

文章编号: 1008-9357(2020)01-0070-08

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20190824001

高分子化紫外吸收剂的合成与抗紫外性能

蔡毅^{1,2}, 高凤翔¹, 张亚明¹, 周庆海¹, 王献红^{1,2}

(1. 中国科学院长春应用化学研究所, 生态环境高分子材料重点实验室, 长春 130022; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 采用2,4-二羟基二苯甲酮(DBP)与环氧氯丙烷反应制备了2-羟基-4(2,3-环氧丙氧基)二苯甲酮(HEB),并用核磁共振氢谱(¹H-NMR)、傅里叶红外光谱(FT-IR)、紫外-可见光光谱(UV-Vis)等表征了HEB的结构。采用环氧丙烷(PO)连续进料方式提高了HEB的表观浓度,克服了HEB竞聚率较低的问题,实现了HEB与PO、CO₂的三元共聚,制备得到数均分子量达3.0×10⁴、分子量分布为4.77的基于HEB/PO/CO₂三元共聚物的高分子化紫外吸收剂(PPCH),其中HEB单元的摩尔分数为0.9%。将PPCH、DBP分别与聚碳酸亚丙酯(PPC)共混,配制成紫外吸收基团(2-羟基二苯甲酮, HBP)质量分数相同的PPC/PPCH以及PPC/DBP共混物。在氙灯老化120 h后,PPC/DBP共混物的表观数均分子量下降了36%,拉伸强度下降了26.4%;而在相同老化条件下,PPC/PPCH共混物的表观数均分子量仅下降了13.4%,拉伸强度仅下降了3.6%。通过50℃热水萃取120 h测定PPC/PPCH与PPC/DBP的吸光度表明PPC/PPCH共混物比PPC/DBP具有更稳定的紫外吸收性能。

关键词: 二氧化碳; 紫外吸收剂; 三元共聚反应; 抗紫外性能; 耐析出性能

中图分类号: O631

文献标志码: A

Synthesis and Ultraviolet Resistance of Macromolecule Ultraviolet Absorbents

CAI Yi^{1,2}, GAO Fengxiang¹, ZHANG Yaming¹, ZHOU Qinghai¹, WANG Xianhong^{1,2}

(1. Key Laboratory of Polymer Ecomaterials, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: 2-Hydroxy-4(2,3-epoxypropoxy) benzophenone (HEB) was prepared by the reaction of 2,4-dihydroxybenzophenone (DBP) with epichlorohydrin. The structure of HEB was characterized by ¹H-NMR, FT-IR, UV spectroscopy, respectively. Continuous feeding method of propylene oxide (PO) that obviously increased the apparent concentration of HEB was used to overcome the problem of low reactivity ratios of HEB during the terpolymerization of HEB with PO and CO₂. Polymeric UV-absorbent (PPCH) with number-average molecular weight of 3.0×10⁴, polydispersity index of 4.77 and HEB mol ratio of 0.9% was successfully synthesized. To show the advantage of anti-UV irradiation performance of this PPCH,

收稿日期: 2019-08-24

基金项目: 中国科学院科技服务网络计划(STS计划, KFI-STIS-QYZD-047)

作者简介: 蔡毅(1988—),男,湖南益阳人,硕士生,主要从事二氧化碳基塑料工业化研究。E-mail: ycai@ciac.ac.cn

通信联系人: 王献红, E-mail: xhwang@ciac.ac.cn

引用格式: 蔡毅,高凤翔,张亚明,等. 高分子化紫外吸收剂的合成与抗紫外性能[J]. 功能高分子学报, 2020, 33(1): 70-77.

Citation: CAI Yi, GAO Fengxiang, ZHANG Yaming, *et al.* Synthesis and Ultraviolet Resistance of Macromolecule Ultraviolet Absorbents [J]. Journal of Functional Polymers, 2020, 33(1): 70-77.

