

苯乙烯-甲基丙烯酸四甲基哌啶醇酯共聚物 (PDS) 与紫外吸收剂并用对聚丙烯光防护行为研究*

刘仲文 潘江庆 崔孟元

(中国科学院化学研究所, 北京)

摘 要

本文采用 IR、UV、SEM 等实验方法,研究了高分子受阻胺 PDS 与紫外吸收剂 UV-531 (2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮)和 UV-327 (2-(2'-羟基-3',5',-二叔丁基)-5 氯代苯并三唑)并用对聚丙烯薄膜的光防护作用。实验表明, PDS 与 UV-531 并用有较好的协同效应。这种协同效应被证明主要是 PDS 对 UV-531 的光氧分解有抑制作用所致。PDS 与 UV-327 并用有弱的反协同作用。这种作用被证实是 PDS 在聚丙烯中的分相作用导致 UV-327 分散不均所致。实验还发现, PDS 对 UV-327 的光氧分解同样具有抑制作用,并提出了在二种体系中协同与反协同的作用机理。

关键词 聚丙烯、受阻胺、紫外吸收剂、协同效应、光稳定性

PDS 是一种新型高分子受阻胺光稳定剂^[1,2], 具有优良的耐抽提,耐热性能^[3]。由于 PDS 与其它小分子受阻胺一样不具有屏蔽紫外光的作用,因而在实际应用中常把它和紫外吸收剂并用。近十多年来有关受阻胺与紫外吸收剂并用效应和机理的研究一直被人们所重视^[4-8]。但是得出的并用效应的结果表现不一。从文献看来,这种并用体系的效果与受阻胺的结构、聚合物基体、实验条件等多种因素密切相关,因此,很有必要进行 PDS 并用效应的研究。

值得指出的是,上述研究一般都是从化学的角度进行观察的。Balint^[9] 和 Julia^[8] 等认为并用体系中反协同效应是由稳定剂间化学反应造成的。但是,对于一个并用体系复杂的影响往往包括两个方面,化学方面和物理方面。本文从这两个方面研究了 PDS 与二种常用紫外吸收剂, UV-531、UV-327 分别组成的并用体系对聚丙烯 (PP) 的光防护效应以及作用机理。

实 验 部 分

1. 样品膜制备

在氯仿中分别加入 PDS、UV-531、UV-327, 溶解后,加入 PP 粉料,浓度为单用体系是 0.3w/w%, 并用体系是(0.3 + 0.3)w/w%。搅拌均匀后,减压抽去氯仿,自然晾干。

* 1988年3月25日收到;曾在1987年武汉高分子学术会上宣读;受中国国家自然科学基金支持。

在 190℃、150 个大气压下热压 1 分钟成膜, 选择 $70 \pm 5\mu$ 或 $120 \pm 5\mu$ 厚的膜供实验用。UV-531、UV-327 分别为镇江化工厂、天津力生化工厂产品, PDS 为本所提供^[3], 经熔点、元素分析鉴定均合格而未经纯化。PP 树脂, 为北京化工厂产品, 不含有任何助剂, 经过热重分析鉴定合格。选择粒度为 40—60 目物料实验。

2. 光氧化实验

为了比较各样品膜的耐光氧化性能, 将各样品膜放入光老化箱内进行光氧化。该仪器系重庆实验设备厂产品(经改装), 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。箱内温度控制在 $50 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

3. 光氧化过程的监测

各样品膜光氧化产物中羰基化合物和氢过氧化物用红外光谱法分别监测在 1710cm^{-1} 和 3400cm^{-1} 波数附近光密度 (A) 的变化。所用仪器为 Perkin-Elmer-180 型红外光谱仪。

样品膜中紫外吸收剂的消耗, 用紫外光谱法监测 UV-531 在 290nm、UV-327 在 355nm 吸光度的变化, 所用仪器为 Unicam Sp-1750 型。样品中 PDS 在光氧化过程中产生的氮氧自由基, 用顺磁共振法进行监测, 所用仪器为天津矿山实验仪器厂出品。

各稳定剂在 PP 中的分布状态, 用电子扫描显微镜进行观察, 所用仪器为 HITACHI-S-530 型。

结果与讨论

1. 光稳定剂的稳定效率

图 1 是样品膜在光氧化过程中羰基吸收 (1710cm^{-1}) 的变化。我们以膜的羰基吸收光密度增量 (ΔA) 等于 0.10 时的光氧化时间为膜的光氧化诱导期度量^[4], 将其数据列于表 1 中。

