

· 研究简报 ·

高分子光稳定剂的研究

——溶解度参数与光稳定效率的关系*

吕起镛 龚建春

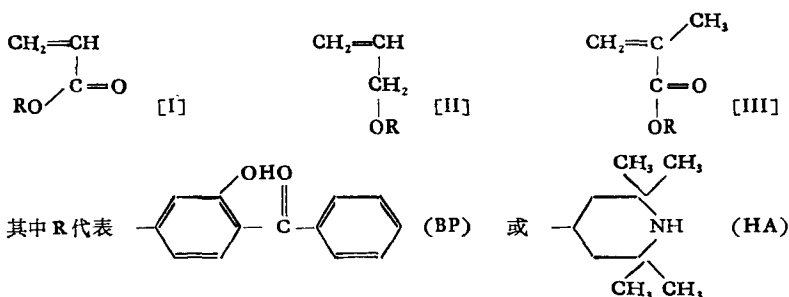
(中国科学院化学研究所, 北京, 邮政编码: 100080)

关键词 高分子光稳定剂、光稳定效率、溶解度参数、受阻胺、二苯甲酮

添加光稳定剂是阻止聚合物因光照氧化降解, 延长聚合物制品的使用寿命的有效方法。显然只有当光稳定剂能最大程度地均匀分散在聚合物中才能充分地发挥它的光稳定效率。这对高分子光稳定剂来说尤为重要。

光稳定剂与被稳定的聚合物的相容性对光稳定效率的影响已有过研究。如 Ambrovic 等曾经报道: 随着 2-羟基 4-烷氧基二苯甲酮中烷基的碳原子数增加, 它对聚丙烯的光稳定效率提高^[1]。高分子光稳定剂本身是一个有一定分子量的聚合物, 使用时它与被稳定聚合物形成了共混体系。我们研究了高分子光稳定剂的溶解度参数和它对聚丙烯的光稳定效率的关系。

我们合成了三种带有光稳定基团的单体 (I—III), 并将它们分别与苯乙烯共聚合, 制得了相应的高分子光稳定剂。并用浊度法测定了它们的溶解度参数^[2]。其结果列于表 1 中。



将上述的各高分子光稳定剂分别与聚丙烯相混 (浓度为 4×10^{-5} mol/10 gpp), 在 180°C , 100 kg/cm^2 的压力下制成厚度为 $100 \pm 10 \mu$ 的薄片, 然后用 500 瓦高压汞灯进行人工加速老化试验, 并用红外光谱 1710 cm^{-1} 处吸收即老化过程中生成的羰基的吸收峰来表征聚丙烯的紫外光降解的程度。结果见图 (1)、(2)。

* 1990 年 12 月 20 日收到。

表 1 含苯乙烯的高分子型光稳定剂及其溶解度参数

| 光稳定剂 | 结构式 | 溶解度参数** | 与聚丙烯溶解度参数之差*** |
|------|--|---------|----------------|
| SABP | $\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right)_m \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{C}(=\text{O})\text{OBP}}{\text{CH}} \right)_n^*$ | 10.97 | 2.97 |
| SMBP | $\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right)_m \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{C}(=\text{O})\text{OBP}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_n$ | 10.77 | 2.77 |
| SEBP | $\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right)_m \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2}{\overset{\text{OBP}}{\text{C}}} \right)_n$ | 9.52 | 1.52 |
| SAHA | $\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right)_m \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{C}(=\text{O})\text{OHA}}{\text{CH}} \right)_n$ | 11.33 | 3.33 |
| SMHA | $\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right)_m \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{C}(=\text{O})\text{OHA}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_n$ | 11.11 | 3.11 |
| SEHA | $\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right)_m \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2}{\overset{\text{OHA}}{\text{C}}} \right)_n$ | 10.13 | 2.13 |

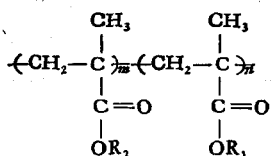
* $m/n = 4/1$; ** 溶解度参数的单位(卡/厘米³)^{1/2}; *** 聚丙烯的溶解度参数 8.0 (卡/厘米³)^{1/2}.

由图 1 和图 2 可见,这些高分子光稳定剂对聚丙烯的稳定效率具有如下次序:



这表明高分子光稳定剂的溶解度参数与被稳定聚合物 pp 的溶解度参数之差愈小,它的光稳定效率愈高.

为了进一步证明这一点,我们设计并合成了具有下述结构的高分子光稳定剂:



其中 R_1 为 BP 或 HA, R_2 为 $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_8\text{H}_{17}$, $-\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ (或 $-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$). 通过改变

表 2 含甲基丙烯酸酯的高分子光稳定剂及其溶解度参数

| 光稳定剂 | 结 构 式 | 溶解度参数 | 与聚丙烯溶解度参数之差 |
|---------|--|-------|-------------|
| MMBP-1 | $\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{O}=\text{C}-\text{OCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_m \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{O}=\text{C}-\text{OBP}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_n$ | 11.38 | 3.38 |
| MMBP-8 | $\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{O}=\text{C}-\text{C}_8\text{H}_{17}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_m \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{O}=\text{C}-\text{OBP}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_n$ | 11.19 | 3.19 |
| MMBP-18 | $\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{O}=\text{C}-\text{OC}_{18}\text{H}_{37}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_m \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{O}=\text{C}-\text{OBP}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_n$ | 10.48 | 2.48 |
| MMHA-1 | $\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{O}=\text{C}-\text{OCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_m \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{O}=\text{C}-\text{OHA}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_n$ | 10.64 | 2.64 |
| MMHA-8 | $\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{O}=\text{C}-\text{OC}_8\text{H}_{17}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_m \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{O}=\text{C}-\text{OHA}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_n$ | 10.23 | 2.23 |
| MMHA-16 | $\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{O}=\text{C}-\text{OC}_{16}\text{H}_{33}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_m \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{O}=\text{C}-\text{OHA}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_n$ | 9.99 | 1.99 |

* m/n=4/1.