PPC/DBP blends and PPC/PPCH blends with similar HBP (2-hydroxybenzophenone) mass fraction were prepared for 120 h of xenon-arc weathering. The apparent number-average molecular weight of PPC/DBP blends decreased by 36%, accompanied by tensile strength loss of 26.4%, while the apparent number-average molecular weight of PPC/PPCH blend decreased by only 13.4%, accompanied by insignificant tensile strength loss of 3.6%. The migration resistance of UV absorber in PPC/PPCH was confirmed, where PPC blend with the similar DBP content was used as a reference for hot water (50 °C) extraction test for 120 h, few UV absorbers were extracted in PPCH providing stable UV absorption performances, while the PPC/DBP blend showed sharp drop in UV absorption upon the extraction of hot water. Therefore, the macromolecule-based of ultraviolet-absorbers are an effective way to solve the problems of external migration of ordinary small molecular UV absorbers.

Key words: carbon dioxide; UV-absorbents; terpolymerization; UV irradiation resistance; precipitation resistance

聚碳酸亚丙酯(PPC)是通过二氧化碳与环氧丙烷(PO)共聚所得的环境友好型高分子^[1-6]。PPC材料能自然降解,而且在空气中温和燃烧,不会散发有毒物质,也不会残余灰渣;作为医用材料,PPC具有很好的生物相容性,不会在组织中引起炎症^[7];PPC薄膜具有很好的阻水、阻氧等性能让PPC材料近年来受到了广泛的关注^[8-10]。由于PPC材料对紫外光的敏感性导致其在自然环境中使用时很容易发生光诱导降解,为了解决这一问题,通常需要在其加工过程中添加光稳定剂来抑制其光诱导降解。在种类繁多的光稳定剂品种中,二苯甲酮类紫外吸收剂具有优异的紫外吸收性能以及对材料的广泛适用性,能有效提高PPC材料的光稳定性。2,4-二羟基二苯甲酮(DBP)在二苯甲酮类紫外吸收剂中结构最为简单,但由于其分子量小,在加工和使用过程中容易产生外迁移现象,因此在DBP结构上引入具有反应活性或可聚合活性的基团,并将其接枝到材料基体表面^[11,12]或共聚到聚合物主链上^[13-17],使之以化学键方式固定在高分子材料中,是一种防止小分子DBP从高分子材料基体中迁出的有效手段。

本文通过三元共聚方式合成了与PPC类似的高分子紫外吸收剂,解决了目前所用的紫外吸收剂外迁移以及与PPC相容性差的问题。通过DBP与环氧氯丙烷(ECH)反应制备了含紫外吸收基团的环氧单体,即2-羟基-4(2,3-环氧丙氧基)二苯甲酮(HEB)。以戊二酸锌(ZnGA)为催化剂,在一锅法的研究基础上,通过PO连续进料的方式克服了HEB单体竞聚率低的问题,实现了高HEB单体浓度下,HEB与CO₂、PO的三元共聚,合成了与PPC相容性好的高分子紫外吸收剂(PPCH)。通过傅里叶红外光谱(FT-IR)、核磁共振(NMR)等手段表征了产物结构,探讨了调控三元共聚物组成的合成方法。将PPCH和DBP分别与PPC共混后,通过氙灯老化实验和热水萃取实验对比了共混材料的力学性能、抗紫外光老化性能以及紫外吸收剂的耐析出性能。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

ECH、DBP:分析纯,Energy Chemical公司;二氧化碳:食品级(纯度99.995%),四平健新气体厂;PO:工业一级品,吉林神华集团有限公司,用0.4 nm分子筛浸泡48 h后备用;ZnGA按照专利^[18]的方法制备。

1.2 测试与表征

傅里叶变换红外光谱仪(德国Bruker TENSOR-27):KBr压片,扫描范围为4 000~500 cm⁻¹,分辨率为2 cm⁻¹;核磁共振波谱仪(德国Bruker AV-400):以氘代二甲基亚砷(DMSO)或氘代氯仿为溶剂,四甲基硅烷为内标;凝胶渗透色谱仪(美国Waters-1515 GPC):色谱柱为Waters HT-4、HT-5两柱串联,窄分布聚苯乙烯为标样,CH₂Cl₂为流动相,柱温35 °C,流速为1 mL/min;多功能电子拉伸实验机(德国Zwick/Z010):拉伸速率为10 mm/min,测试温度为20 °C,所列数值为测试5个样品的平均值;氙灯老化仪(美国Atlas Ci3000+):按照GB/T 16422.2—2014对样品进行老化,具体测试条件为辐照波长340 nm,辐照强度0.35 W/(m²·nm),相对湿度65%,黑板温度65 °C;紫外分光光度计(美国PerkinElmer Lambda-900):以CH₂Cl₂为溶剂,将待测物配成1×10⁻⁴ g/mL溶液(DBP、HEB质量浓度均为1×10⁻⁶ g/mL),以纯CH₂Cl₂为参比液。