由图 1 表 1 的结果可知, 单用体系中稳定剂的光防护效率依次为 UV-531 > PDS > UV-327; 并用体系中 PDS 加 UV-531 体系呈协同效应; PDS 加 UV-327 体系呈弱反协同效应。这说明 PDS 与两紫外吸收剂有不同的并用作用。

表 2 给出了不同厚度样品膜

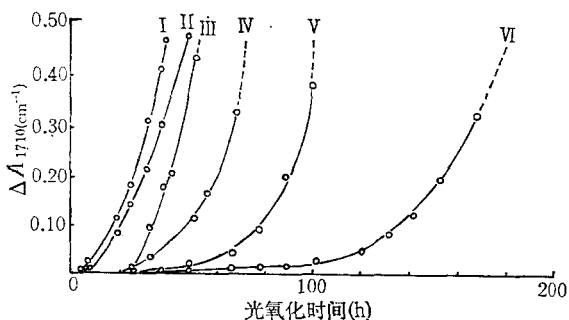


图 1 各样品膜在光氧化过程中羰基吸收 (1710cm^{-1}) 的变化 (1) 空白; (2) 含 0.3% UV-327; (3) 含 0.3% PDS; (4) 含 UV-327 和 PDS (0.3 + 0.3)%; (5) 含 0.3% UV-531; (6) 含 UV-531 和 PDS (0.3 + 0.3)%。

同图 1 的方法由羰基吸收变化指数 ($\Delta A_{1710} \times \frac{100}{d}$) 等于 0.10 时得出的光氧化诱导期, 其 d 为样品厚度, 单位为 μm 。从表 2 可知, 单用 PDS、UV-531、UV-327 体系的光氧化诱导期是基本不随膜厚而变化的。而并用体系 PDS 与 UV-531 和 PDS 与 UV-327 却表现不同。前者的光稳定效率随厚度增加而增长, 这说明稳定剂分子的浓度迁移扩散性能

表 1 各样品膜的光氧化诱导期

	助 剂	浓度 (w/W ₀)	诱导期 (h)
I.	----	----	19
II.	PDS	0.3%	35
III.	UV-327	0.3%	21
IV.	UV-531	0.3%	79
V.	PDS&UV-327	0.3&0.3%	47
VI.	PDS&UV-531	0.3&0.3%	137

表 2 不同膜原的各样膜光氧化诱导期

	助 剂*	膜厚 (μm)	诱导期 (h)
AI.	----	70	24
	----	120	25
AII.	UV-327	70	27
	UV-327	120	28
AIII.	PDS	70	42
	PDS	120	44
AIV.	UV-531	70	97
	UV-531	120	102
AV.	PDS&UV-327	70	45
	PDS&UV-327	120	43
AVI.	PDS&UV-531	70	140
	PDS&UV-531	120	220

* 浓度同表 1.

对 PDS 与 UV-531 产生的协同作用起到了增强作用. 后者的光稳定效率几乎不受厚度的变化的影响, 这说明 PDS 与 UV-327 产生反协同效应的作用是不受稳定剂分子的浓度扩散因素影响的.

2. 紫外吸收剂的并用与屏蔽对含 PDS 样品膜的影响

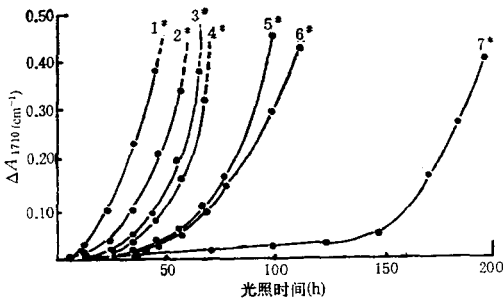


图 2 紫外吸收剂屏蔽与并用 PDS 各样品膜在光氧化过程羰基吸收 (1710cm⁻¹) 的变化

(1) 空白; (2) 含 PDS; (3) 含 PDS (空白屏蔽); (4) 含 PDS (UV-531 屏蔽); (5) 含 PDS (UV-327 屏蔽); (6) PDS 加 UV-327; (7) PDS 加 UV-531; 稳定剂浓度同图 1.

从图 2 相互对照可以得出以下几点结果:

由于 UV-531、UV-327 主要光稳定作用是吸收紫外光而 PDS 并不吸收紫外光. 如果我们将含有紫外吸收剂的 PP 膜遮挡在单用 PDS 膜前进行光氧化, 则在后面这张膜上有两种光稳定作用而没有两稳定剂分子间相互作用. 如果将该膜的碳基变化结果与两种稳定剂并用的结果加以比较, 显然可以得出与并用体系中两稳定剂分子相互作用的一些信息. 图 2 是这种实验的结果.