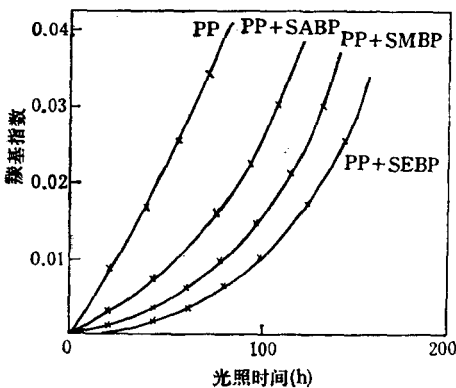


图 1 各种含 BP 基团的光稳定剂对聚丙烯的光稳定曲线

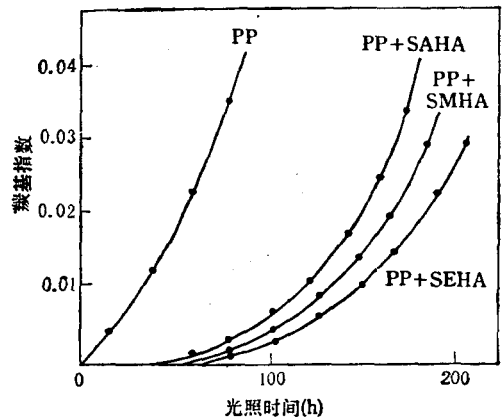


图 2 各种含 HA 基团的光稳定剂对聚丙烯的光稳定曲线

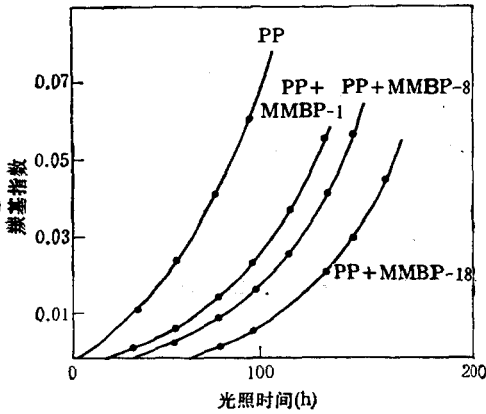


图3 各种 MMBP 光稳定剂对聚丙烯的光稳定曲线

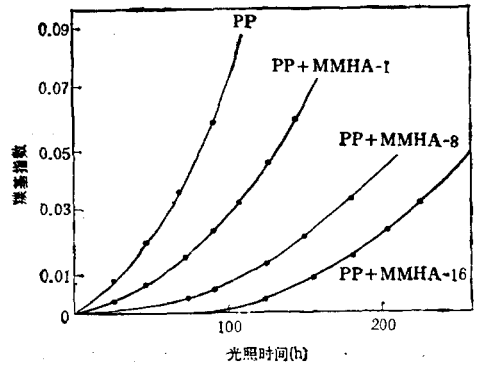


图4 各种 MMHA 光稳定剂对聚丙烯的光稳定曲线

甲基丙烯酸酯中烷基 R_2 的碳原子数来调节高分子光稳定剂的溶解度参数(见表 2)。并测定了它们对聚丙烯光稳定效率(见图 3 和图 4)。

从图 3 和图 4 我们再一次得到了上述规律。

以上结果表明高分子光稳定剂与被稳定聚合物聚丙烯之间的溶解度参数差值愈小,它的光稳定效率愈高。高分子光稳定剂与被稳定聚合物间的溶解度差值愈小,它们之间的相容性愈好,也就是说高分子光稳定剂在被稳定聚合物中可以得到更均匀的分散,由此我们认为高分子光稳定剂的光稳定效率固然首先取决于它的光稳定基团的结构,同时也受到它在被稳定聚合物中分散程度的影响。我们的研究证实了这一点,同时也表明高分子光稳定剂的溶解度参数可以做为在合成高分子光稳定剂时设计和选择结构的一个有效依据。

参 考 文 献

- [1] Ambrovic, P. and Mikovic, J., *Eur. Polym. J.* 1959, 37.
 [2] 北京大学化学系高分子教研室编 高分子物理实验,北京大学出版社,1版;北京,1983,196.

STUDY ON POLYMERIC LIGHT STABILIZER RELATIONSHIP BETWEEN SOLUBILITY PARAMETER AND LIGHT STABLE EFFICIENCY

LÜ Qihao and GONG Jianchun

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, Post code: 100080)

ABSTRACT

Two kinds of polymeric stabilizer containing benzophenone and hindred amine group have been synthesized. The effect of compatibility of polymeric stabilizer in polypropylene on the light stable efficiency has been studied. We found that the light stable efficiency depends on the difference of solubility parameter between polymeric stabilizer and polypropylene. The smaller the difference of solubility parameter it has, the higher the light stable efficiency it becomes.

Key words Polymeric stabilizer, Light stable efficiency, Solubility parameter, Hindred amine, Benzophenone