1.3 实验步骤

1.3.1 HEB的合成 将10 mmol DBP与5 mL、2 mol/L NaOH水溶液混合,常温下搅拌至全部溶解。N₂气氛

下,将溶解完全的 DBP 溶液逐步滴加至 30 mmol ECH 中,滴加完毕后于 90 °C 恒温油浴中继续反应 4 h(合成路线示于图 1)。反应结束后,混合物用 80 °C 蒸馏水洗涤分液 5 次,取有机相用无水硫酸镁干燥 24 h 后,用 G4 玻璃砂漏斗过滤,90 °C 减压蒸馏去除残余的 ECH,得到黏稠固体,粗产物用乙醇重结晶 3 次后 70 °C 真空烘干,得到 HEB 用于下一步聚合。

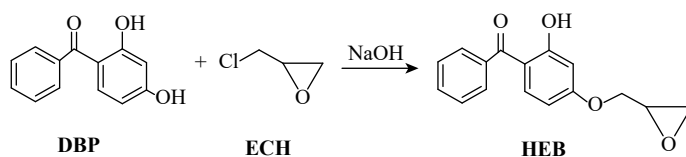


图 1 HEB 的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of HEB

1.3.2 PPCH 及 PPC 的合成 PPCH 的合成方法 1: 以 50 mL 可视高压反应釜为反应容器,经 75 °C 真空预处理 3 h,期间用干燥的 CO₂ 多次置换釜内气体,将 ZnGA 和定量的 HEB 于无氧、无水条件下迅速加入反应釜中,随后往釜内泵入 20 mL PO,充入 CO₂ 至釜内压力保持在 4 MPa,在恒定的温度和搅拌下反应 8 h(反应方程式示于图 2),停止反应后待反应釜内温度自然冷却至 40 °C,再经釜顶排气阀排出未反应的 CO₂。

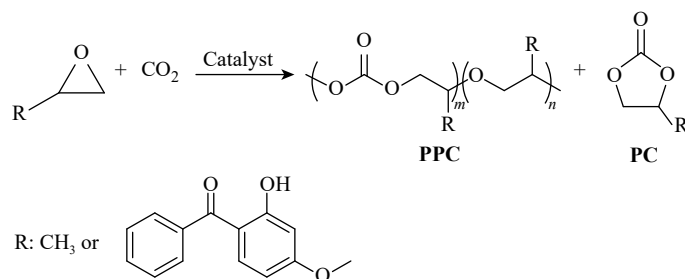


图 2 CO₂ 与环氧化物生成聚碳酸酯和环状碳酸酯的偶联反应

Fig. 2 Coupling reaction between CO₂ and epoxides producing polycarbonate and cyclic carbonate

PPCH 的合成方法 2: 反应釜预处理同方法 1。将 ZnGA 和定量的 HEB 于无氧、无水条件下迅速加入反应釜中,随后用柱塞泵往釜内泵入 10 mL PO,充入 CO₂ 使釜内压力保持在 4 MPa,待釜内反应温度达到设定温度后,在磁力搅拌作用下反应 1 h 左右待反应体系黏度明显增大时以 0.028 mL/min 的速率匀速泵入 10 mL PO,补充 CO₂ 使釜内压力保持在 4 MPa。PO 加料结束后继续反应 1 h,停止反应后待反应釜内温度自然冷却至 40 °C 再经釜顶排气阀排出未反应的 CO₂。