(1) 从羰基增长变化, 可知各含 PDS 样品膜光稳定效率为: UV-327 屏蔽的 > UV-531 屏蔽的 > 空白膜屏蔽的 > 无屏蔽的。显然, UV-327 吸收紫外光更强, 它的屏蔽作用也最大。

(2) 用 UV-327 膜屏蔽的与并用的 PDS 样品膜 (5* 与 6*) 的光稳定效率相当接近, 这意味着两种可能: 一是两种稳定剂分子间不存在相互影响, 并用效应结果是两种光稳定作用的加和。二是两种稳定剂间的相互影响可能存在有二种以上并且相互对立地影响其稳定效率。其结果是正负影响的重叠。

(3) 用 UV-531 与 PDS 并用的膜 (7*) 比相应屏蔽的膜 (4*) 效率要高得多。这说明 UV-531 遮挡紫外线的作用与不是使 PDS 与其并用体系效率增大的主要原因, 因而也不可能是该体系协同效应产生的主要原因。

3. 稳定剂在光氧化过程中的消耗

我们采用顺磁共振仪测定了 PDS 单用和与 UV-531、UV-327 并用时其氮氧自由基相对浓度变化, 发现紫外吸收剂在 0.3w/w% 浓度下对其变化影响不大。

我们采用紫外光谱法测定了 PDS 可能对紫外吸收剂的影响。图 3、4 分别为 UV-531、UV-327 在单用和与 PDS 并用时其浓度在光氧化过程中的变化, 从中可以得出如下结果:

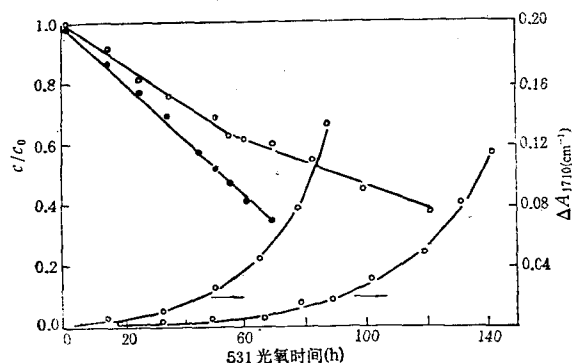


图3 UV-531 在光氧化过程中的浓度变化和膜中羰基的相应增长

—●—含 UV-531 0.3%; —○—含 PDS 和 UV-531(0.3 + 0.3)%.

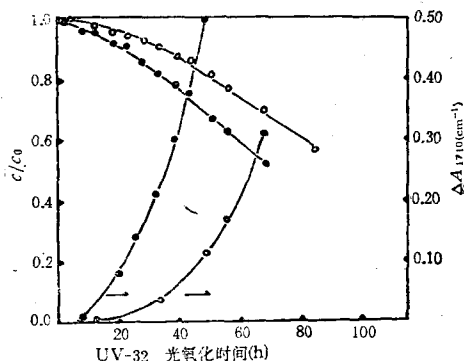


图4 UV-327 在光氧化过程中的浓度变化和膜中羰基的相应增长

—●—含 UV-327 0.3%; —○—含 PDS 和 UV-327(0.3 + 0.3)%.

(1) 在 PP 膜光氧化过程中, UV-327 与 UV-531 的浓度变化动力学特征不同。但在加入 PDS 以后, 其特征保持不变, 这说明 PDS 没有改变它们的光氧化反应机理。

(2) 在并用体系中, PDS 的加入均使 UV-531, UV-327 的消耗速率大大降低。这说明 PDS 对两者均具有保护作用。但是, 从对应的 PP 膜羰基增长来看, PDS 与 UV-327 的并用体系光防护效率增长并不大, 这说明在该体系中除去 PDS 对 327 的保护作用而可能增效外, 还存在着另一种降低效率的影响因素。

4. 稳定剂分散状况的电镜观察

我们在实验中发现, 在异辛烷、环己烷中加入 PDS 以后, UV-327 的分解度明显下降。为此我们采用电子扫描显微镜对单用稳定剂和并用稳定剂的体系的 PP 膜的表面和

