

苯乙烯-甲基丙烯酸四甲基哌啶醇酯 共聚物光防护行为的研究*

潘江庆 张 灿 侯 贵 马振民

(中国科学院化学研究所)

摘 要

本文用力学性能、分子量、ESR、IR 等测定方法,研究比较了大分子受阻胺 PDS 和小分子受阻胺 Tinuvin-770 对聚丙烯的光防护作用。结果表明,二者的光防护作用都是通过形成 $>NO^{\cdot}$ 稳定自由基机理;并能有效地接枝在聚丙烯上,而 PDS 还具有“微交联”作用。光氧化监测表明,PDS 较耐光分解,其光氧化防护中所产生的 $>NO^{\cdot}$ 稳定自由基在整个老化过程中保持一定的浓度,加之大分子化改善了 PDS 的热稳定性,耐抽提性,相容性,因而使 PDS 具有较高的光防护效率。

苯乙烯-4-(甲基丙烯酸)-2,2,6,6-四甲基哌啶醇酯共聚物是一种新型的大分子受阻胺光稳定剂(简称PDS),它具有优良的光稳定效率^[1,2]。但是对于它的高光防护效率和可能的光防护作用机理研究极少。吴世康等^[3]研究了单线态氧产生剂亚甲基蓝存在下的 PDS-苯-甲醇体系光氧化,发现 PDS 氮氧稳定自由基对苾荧光的猝灭效率不如小分子的四甲基哌啶醇氮氧自由基,因此很难解释 PDS 高的光稳定效率。本文研究 PDS 在聚丙烯中的光防护行为与小分子受阻胺 770 的异同,从而加深对 PDS 高的光稳定效率的理解。

实 验 部 分

1. 试样制备

试样制备同文献[2]方法。将受阻胺光稳定剂以溶剂混入聚丙烯树脂中,待溶剂挥发后,于190℃热压成膜,所用聚丙烯为无任何防老剂的树脂。

2. 光氧化试验

光氧化试验同文献[2]。以 GGU-500 型高压汞灯为光源,作全光(不滤光)和滤光的光氧化。所用滤光片为北京产的硬质玻璃,它可滤去 290nm 以下的光^[4]。本光源滤光和不滤光后的光谱分布如图 1 所示。

3. 顺磁共振谱测定

采用天津矿山机械厂生产的顺磁共振仪,于 22℃ 下测定 ESR 谱。按文献[5]方法测

* 1983 年 3 月 5 日收到

定氮氧稳定自由基信号中,以中间谱线高度作为 $>NO^{\cdot}$ 自由基相对浓度。

4. 红外光谱测定

采用 Perkin-Elmer-180 型红外光谱仪测定 光氧化膜羰基吸收谱区的光密度。按文献[6]方法,计算羰基指数随时间的变化。

5. 分子量测定

按文献[7]方法,用十氢萘为溶剂,在 $135 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 下测定分子量。

6. 氮氧稳定自由基制备

采用文献[8]方法,用钨酸钠- H_2O_2 体系氧化 PDS 和 770 制得 $>NO^{\cdot}$ 氮氧稳定自由基。该自由基为桔红色晶体,770 $NO^{\cdot}$ 熔点为 $100-101^{\circ}\text{C}$, PDS $NO^{\cdot}$ 熔融温度为 $140-150^{\circ}\text{C}$ 。四甲基哌啶醇氮氧稳定自由基(TMPO $^{\cdot}$)的制备同文献[4]。

结 果 和 讨 论

1. PDS 的光防护效率

图 2 和图 3 是 PDS 和 770 的光防护效率比较。由图看出,无论是否滤光,国产 PDS 均较 770 有效。但滤光后二者的光防护效率都有很大的提高。从分子量测定可以看出,未经老化试样分子量为 44 万,而经 215 小时 50 分滤光光氧化后的聚丙烯分子量分别是 15.56 万(含 PDS 0.3%) 和 8.6 万(含 770 0.3%),而空白试样仅 46 小时分子量就下降到 7.86 万。不滤光的光老化试样也有类似的规律,但不滤光时分子量下降要快得多。这一结果支持了上述结论。

