

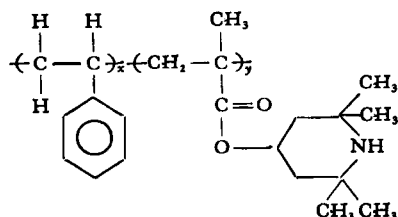
研究简报

苯乙烯-甲基丙烯酸四甲基哌啶醇酯共聚物 对聚丙烯的光照接枝研究*

潘江庆 张 灿 马振民

(中国科学院化学研究所)

苯乙烯-甲基丙烯酸四甲基哌啶醇酯共聚物具有下列结构:



是高效的大分子受阻胺光稳定剂(我国商品名称为 PDS^[1])。关于它的高防护效率的原因和光防护机理研究尚少。吴世康等^[2]研究了单线态氧发生剂亚甲基蓝存在下的 PDS-苯-甲醇体系的光氧化,发现 PDS 氮氧稳定自由基对苯的荧光猝灭还不如小分子的四甲基哌啶醇自由基,因此很难解释它的高效光稳作用。作者曾研究过 PDS 的光防护原理和光稳定作用效率^[3],提出了 PDS 在聚烯烃上接枝后的光防护机理。本文主要证明在光照条件下,大分子受阻胺 PDS 可以接枝在聚丙烯上,并对其接枝机理进行了讨论。

聚丙烯系北京向阳化工厂产品,无防老剂,存放一年,取 20—40 目筛分。按文献 [4] 方法将 PDS 均匀加入聚丙烯中,在空气或高纯氩气中,以 500W 高压汞灯,距离 24cm 进行光照。氩气光照在石英反应器中进行。反应后用氯仿回流抽提,晾干,在 190℃,压制 30 秒成为 110μ 厚的膜。IR 测定同文献 [4]。PDS、癸二酸二(-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇酯)的稳定自由基(以下称: DPSNO[•]、Tinuvin-770NO[•])用文献 [5] 方法氧化, >NO[•] 稳定自由基相对浓度测定方法同文献 [6]。

图 1—3 分别为未经光照和在空气、氩气中光照后的受阻胺聚丙烯试样的羰基指数变化。结果表明经 0.5—1 小时氯仿抽提后,未经光照试样受阻胺已基本被抽提(图 1),其羰基指数明显下降。而经光照后,无论是在空气还是在氩气中(见图 2、3)酯羰基随光照时间增加或趋于稳定,这些受阻胺即使用氯仿长时间(8 小时)或用甲苯-氯仿溶解沉淀方法也无法抽提出。本文所用四种受阻胺助剂无论光照与否,均易溶于氯仿、甲苯、二甲苯。上述事实表明, PDS 有效地接枝在聚丙烯上。