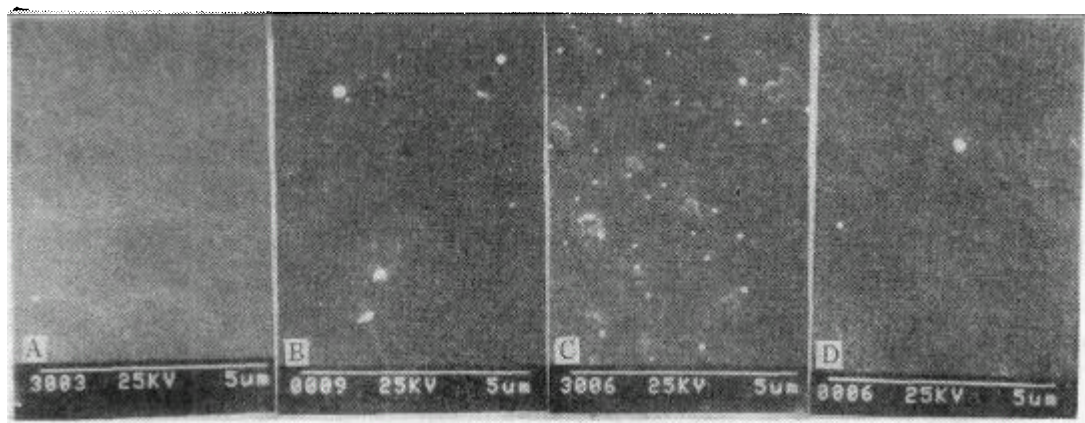


图5 各样品膜电镜观察结果

(A) 含 UV-327(0.3%); (B) PDS (0.3%); (C) PDS 加 UV-327(0.3 + 0.3%);
(D) 含 PDS + UV-531(0.3 + 0.3)%.

横断面进行了观察,其结果如图5所示。

从图中可以明显见到,在 PDS 与 UV-327 并用体系(图5C)中稳定剂的分散状况较单用 UV-327, PDS 以及并用 PDS 和 UV-531(图5A、B、D)体系差得多。在图5B、C、D中见到的 $0.5\mu\text{m}$ 左右的团状结构可能为 PDS 的相分离团状结构^[9]。在图5C中 $0.1\mu\text{m}$ 左右较密集的颗粒,由于在电子束的轰击下逐渐变暗并在稀硝酸处理消失而留下相应孔径的孔洞,因此,有可能是 UV-327 分布不均匀后堆集的颗粒。

一般来说,稳定剂的效率受到两个方面的因素影响,即化学性能和物理性能方面。化学方面的影响包括稳定剂的光氧化消耗和稳定剂间的反应消耗等。物理方面的影响包括稳定剂在聚合物中的相容性、迁移性、挥发性等等。关于小分子受阻胺 Tinuvin-770 与 UV-327 之间可能反应一直两种意见。Balnit^[5] 认为受阻胺能加速邻羟基苯并三唑吸收剂的光解,我们的实验结果是受阻胺抑制了苯并三唑类吸收剂(UV-327)的光解。Gugumus 等^[4]的实验支持了我们的结果。Julia^[8] 曾认为受阻胺光氧化产物氮氧自由基能夺取邻羟基二苯甲酮羟基上的氢,所得反应产物并能与氮氧自由基进一步偶合而降低两种稳定剂的浓度,这一推测与上述系列实验结果是不相符的。文献[5,6]中报道了小分子受阻胺 Tinuvin-770 与 UV-531 并用的实验结果,也不能说明有反应产生。

为慎重起见,我们重复了 Tinuvin-770 与 UV-327 并用体系的实验,得不到 UV-327 在并用体系中消耗加快的结果。然后,还将 PDS 以及模型化合物四甲基哌啶与 UV-531、UV-327 涂布在 NaCl 盐片上和配成较大浓度的异辛烷溶液进行光氧化实验,从红外光谱、紫外光谱对照分析,仍看不到相互间有反应存在的现象。此外,我们进一步采用薄板层析(TLC)技术作了定性鉴定,同样支持了上述实验结果。据此,认为 PDS 及其氧化产物氮氧自由基与 UV-531、UV-327 有直接反应的可能性很小,并且不会影响到两者稳定效率的发挥。与此相反,从图3、4的结果看出, PDS 能大大降低 UV-531、UV-327 的光氧化消耗速率,因而有可能提高它们效率的发挥。对于这种作用机理我们认为是,在光氧化过程中由于不断地有氢过氧化物、羟基化物产生,这些物质的光解产生出许多活泼自由基夺取吸收剂上酚基的氢^[10],从而破坏了其光稳定结构,使吸收剂迅速光