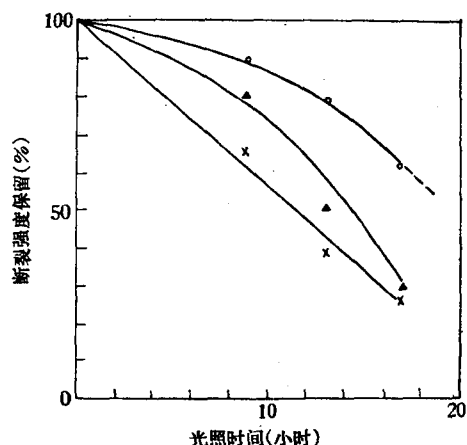


图 2 受阻胺对聚丙烯膜的光防护效率

○ PDS 0.3% ▲ 770 0.3% × 空白 PP
45°C, 全光, 受阻胺 0.3%

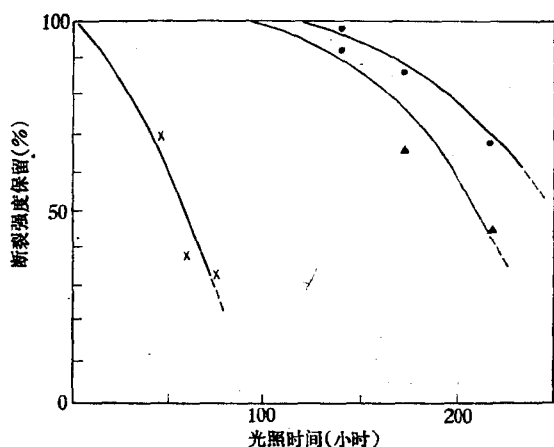


图 3 受阻胺对聚丙烯膜的光防护效率

● PDS 0.3% ▲ 770 0.3% × 空白 PP
(45°C, 滤光, 受阻胺 0.3%)

2. 含受阻胺聚丙烯膜的红外光谱研究

聚丙烯膜的羰基指数和光老化时间的关系见图 4。由图看出, 它与上述结果中的断裂强度保留及分子量表征老化有矛盾。应指出的是, 不滤光光老化也有类似矛盾现象。对上述矛盾现象, 我们将进一步研究。但上述实验事实似乎反映了 PDS 和 770 在光防护中, 对不挥发性羰基增长有不同的行为。由于力学性能是最常用的老化指标, 它更能直接表征材料的老化, 所以我们认为, 在本实验条件下, 用羰基指数方法表征聚丙烯的光氧化是不够充分的, 对此, 文献中也有不少论述^[9-12]。

3. 光氧化中 $>NO^{\cdot}$ 稳定自由基的 ESR 研究

图 5a 是含 PDS 的聚丙烯膜光氧化中产生的自由基信号。图 5b 是将该膜制成甲苯凝胶后的 ESR 信号。图 5c 是将含有 PDS 的聚丙烯膜光氧化后制成凝胶, 该凝胶用氯仿萃取, 待氯仿挥发完全后, 再溶于甲苯的 ESR 信号。显然, 这是一个 $>NO^{\cdot}$ 稳定自由基的标准三线的特征谱线, 这与文献 [3, 5, 13, 14] 的结果相一致, 也同图 6 中 770 $NO^{\cdot}$ 和四甲基哌啶醇 $>NO^{\cdot}$ 稳定自由基的甲苯溶液的 ESR 谱一致。由于图 5 和图 6 采用不同的记录速度 (注意两个图中不同的高斯尺标), 故谱图的表观形状有些差别, 但 $>NO^{\cdot}$ 稳定自由基的标准三线谱图仍相同。因此可以认为, 大分子受阻胺光稳定剂 PDS 在光防护中, 仍然是通过产生 $>NO^{\cdot}$ 稳定自由基而使光稳定化作用的。这和小分子受阻胺一样。

图 7 是含 PDS 的聚丙烯膜在光氧化中 $[>NO^{\cdot}]$ 稳定自由基相对浓度的变化。由图可以看出, 大分子 PDS 产生 $>NO^{\cdot}$ 稳定自由基速度比小分子受阻胺 770 慢, 这可能与 PDS 的大分子化、哌啶基团不像 770 那样“暴露”有关^[3]。但由于大分子化的保护效应使 PDS 的 $>NO^{\cdot}$ 稳定自由基浓度衰减也比 770 慢, 这是大分子 PDS 和小分子受阻胺在光防护中又一个不同的行为。