将产物从反应釜内移出后用甲醇沉淀出聚合物并洗涤 3 次,42 °C 真空干燥至恒重,得到的粗产物用二氯甲烷溶解后加入质量分数为 10% 的氨基磺酸水溶液去除残留催化剂,用蒸馏水洗涤分液 3 次,取有机相再次用甲醇沉淀并洗涤 3 次,最终产物在 42 °C 下真空干燥至恒重,得到高分子紫外吸收剂 PPCH(PPCH 可能的结构如图 3 所示)。

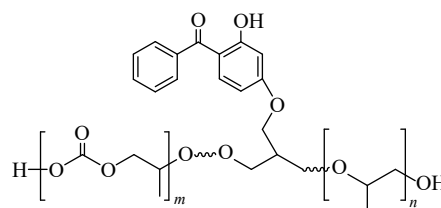


图 3 PPCH 可能的结构式

Fig. 3 Possible structure of PPCH

PPC 采用方法 1 合成,只是聚合过程中不加入 HEB 单体,产物处理也与 PPCH 一致。

1.3.3 PPC、PPC/PPCH、PPC/DBP 的氙灯老化实验 将 PPC 分别与 PPCH、DBP 密炼共混,配制成紫外吸收基团(2-羟基二苯甲酮, HBP)质量分数为 0.5% 的 PPC/PPCH 以及 PPC/DBP 共混物,经平板硫化仪 150 °C 压制成(0.14 ± 0.04)mm 薄片。PPC 空白样品薄片在同样的条件下制备。对样品进行老化测试,测试老化不同时间后样品的力学性能及分子量的变化。

1.3.4 紫外吸收剂的外迁移测试 通过浓溶液成膜法制备 PPC/PPCH 和 PPC/DBP 膜。将密炼共混后的 PPC/PPCH 和 PPC/DBP 溶于二氯甲烷中,磁力搅拌后使其完全溶解,配制成样品质量分数为 10% 的浓溶液,

然后用干净的滴管移取一滴样品浓溶液至 15 mm×15 mm 的玻璃片上形成一层均匀的样品膜,溶剂在室温下缓慢挥发 24 h 后,用干净的镊子将样品膜与玻璃片分离,移入干净的培养皿中,放入 42 °C 真空烘箱干燥至恒重。将制备好的 PPC/PPCH 膜和 PPC/DBP 膜分别置于 250 mL 锥形瓶中,加入蒸馏水至样品膜彻底浸没,密闭条件下置于 50 °C 恒温水浴中磁力搅拌 120 h,期间每 24 h 取出 1/5 体积的样品在 42 °C 下真空烘干,测试样品吸光度的变化。

2 结果与讨论

2.1 HEB 的表征

DBP 与 ECH 在碱作用下反应合成 HEB^[19],其副产物 HCl 与 NaOH 反应生成溶于水的 NaCl,使反应向正反应进行。同时,HCl 的消耗有效降低了环氧基团开环的可能,产物 HEB 的收率也随之提高。实验结果表明 DBP 结构中的 2-位酚羟基由于与邻近酮羰基以氢键形式形成六元环,其反应活性大大降低,故只有 4-位酚羟基与环氧氯丙烷反应生成了目标分子,2-位羟基的保留对 HEB 的紫外吸收性能的保持具有很重要的意义。

2.1.1 HEB 的 ¹H-NMR 表征 HEB 经乙醇重结晶后其核磁共振氢谱如图 4 所示,其中各峰归属^[20]:化学位移 2.77、2.86 处为 2,3-环氧丙氧基上的亚甲基氢(a),3.35 处为次甲基氢(b),3.92、4.45 处为亚甲基氢(c);6.56~6.60、7.43~7.64 处为苯环上的氢(e~i),11.95 处为苯环上羟基氢(j)。

2.1.2 HEB 的 FT-IR 表征 HEB 的红外光谱(图 5)结果也明显检测到各个主要官能团的存在^[13,20]。3 061、2 738 cm⁻¹ 处为环氧基团中亚甲基 C-H 伸缩振动吸收峰;1 627 cm⁻¹ 处为二苯甲酮结构中酮羰基 C=O 的伸缩振动特征吸收峰,1 022、905 cm⁻¹ 处则属于 4-位醚键 C-O-C 的伸缩振动吸收峰,这一结构的出现说明环氧丙氧基取代了 4-位酚羟基。