解。受阻胺具有强清除活泼自由基的作用可抑制这种反应, 因而可能提高吸收剂稳定效率的发挥。PDS 加 UV-531 并用体系的协同效应就是这种作用的结果。

关于物理方面的影响主要来自稳定剂在聚合物中的相容性、迁移性、分散性等等。从表 2 的结果说明, PDS 与 UV-531 的体系有较好的浓度扩散迁移性。因为 UV-531 在聚丙烯中的相容性是好的^[11], 因此, 它在聚丙烯中的分布也较均匀, 而 PDS 与 UV-327 体系几乎没有好的浓度扩散迁移性(表 2 结果推论), 再加上 PDS, UV-327 在聚丙烯中较差的相容性^[9,11], 因此, 在聚丙烯中造成了严重分散不均。由于稳定剂分散不均, 则使部分 PP 膜表面部分稳定剂堆积, 部分几乎不存在稳定剂。在稳定剂几乎不存在的部位很容易先发生光氧化, 从而逐步地在宏观上降低了整个 PP 膜样品的光稳定效率。由此看来, 除了 PDS 对 UV-327 的光氧化分解有抑制作用外(图 4 结果), PDS 与 UV-327 稳定剂分子间作用力相互影响降低了它们各自在 PP 中本来就不好的相容性, 从而造成了严重的分布不均匀。从图 2 结果看到, 在 PDS 与 UV-327 并用体系中, PDS UV-327 的光分解抑制作用并没有象 PDS 对 UV-531 并用体系产生那样的增效作用, 这显然说明 PDS 与 UV-327 之间还存在着另外的减效作用。现在证明, 这种减效作用不是由于它们之间的化学反应造成的, 而有可能是由于它们相互的特殊物理因素影响造成的。当这种减效作用为主导作用时, 就会造成它们并用体系的反协同效应。

参 考 文 献

- [1] 吕起镇、郑国秀、梁文忠、冯汉保、孙若纳、后晓淮、周祥凤、苏顺录、赵瑞年、沈德康, 高分子通讯, **1979**, (5), 285.
- [2] 潘江庆、刘云华, 助剂通讯, **1981**, (3), 1.
- [3] 潘江庆、张灿、侯贵、马振民, 高分子通讯, **1985**, (3), 174.
- [4] Gugumus, F., in "Developments in polymer stabilization-1" G. Scott, ed. Applied Science Publishers Ltd, London, **1979**, P. 261.
- [5] Balint, G., Kelen, T., Tudos, F. and Rebak, A., *Polym. Pull.*, **1979**, 1(9), 647.
- [6] 胡兴洲、岑静芬、张灿、侯贵、顾立莹, 高分子通讯, **1983**, (11), 70.
- [7] Allen, N. S., *Polym. Degrad. and Stab.*, **1980**, 2(2), 129.
- [8] Julia, L., *Polym. Photochem.*, **1985**(6), 273.
- [9] 岑静芬、闻再庆、周祥凤、朱丽兰、胡兴洲, 高分子通讯, **1985**, (5), 384.
- [10] Tudos, F., in "Developments in polymer stabilization-6", G. Scott, ed. Applied Science Publishers Ltd, London, **1983**, P. 121.
- [11] Vink, P. M., in "Developments in polymer stabilization-3", G. Scott, ed. Applied Science Publishers Ltd, London, **1980**, p. 117.

STUDIES ON PHOTOPROTECTING BEHAVIOUR FOR THE SYSTEM OF STYRENE-2,2,6,6-TETRAMETHYL-4-PIPERI- DINYL METHACRYLATE (PDS) COPOLYMER/UV ABSORBERS IN POLYPROPYLENE (PP) FILMS

LIU Zhongwen, PAN Jiangqing and CUI Mengyuan

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

The photoprotecting behaviour of PDS and two UV-absorbers for PP film has been studied by determination of infrared and ultraviolet spectroscopy and scanning electron microscopy. The results have shown that PDS synergises effectively with 2-hydroxy-4-n-octyloxybenzophenone (UV-531) and antagonises weakly with 2-(2-hydroxy-3, 5-di-tert-butyl-phenyl) -5-chlorobenzotriazole (UV-327). It has also been shown that PDS had protected them from photolysis. In addition, it was found that a nonuniform dispersion of UV-327 was formed in PP matrix in presence of PDS. The mechanisms of the synergistic and antagonistic effects under these conditions have been proposed.

Key words Polypropylene, Hindered amine, Ultraviolet absorber, Synergism, Photostability