由图 3 可知, 在光照老化 140 小时后, 试

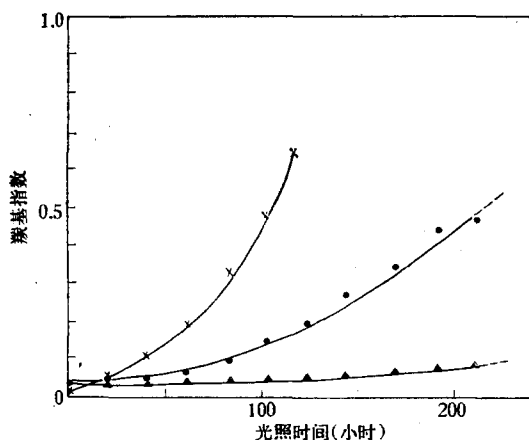


图 4 聚丙烯膜中不挥发性羰基增长
X 空白, ●PDS 0.3%, △770 0.3%

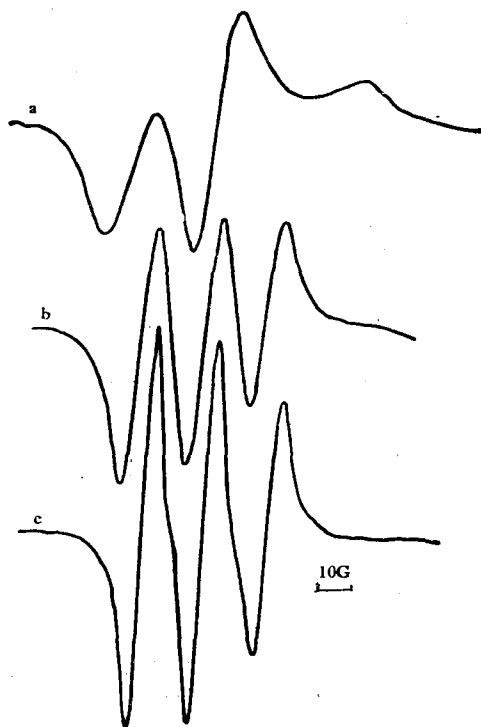


图 5 含 PDS 的聚丙烯膜光氧化中产生的自由基信号

a. 聚丙烯膜 b. 聚丙烯甲苯凝胶 c. 甲苯溶液

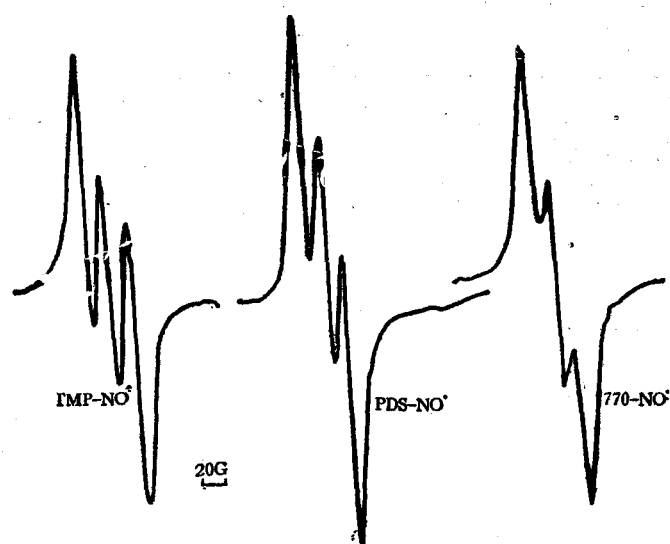


图 6 $\text{TMPO-NO}^{\cdot}$, $\text{PDSNO}^{\cdot}$, $770\text{ NO}^{\cdot}$ 在甲苯溶液中的自由基信号

$>\text{NO}^{\cdot}$ 稳定自由基时, 770 产生的 $>\text{NO}^{\cdot}$ 稳定自由基早已衰减到了极限的程度, 因而防护效果较差。相反, PDS 由于 $>\text{NO}^{\cdot}$ 稳定自由基衰减比 770 慢, 即使经 140 小时光氧化后, 仍有大量的 $\text{PDSNO}^{\cdot}$ 稳定自由基, 因而防老化效果较高。

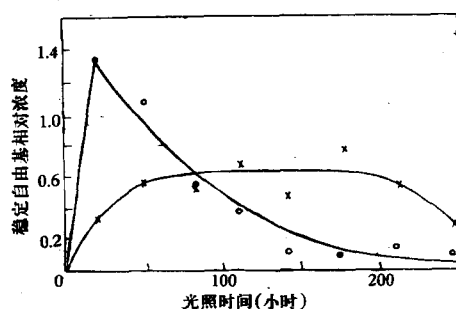


图 7 聚丙烯膜中稳定自由基生成的速度(滤光)