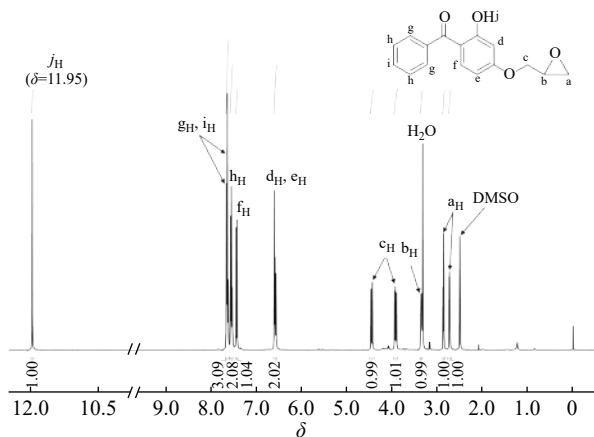


图 4 HEB 的¹H-NMR 谱图

Fig. 4 ¹H-NMR spectrum of HEB

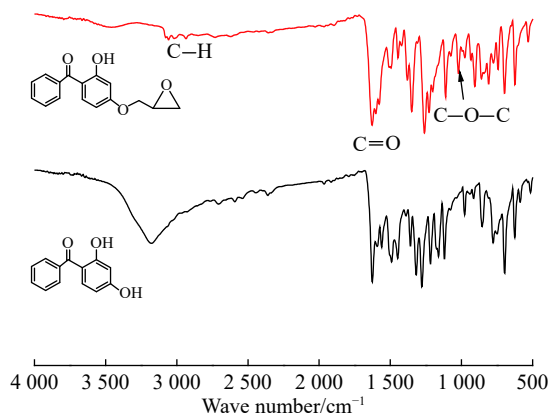


图 5 HEB 与 DBP 的 FT-IR 谱图

Fig. 5 FT-IR spectra of HEB and DBP

2.1.3 HEB 的 UV 表征 图 6 为 HEB 和 DBP 的紫外吸收光谱图。在 DBP 的紫外吸收谱图中,有 3 个主要的紫外吸收带^[21]:325 nm 的吸收带由 n→π* 跃迁引起,另外 2 个吸收带(284 nm 和 242 nm)由 π→π* 跃迁引起。在 HEB 的紫外吸收谱图中,287 nm 处的吸收带属于 π→π* 跃迁,较 DBP 中 284 nm 的吸收带发生了红移,这是由于 4-位取代基发生了变化对其紫外吸收性能产生了影响。325 nm 处的吸收带较 BP 有所增强,说明 DBP 分子结构中的 4-位羟基被 2,3-环氧丙氧基取代后所得到的 HEB 分子对波长为 325 nm 左右的紫外线具有更强的吸收能力。

