

2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇和2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮对聚丙烯膜光稳定作用的协同效应*

胡兴洲 岑静芬 张 灿 侯 贵 顾立莹
(中国科学院化学研究所)

受阻胺(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶的衍生物)是近年来发展起来的一类新型高效光稳定剂, 它和其它稳定剂并用时的稳定效果和作用机理, 是重要的研究课题. Allen^[1]研究了 Tinuvin 770 (癸二酸双(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶)酯)和一系列抗氧剂同时添加到聚丙烯膜中时的效应, 指出其中许多抗氧剂和 Tin. 770 都有显著的反协同效应; 他的研究还表明, Tin. 770 和光稳定剂 uv-531 (2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮)同时使用时的稳定效率和单独加 Tin. 770 的相同, 即它们不具加和作用. 但是, Bálint 等^[2]的实验表明, Tin. 770 和 uv-531 对聚丙烯的光稳定作用有加和效应. 本文研究了 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇及 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇氮氧自由基和 uv-531 并用时对聚丙烯膜的光稳定作用, 发现存在明显的协同效应.

实 验

试剂 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇(简称 TMP)系北京化工三厂出品, 经重结晶提纯, 其熔点为 128—131℃. 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇氮氧自由基(TMPO·)系参照文献[3]合成, 经纯化后产品熔点为 71.6—72.1℃. uv-531 系南京化工厂产品. 聚丙烯(PP)粉料为北京向阳化工厂产品(1980年), 不含任何助剂.

样品膜制备 将 PP 粉料和含一定量稳定剂(TMP, TMPO·, TMP+uv-531, TMPO·+uv-531)的乙醇溶液混合, 抽去乙醇并干燥后, 用热压法压制成膜, 压膜温度为 180℃, 加热时间约 1 分钟. 膜后为 75±5μ.

光稳定试验 样品膜在光老化箱(重庆实验设备厂出品, 经过改装)中进行光氧化, 光源为二支 1000 瓦高压汞灯, 用硬质玻璃滤去波长小于 2900 Å 的光. 样品板两面都放置样品膜, 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为实验光照时间的一半. 样品板与光源的距离为 15 cm (平均). 样品试室温度为 50±1℃. 光氧化过程用红外光谱法进行监测, 所用仪器为 Perkin-Elmer-180 型. 氮氧自由基浓度用顺磁共振法测定, 仪器为天津矿山实验仪器厂出品. uv-531 的浓度用 Unicam SP-1750 型紫外分光光度计测定.

* 1981 年 11 月 8 日收到.

结 果 和 讨 论

各样品膜光氧化过程羰基 (1710 cm^{-1}) 红外吸收的变化示于图 1 中。表 1 列出各样品膜中光稳定剂的含量及膜的光氧化诱导期。我们以膜的羰基吸收的光密度增量 $\Delta O.D_{1710} (\Delta O.D_{1710} = O.D_{1710(t)} - O.D_{1710(0)}$, 式中 $O.D_{1710(0)}$ 为初始光密度, $O.D_{1710(t)}$ 为照射时间 t 时的光密度) 达到 0.015 时的时间作为光氧化诱导期的度量。

由表 1 可见, 样品膜 5 的诱导期大于膜 2 和 3, 而膜 6 的诱导期大于膜 2 和 4。这表明, uv-531 和 $\text{TMPO}\cdot$ 及 TMP 都具有协同效应。

表 1

样品膜号	光稳定剂含量(重量%)		光氧化诱导期(小时)
1	0		6
2	uv-531	0.25	156
3	$\text{TMPO}\cdot$	0.26	212
4	TMP	0.24	173
5	uv-531	0.125; $\text{TMPO}\cdot$ 0.125	280
6	uv-531	0.125; TMP 0.125	256

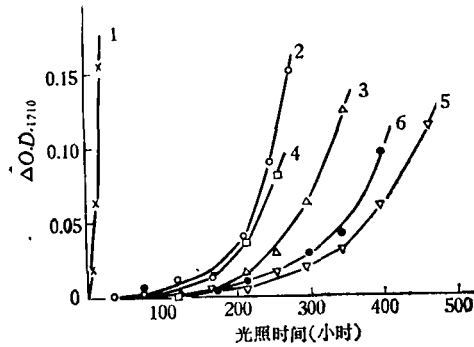


图 1 各样品膜(光稳定剂含量见表 1) 光氧化过程中羰基红外吸收的变化。

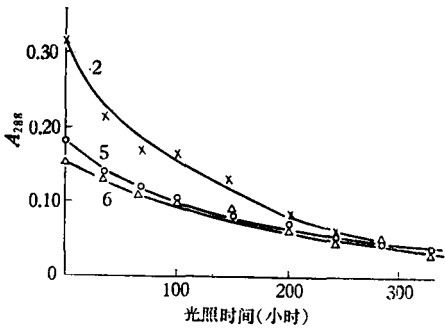


图 2 含 uv-531 的样品膜光氧化过程中 uv-531 浓度的变化。

含有 uv-531 的三种样品膜在光氧化过程中 uv-531 浓度 (以 288nm 的吸收度 A_{288} 表示) 的变化示于图 2。以 $\log A_{288}$ 对光照时间作图(图 3)得到直线, 表明 uv-531 按照一级反应衰减。直线的斜率除以 0.4343 即为一级反应速度常数。由图 3 得到, 含 uv-531, uv-531 + $\text{TMPO}\cdot$ 及 uv-531 + TMP 的膜(即 2, 5, 6 号膜)中 uv-531 浓度衰减的速度常数分别为 $7.13, 5.07$ 及 4.37×10^{-3} /小时。由此可见, 加入 $\text{TMPO}\cdot$ 和 TMP , uv-531 浓度衰减的速度分别降低了约 29% 和 39%。

