

研究简报

1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶醇与紫外吸收剂和猝灭剂在对聚丙烯膜光稳定作用中并用效应的研究*

岑静芬 胡兴洲

(中国科学院化学研究所)

最近的研究^[1,2]发现,五甲基哌啶醇与四甲基哌啶醇的光稳定机理有一定的不同。我们^[2]还观察到 2,2,6,6-四甲基哌啶醇与 2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮(UV-531)同时添加到聚丙烯膜中具有明显的协同效应。本实验探讨了 1,2,2,6,6-五甲基哌啶醇(PMP)与几种紫外吸收剂及猝灭剂的并用效应,并比较四甲基哌啶醇及五甲基哌啶醇与紫外吸收剂并用效应的差别。

实 验

试剂

本文所用试剂均为化工产品。其中 PMP 经升华提纯,UV-531 经重结晶提纯。聚丙烯粉料系北京向阳化工厂 1982 年产品,不含任何助剂。

样品膜的制备

将助剂溶于乙醇中(助剂含量见表 1),然后与 PP 粉料混合,抽去乙醇并自然干燥,用热压法制膜,压膜温度为 190℃,加热时间约 1 分钟,膜厚为 $150 \pm 20 \mu\text{m}$ 。

老化实验

样品膜在光老化箱(重庆实验设备厂产品,经改装)中进行光氧化,光源为两支 1000 瓦高压汞灯,用硬质玻璃滤去波长小于 2900 Å 的光。试室温度为 $50 \pm 1^\circ\text{C}$ 。光氧化过程用红外光谱法监测,仪器为 Perkin-Elmer 180 型;助剂浓度的衰减用紫外光谱法监测,仪器为 Unicam SP-1750 型紫外分光光度计。

结 果 和 讨 论

图 1 是各样品膜在光氧化期间羰基(1710cm^{-1})红外吸收的变化情况。表 1 列出根据图 1 的羰基指数达到 0.04 时各样品膜的光氧化时间。

$$\text{羰基指数} = [(\log I_0/I)/d] \times 100$$

d ——用 μm 表示的膜的厚度。

从图 1 和表 1 看出,五甲基哌啶醇与 UV-531 具有协同效应,与 Irgastab 2002 具有加和效应,与 UV-327 则显示出弱的反协同效应。看来,五甲基哌啶醇与 UV-531 同时添

* 1982 年 12 月 4 日收到。

加到聚丙烯膜中,可提高聚丙烯的抗光氧化性。产生这种协同效应的原因,很可能是在聚丙烯光氧化过程中,五甲基哌啶醇与四基哌啶醇一样^[3]保护了 UV-531,使得 UV-531 自身的分解速率大大减慢。图 2 和 3 是单独加 UV-531 及加 PMP + UV-531 的膜在光氧化过程中紫外吸收的变化情况。从该图中可推算出,单独加 UV-531 的样品,经照射 112 个小时后,UV-531 的浓度即降到原始浓度的一半,而加

PMP + UV-531

的体系则可延长至 204 个小时。由此可见,五甲基哌啶醇确实有效地保护了 UV-531。

Allen^[4]发现,含四甲基哌啶基团的受

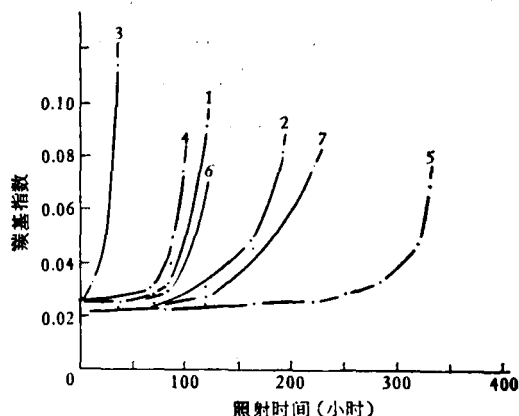


图 1 聚丙烯膜光氧化期间羰基 (1710cm^{-1}) 红外吸收的变化

表 1 羰基指数为 0.04 时各样品膜的光氧化时间

编号	助剂	重量百分含量	光氧化时间(小时, 羰基指数=0.04)
1	PMP	0.2	94
2	UV-531	0.2	154
3	UV-327	0.2	16
4	Irgastab 2002	0.2	80
5	PMP + UV-531	0.2+0.2	302
6	PMP + UV-327	0.2+0.2	101
7	PMP + Irgastab 2002	0.2+0.2	171