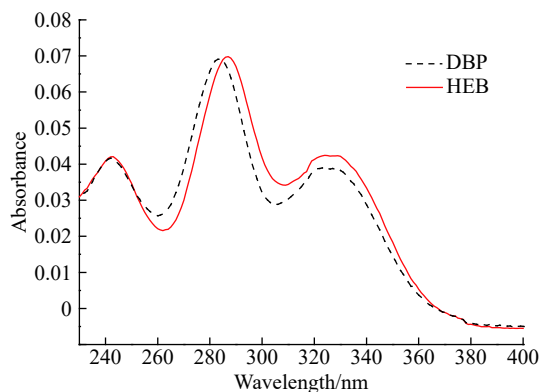


图 6 HEB 与 DBP 的紫外吸收谱图

Fig. 6 UV absorbance spectra of HEB and DBP

2.2 PPCH的合成与表征

2.2.1 聚合方式对三元共聚反应的影响 聚合型紫外吸收剂 HEB 的高分子化通过与 PO、CO₂ 进行三元共聚实现。反应过程中各单体的摩尔投料比、三元共聚方式、聚合过程中催化剂的催化效率、产物的选择性、产物中 HEB 单元的摩尔分数、聚合产物的分子量以及分子量分布等数据示于表 1。三元共聚数据表明, HEB 单元在共聚物中的摩尔分数要低于投料比, 这可能由于 HEB 单体本身的阻聚作用, 亦或是空间位阻大的缘故导致 HEB 单体较难与 CO₂ 发生共聚反应。随着聚合反应时间的延长, 聚合产物的数均分子量明显下降, 分子量分布逐渐变窄, 且聚合产物中有大量的碳酸丙烯酯生成, 这说明聚合反应过程中, 聚合物链增长的同时伴随着大分子的解拉链式降解^[22, 23]。随着聚合反应时间的延长, 聚合物解拉链现象表现得更为明显。实验结果表明通过降低反应温度可以抑制聚合过程中聚合产物的解拉链式降解, 当反应温度降低 10 °C 时, 聚合过程中所产生的 PC 明显减少。在聚合温度和压强一致的情况下, 与一锅法共聚方式相比, 通过采用 PO 单体连续进料的方式进行三元共聚所得到的聚合产物收率明显提高, 聚合物的数均分子量增大, 同时聚合物链段中 HEB 单元的摩尔分数也随之提高, 这是由于连续进料的方式提高了 HEB 单体的初始反应浓度, 而随着聚合反应的进行, 聚合体系中 PO 单体可以维持在一定的浓度范围, 有利于聚合物链段的继续增长, 在提高低竞聚率 HEB 单体浓度的同时也抑制了聚合物的解拉链式降解。下文表征所用的样品为 PPCH-S6, 该样品中 HEB 的摩尔分数(F_{HEB})为 0.9%。

表 1 聚合方式对三元共聚反应的影响

Table 1 Influence of polymeric mode on terpolymerization

Sample	$n_{\text{PO}}/n_{\text{HEB}}$	Terpolymerization conditions			Feeding mode	Yield ¹⁾	Polymer selectivity ²⁾	F_{HEB} ³⁾ (%)	M_n ⁴⁾	M_w/M_n
		$T/^\circ\text{C}$	p/MPa	t/h						
PPCH-S1	95/5	75	4	8	One-pot	6.95	79.2	0.71	2.6×10^4	3.64
PPCH-S2	95/5	75	4	16	One-pot	6.24	65.3	0.92	1.8×10^4	2.07
PPCH-S3	95/5	75	4	24	One-pot	5.68	44.5	1.08	1.2×10^4	1.63
PPCH-S4	95/5	75	4	8	Continuous	8.08	81.7	0.83	2.9×10^4	4.76
PPCH-S5	95/5	65	4	8	One-pot	6.12	82.6	0.68	2.8×10^4	3.46
PPCH-S6	95/5	65	4	8	Continuous	7.76	89.3	0.90	3.0×10^4	4.77

1) Mass of copolymer obtained per gram of catalyst used; 2) Selectivity for PPC over PC; 3) F_{HEB} is mol ratio of HEB to PO in the terpolymer determined by ¹H-NMR spectroscopy; 4) Determined by gel permeation chromatography in CH₂Cl₂ at 35 °C in polystyrene standards

2.2.2 ¹H-NMR 表征 PPCH-S6 的 ¹H-NMR 谱图如图 7 所示, 各峰归属如下: 化学位移 4.9~5.0 处为聚碳酸酯链段中的次甲基氢, 4.2 处为亚甲基氢; 3.4~3.6 处为聚醚链段中的次甲基和亚甲基氢。除上述与 PPC 相似的特征峰外, 在 12.65 处出现了 HEB 苯环上羟基氢的特征峰, 且在 6.43、6.51、7.43~7.67 处分别出现了 HEB 苯环上氢的位移峰, 这一结果表明 HEB 参与了三元共聚反应, 成功合成了高分子紫外吸收剂 PPCH。