含 $\text{TMPO}\cdot$ 及 $\text{TMPO}\cdot$ + uv-531 的 PP 膜光氧化过程中氮氧自由基浓度 ($[\text{NO}\cdot]$) 的变化示于图 4。由图可见, $[\text{NO}\cdot]$ 的衰减在这两种膜中都快, 而且加入 uv-531 对 $[\text{NO}\cdot]$ 的衰减速度影响不明显。uv-531 对含 TMP 的膜 $[\text{NO}\cdot]$ 变化的影响也有类似的情况。

从以上实验可以看到, $\text{TMPO}\cdot$ 及 TMP 和 uv-531 的协同效应可能主要是由于

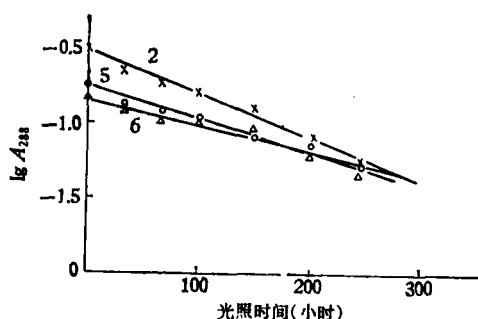


图3 与图2相应的 $\log A_{288}$ 对光照时间的图。

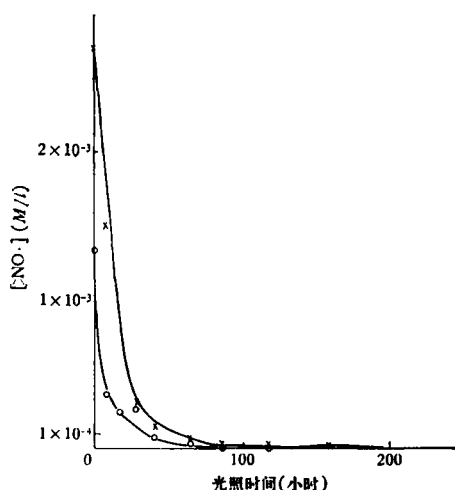


图4 含 $\text{TMPO}\cdot$ (x) 及 $\text{TMPO}\cdot + \text{uv-531}$ (o) 的样品膜(光稳定剂含量见表1)光氧化过程中 $[\text{NO}\cdot]$ 的变化。

$\text{TMPO}\cdot$ 及 TMP (TMP 在光稳定作用过程中要转化为氮氧自由基, 后者对其光稳定作用有重要贡献^[4,5,6]) 保护了 uv-531 , 使它在 PP 膜光氧化过程中的破坏过程得到减慢, 从而比它在单独使用时, 更能充分发挥其光稳定作用。Bálint 等^[2] 在研究 Tin. 770 和 uv-531 的并用效应时, 也观察到了 uv-531 浓度衰减过程延缓的现象。Chakraborty 和 Scott^[7] 的研究表明, 羰基化合物及氢过氧化物要加速 uv-531 的光破坏。氮氧自由基能有效消除光氧化过程中产生的活泼自由基, 抑制羰基化合物和氢过氧化物的增长, 这很可能就是氮氧自由基能保护 uv-531 并从而和 uv-531 起协同作用的主要原因。

参 考 文 献

- [1] Allen, N. S., *Polym. Degrad. Stability*, 1980, 2(2), 129.
- [2] Bálint, G., Kelen, T., Tüdös, F., Rehák, A., *Polym. Bull.*, 1979, 1(9), 647.
- [3] Kurosaki, T., Lee, K. W., Okawara, M., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1972, 10, 3295.
- [4] Шляпникох, В. Я., Иванов, В. Б., Хвосташ, О. М., *ДАН СССР* 1975, 225 (5), 1132.
- [5] Carlsson, D. J., Grattan, D. W., Suprunchuk, T., Wiles, D. M., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1978, 22(8), 2217.
- [6] 胡兴洲, 顾立莹, 马振民, 崔孟元, *高分子通讯*, 1982, (1), 32.
- [7] Chakraborty, K. B., Scott, G., *Eur. Polym. J.* 1979, 15, 35.

SYNERGISM OF 2,2,6,6-TETRAMETHYL-4-HYDROXY PIPERIDINE AND 2,2,6,6-TETRAMETHYL-4-HYDROXY-PIPERIDINE-N-OXYL WITH 2-HYDROXY-4-OCTYLOXY-BENZOPHENONE (UV-531) IN PHOTO-STABILIZATION OF POLYPROPYLENE FILMS

Hu Xingzhou, Cen Jingfen, Zhang Can,
Hou Gui and Gu Liying

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The photo-stabilizing effect of 2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxy-piperidine (TMP) and 2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxy-piperidine-N-oxyl (TMPO) alone and with 2-hydroxy-4-octyloxy-benzophenone (uv-531) on polypropylene (PP) films has been investigated. Experimental results show that both TMP and TMPO synergise with uv-531. It is shown also that the decrease in concentration of uv-531 obeys first-order kinetics in films containing uv-531 alone and with TMP and TMPO. and the rate constants in cases of films containing uv-531 with TMP and TMPO are less than that of films containing uv-531 alone. From these facts it has been suggested that the reason of synergism of studied stabilizers consists mainly in that N-oxyls can scavenge active radicals produced in photooxidation of PP films and inhibit effectively the formation of carbonyl compounds and hydroperoxides and thus protect uv-531 from photo-destruction during the photo-oxidation of PP.