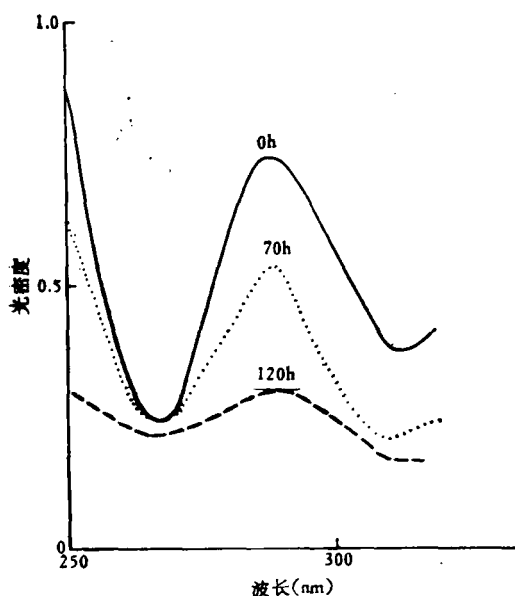


图 2 单独加 UV-531 的聚丙烯膜在光氧化期间紫外吸收(288nm)的变化情况

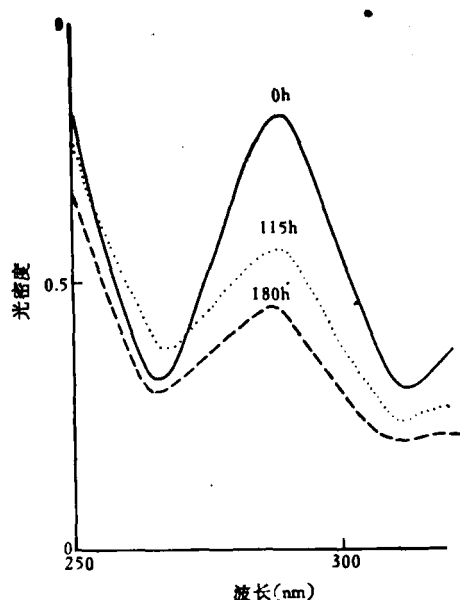


图 3 同时添加 UV-531 和 PMP 的聚丙烯膜在光氧化期间紫外吸收(288nm)的变化

阻胺 Tin-770[癸二酸双(2,2,6,6-四甲基哌啶)酯]与 Irgastab 2002 具有反协同效应。我们却发现五甲基哌啶醇与 Irgastab 2002 具有加和效应。受阻胺类化合物是一种自由基捕获剂,而 Irgastab 2002 则是一种猝灭剂,看来,在聚丙烯光氧化过程中两者各自起着自己的保护作用,它们之间未发生反应,故表现出加和效应。

G. Bálint^[5] 等人认为含四甲基哌啶基团的化合物与取代羟基苯并三唑类紫外吸收剂

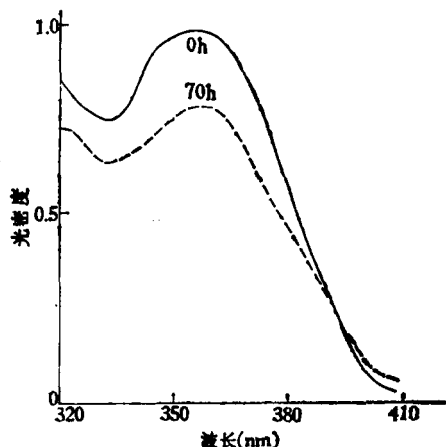


图 4 含有 UV-327 的聚丙烯膜在光氧化期间紫外吸收 (355nm) 变化

共同使用,得不到任何的协同效应。Allen^[6] 发现 Tin-770 与 UV-327 有反协同效应。我们也发现五甲基哌啶醇与 VU-327 具有微弱的反协同效应, UV-327 唯一的作用是紫外吸收^[7]。虽然它本身的光稳定性很好,但它对聚丙烯的光防护作用并不强。从图 1 看出,单独添加 UV-327 的膜比其他样品的诱导期短得多,光照 40 小时左右膜就破碎了。但此时膜中 UV-327 的残余量还很大,如图 4 所示。这说明它确实只起紫外吸收作用,而在单独使用时并不能很好地保护高分子材料。Bálint 等人认为,四甲基哌啶醇类化合物与苯并三唑类紫外吸收剂的反协同效应可能是因为这两种助剂之间发生了某种反应。

看来,五甲基哌啶醇与 UV-327 之间在聚丙烯光氧化期间也可能发生了某种反应,导致反协同现象的发生。关于这种反应目前尚不清楚,需要进一步研究。

参 考 文 献

- [1] 胡兴洲,顾立莹,马振民,崔孟元,高分子通讯,1982, (1), 32.
- [2] 胡兴洲,顾立莹,齐菊英,王殿勋,崔孟元,高分子通讯,1982, (5), 384.
- [3] 胡兴洲,岑静芬,张灿,侯贵,顾立莹,高分子通讯,1983, (1), 70.
- [4] Allen, N. S., *Polym. Degrad. Stability*, 1980, 2(2), 129.
- [5] Bálint, G., Kelen, T., Tüdös, F., Rehák, A., *Polym. Bull. (Berlin)*, 1979, 1, 647.
- [6] Allen, N. S., Gardette, J. L., Lemaire, J., *Polym. Degrad. Stability*, 1981, 3, 199.
- [7] Carlsson, D. J., Suprunchuk, T., Wiles, D. M., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1972, 16, 615.

STUDY ON THE COMBINATION EFFECT OF 1,2,2,6,6-PENT-AMETHYL-4-HYDROXY-PIPERIDINE WITH SEVERAL UV ABSORBERS AND QUENCHER ON THE PHOTO-STABILITY OF POLYPROPYLENE FILMS

Cen Jingfen and Hu Xingzhou

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The combination effects of 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-hydroxy-piperidine (PMP) with several UV absorbers and quencher during the photo-oxidation of polypropylene film have been examined. It was found that PMP gives a synergistic effect with 2-hydroxy-4-n-octyloxy-benzophenone (UV-531), an additive effect with nickel (3,5-di-tertbutyl-4-hydroxy benzylphosphonate monoethylate) (Irgastab 2002) and a weak antagonistic effect with 2-(2'-hydroxy-3', 5'-di-tert-butyl-phenyl)-5-chlorobenzotriazole (UV-327). The difference between the combination effects of tetramethyl piperidine derivatives and pentamethyl piperidinol with these UV absorbers and quencher was compared.