受阻胺在聚丙烯上的接枝反应还可以从氯仿回流后,光照试样中有不同的酯羰基红

* 1983 年 9 月 20 日收到。

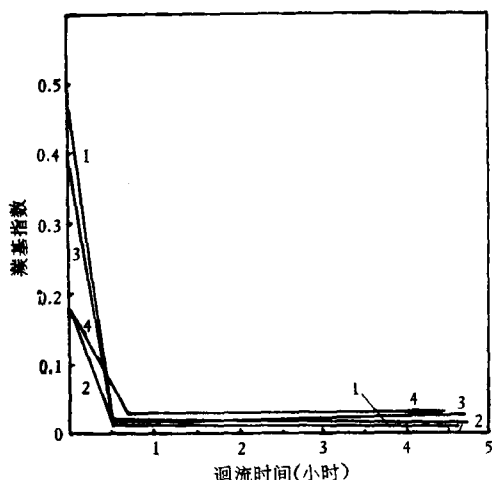


图1 未光照样品在抽提中酯羰基变化
初始受阻胺含量 3%
1. 770; 2. PDS; 3. 770NO; 4. PDSNO

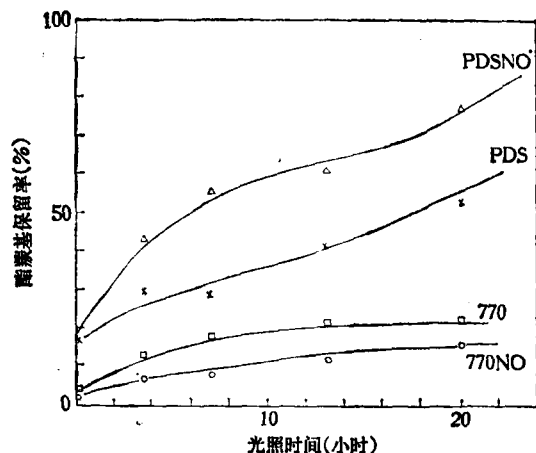


图2 样品在空气光照中酯羰基保留率
初始受阻胺含量 3%

外吸收和热压片中含有特殊的 PDS、PDSNO 的花纹得到证实。当聚丙烯中 PDS、PDSNO 的浓度大于 1% 时,由于 PDS-聚丙烯共混体系的分相作用,其压片有特殊的花纹。未经光照的聚丙烯试样,经氯仿回流后,压边花纹消失,对于光照后试样,即使氯仿回流,花纹仍然存在。从而证明是接枝所致。IR 测定中羰基吸收峰位置的不同也说明这一点。如纯聚丙烯光氧化产生的羰基吸收在 1710 cm^{-1} , 而接枝后, PDS 羰基吸收峰则为 1723 cm^{-1} , PDSNO 在 1725 cm^{-1} , 770、770NO 在 1735 cm^{-1} 。

表 1 列举了含受阻胺试样光照前后 $\text{NO}^\bullet$ 稳定自由基相对浓度变化。从表 1 可知,光照后样品的 $\text{NO}^\bullet$ 稳定自由

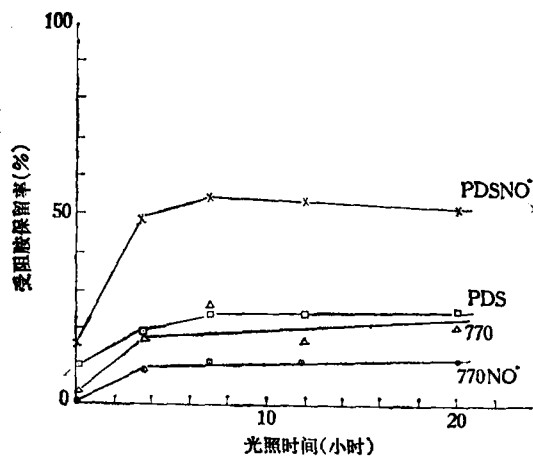


图3 样品在氩气光照中受阻胺的保留率
初始受阻胺含量 3%

基浓度大于未光照样品,并不能用氯仿抽提,与上述红外光谱结果是一致的。在 ESR 的测定中还发现, PDS 和 770 与放置一年后的聚丙烯混合,使 PDS 助剂中氮氧稳定自由基增加近 30 倍,而 770 增加 200 倍,这可能与聚丙烯中的大分子过氧化氢氧化受阻胺有关。在氩气中, PDS 与聚丙烯接枝,其主要原因之一,可能与 PDS 的这种转化有关^[7]。

此外,在实验中观察到当含 3% PDSNO 的聚丙烯在氩气中光照后,产生不溶于二甲苯的凝胶。而在空气中光照以及纯聚丙烯样品均不会发生上述现象,我们认为,在空气中的接枝反应中同时存在光氧化降解的竞争,造成接枝后的聚丙烯仍然可以降解,因而未发

表 1 含受阻胺聚丙烯中 $\text{NO}^\bullet$ 稳定自由基相对浓度

编 号	50-2	50-8	50-5	50-10
受阻胺种类 (3%)	PDS	770	PDSNO $^\bullet$	770NO $^\bullet$
未光照、未抽提	5.4×10^{-4}	1.3×10^{-4}	1.49×10^{-2}	3.5×10^{-2}
未光照、抽提 1.5 小时	2.0×10^{-6}	5.7×10^{-6}	6.4×10^{-4}	1.5×10^{-3}
氩气中光照、抽提 1.5 小时	5.3×10^{-3}	8.0×10^{-3}	1.17×10^{-3}	2.7×10^{-4}
空气中光照、抽提 1.5 小时	2.0×10^{-4}	1.8×10^{-4}	2.2×10^{-3}	1.2×10^{-4}

现凝胶。由于氩气的保护,多哌啉功能基(每 PDS 分子中达 20 个)的 PDS 在聚丙烯接枝后,产物不至大量降解,造成凝胶产生。

将含有不同的受阻胺的聚丙烯膜在光氧化过程中分子量与抗张强度的变化(表 2)以及氧化过程中产物羰基指数的变化(图 4)进行比较表明,IR 测定的是聚丙烯膜上不挥发性羰基含量。它主要来自聚丙烯的光氧化降解,通过断链而产生。在一定条件下,羰基越多,断链越多,分子量下降越快,力学性能也必然下降(如 770)。但是由于本文采用含有多功能基的 PDS 进行接枝,可能产生“微交联”效应^[3],因而即使羰基增长较快,但分子量下降仍较小,在一定程度上补偿了由于聚丙烯光氧化降解所引起的抗张强度下降,保持了较好的力学性能。

