase separation of PDS from PP results in decrease in photostabilizing action of PDS to some extent. It is found that films of PP blended with PDS of different molecular weight show similar morphology and photostabilizing action if the content of PDS is kept the same.