原始受阻胺浓度: 0.019 克分子 $[\text{>NH}]/\text{kg}$ 聚丙烯

○ 770 × PDS

文献[5, 14, 15]指出, 在光照下, 小分子受阻胺可以接枝在聚丙烯上。我们的工作也发现, 大分子受阻胺光稳定剂 PDS 在光照下(滤光与不滤光)均较 Tinuvin-770 易于接枝在聚丙烯上。这可能是与一个 PDS 分子中有多个受阻胺基有关^[6]。PDS 能有效地接枝在聚丙烯上, 至少有二点益处, 其一是终止了光氧老化中所产生的大分子自由基, 从而抑止了聚丙烯进一步的老化解释。其二是当一个 PDS 和多个大分子自由基接枝时, 由于实验证明 PDS 是极耐光解的, 因而它有可能起到一种“微交联”作用, 从而可能部分地弥补了聚丙烯由于光氧降解所引起的强度下降。因此, 这种接枝的“微交联”效应又是 PDS 与小分子受阻胺光防护中不同行为之一。前述的光氧老化中羰基增长与强度保留率变化有矛盾的现象, 其可能的原因似乎是与这种接枝的“微交联”效应有关。

参 考 文 献

- [1] 吕起钢等, 高分子通讯 1979, (5), 285.
- [2] 潘江庆, 刘云华, 助剂通讯, 1981, (3), 1.
- [3] 吴世康, 戴光松, 刘鲁生, 高分子通讯, 1981, (3), 234.
- [4] 胡兴洲等, 高分子通讯, 1982, (1), 32.
- [5] Hodgeman, D. K. C., *J. Polym. Sci. Chem. Ed.*, 1980, 18(2), 533.
- [6] 潘江庆, 张灿, 科学通报, 1982, (7), 415.
- [7] Kinsinger, J. B., *Phys. Chem.*, 1959, 63, 2002.
- [8] 樊宇祥, 后晓淮, 高分子通讯, 1982, (5), 343.
- [9] 潘江庆, 老化通讯 1982, (1), 24.
- [10] Balint, G., Kelen, T., Tudos, F., Rehak, A., *Polym. Bull.*, 1979, 2(9), 647.
- [11] Davidson, K. S., Meek, R. R., *Europ. Polym. J.*, 1981, 17(2), 163.
- [12] Wyzgoski, M. G., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1981, 26(5), 1689.
- [13] 潘江庆, 张灿, 感光科学与光化学, 1983, (3), 57.
- [14] Hodgeman, D. K. C., *J. Polym. Sci., Chem.*, 1981, 19(3), 807.
- [15] Durmis, J., Carlsson, D. J., Chan, K. H., Wiles, D. M., *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, 1981, 19(11), 549.
- [16] 潘江庆, 张灿, 马振民, 高分子通讯, 1984, (6), 458.

STUDY OF THE PHOTOPROTECTING BEHAVIOUR OF COPOLYMER OF STYRENE-2, 2, 6, 6-TETRAM- ETHYL-4-PIPERIDINYL METHACRYLATE

PAN Jiangqing, ZHANG Can, HOU Gui and MA Zhenmin

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

The behaviour of photoprotecting of copolymer of styrene-2, 2, 6, 6-tetramethyl-4-piperidinyl methacrylate (PDS) and bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl) sebacate (Tinuvin-770) for polypropylene have been studied by determination of mechanical properties, molecular weight, ESR and IR of polypropylene. The results showed that there are some analogies and some differences from each other in their behaviour of photoprotection, i.e. either PDS or Tinuvin-770 are stabilized by mechanism of stable free radical ($>N-O^{\bullet}$) and also can graft on polypropylene. Their differences of photoprotection are attributed to forming macromolecule of PDS to improve its heat resistance, extraction resistance and compatibility of PDS with polypropylene. Furthermore, there are about 20 piperidine functional groups on each PDS molecular chain, that has a slightly-crosslinking effect. As a result nonvolatile carbonyls are accumulated faster than in the polypropylene containing Tinuvin-770, and strength retention is better and molecular weight decreasing is slower than that of polypropylene containing Tinuvin-770. The measurement of photo-oxidation process of polypropylene showed that the variation of concentration of stable free radical ($>-ON^{\bullet}$) with the increasing of photo-oxidation time is relatively small, especially in later period while there is a sharp peak value in the curve for Tinuvin-770 at earlier period. PDS is much more resistant to photolysis so that PDS possesses high photoprotecting effectiveness.