表 2 含受阻胺的聚丙烯膜光氧化中抗张强度保持率(下简称保强)与分子量 M_n 变化

光氧化时间 (小时)	0		9		13		17	
	$M_n \times 10^{-4}$	保强(%)	$M_n \times 10^{-4}$	保强(%)	$M_n \times 10^{-4}$	保强(%)	$M_n \times 10^{-4}$	保强(%)
PDS (3%)	43.4	100	26.86	89.67	15.37	77.78	11.85	61.74
770(3%)	44	100	10.96	81.10	7.14	50.85	5.53	28.25

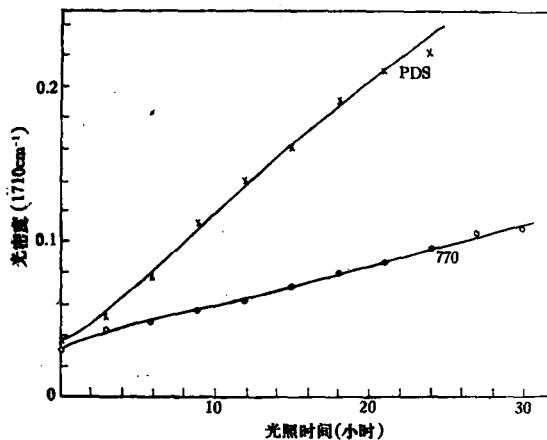
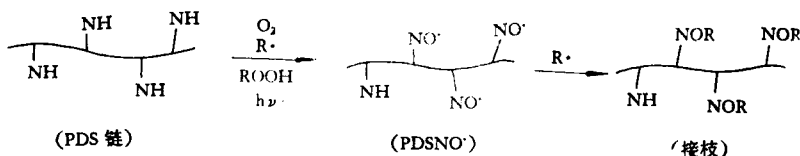


图 4 含受阻胺的聚丙烯膜光氧化中羰基增长

文献报导,受阻胺可以通过氮氧稳定自由基方式和模型化合物^[8]键合或聚丙烯接枝^[6]。聚丙烯在光照中产生大量的烷基自由基^[9,10],而 PDS 在光防护中通过 PDSNO $^\bullet$ 实

现稳定化作用^[11], 因此 $\text{PDSNO}^{\cdot}$ 和聚丙烯形成 $\text{PP}-\text{O}-\text{N}-\text{PDS}$ 的接枝产物:



其中 $\text{R}^{\cdot}$ 为大分子烷基自由基或 $\text{CH}_3^{\cdot}$, 当大量 $\text{R}^{\cdot}$ 与 PDS 接枝时形成交联结构, 在一定条件下, 可观察到凝胶 (如氩气中光照)。如果接枝产物进一步氧化降解, 则不会产生凝胶。

总之, 含有 PDS 的聚丙烯膜在光照中, 即使聚丙烯膜降解, 由于 PDS 与聚丙烯的接枝效应, 使聚丙烯膜仍具有较好的耐光老化性能。

致谢: 傅乐虞同志为 ESR 测定提供了帮助, 特表谢忱。

参 考 文 献

- [1] 吕起镐、郑国秀、梁文忠、冯汉保、沈德康、孙若娜、后晓淮、苏炳录、赵瑞年, 高分子通讯, 1979, (5), 285.
- [2] 吴世康、戴光松、刘鲁生, 高分子通讯, 1981, (3), 234.
- [3] 潘江庆、张灿, 中国化学会五十周年学术报告会论文摘要集, 南京, 1982, 572页
- [4] 潘江庆、张灿, 科学通报, 1982, (7), 413.
- [5] 樊宇祥、后晓淮, 高分子通讯, 1982, (5), 343.
- [6] Hodgeman, D. K. C., *J. Polym. Sci., -Chem.*, 1981, 19, 807.
- [7] Carlsson, D. J., Chan, K. H., Wiles, D. M., *J. Polym. Sci., -Chem.*, 1982, 20, 575.
- [8] Grattan, D. W., Carlsson, D. J., Wiles, D. M., *Polym. Degrad. Stability*, 1979, 1, 69.
- [9] Carlsson, D. J., Wiles, D. M., *J. Macromol. Sci., Rev. Chem.*, 1976, C14, 155.
- [10] Tsuji, K., *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 1977, 9, 1.
- [11] 潘江庆、张灿、侯贵、马振民, “PDS 光防护行为的研究”, 第二次光化学会议论文, 杭州, 1982.

STUDY OF GRAFTING COPOLYMER OF STYRENE AND 2, 6, 6-TETRAMETHYL-4-PYPERIDINYL METHACRYLATE (PDS) ONTO POLYPROPYLENE DURING LIGHT IRRADIATION

Pan Jiangqing, Zheng Can and Ma Zhenmin
(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The graft of PDS onto polypropylene was studied by IR, ESR, and gel formation during light irradiation (500 W high pressure mercury lamp). The results show that either in air or in argon PDS can effectively graft onto the polypropylene. The possible mechanism of graft is by way of PDS-NO. stable free radical