2.2.3 FT-IR 表征 图 8 为 PPC 与 PPCH-S6 的红外谱图, 1 746 cm⁻¹和 1 233 cm⁻¹处分别归属为 PPC 结构中 C=O 和 C-O-C 的伸缩振动^[24]。由于 HEB 单元在共聚物链段中的摩尔分数仅为 0.9%, HEB 结构中特征官能团的伸缩振动吸收峰比 PPC 链段中的碳酸酯键和醚键的伸缩振动吸收峰要弱得多, 很难从谱图上表现出来, 从放大的 PPCH-S6 红外谱图上可以看到除去与 PPC 相似的吸收峰之外, PPCH-S6 在 1 627 cm⁻¹处出现了二苯甲酮结构中基 C=O 的伸缩振动特征吸收峰, 这一结果也证明了紫外吸收基团成功地引入了

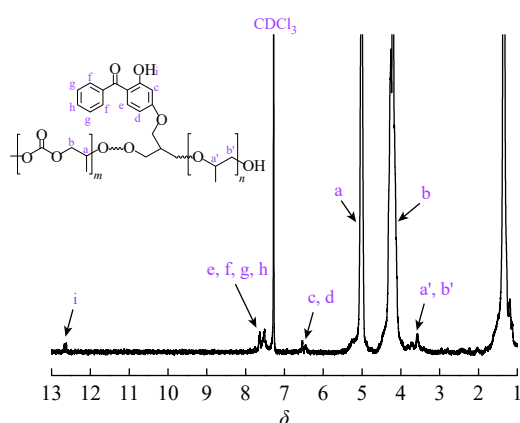


图 7 PPCH-S6 的 ¹H-NMR 谱图

Fig. 7 ¹H-NMR spectrum of PPCH-S6

PPC 支链中, 得到了高分子紫外吸收剂 PPCH-S6。

2.3 PPC/PPCH、PPC/DBP 共混老化性能

含相同紫外吸收基团(HBP 质量分数为 0.5%)的共混样品 PPC/PPCH、PPC/DBP 在氙灯老化条件下的力学性能及表观分子量变化趋势数据整理在表 2 中, 不同老化时间的 PPC、PPC/PPCH、PPC/DBP 表观数均分子量(M_n)变化趋势见图 9。

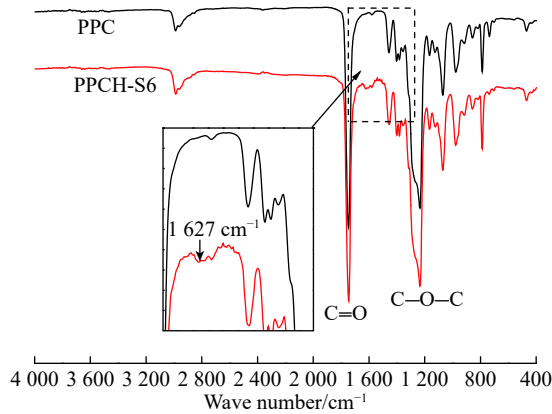


图 8 PPC 与 PPCH-S6 的 FT-IR 谱图

Fig. 8 FT-IR spectra of PPC and PPCH-S6

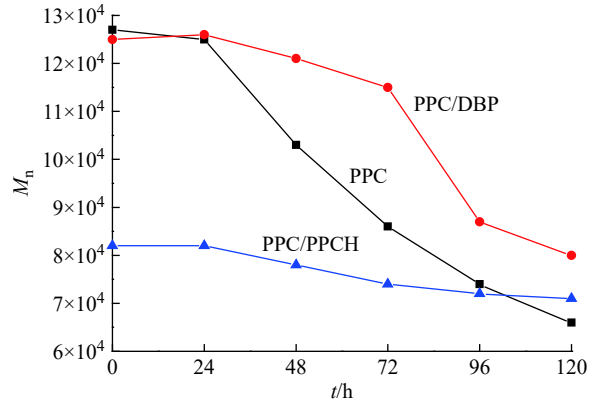


图 9 氙灯老化后 PPC、PPC/DBP 和 PPC/PPCH 的表观数均分子量的变化趋势

Fig. 9 The trend of the apparent number-average molecular weight of PPC, PPC/DBP and PPC/PPCH after xenon-arc weathering

表 2 氙灯老化后共混物 PPC/PPCH 和 PPC/DBP 的力学性能和表观分子量变化

Table 2 Mechanical properties and the apparent molecular weight changes of PPC/PPCH and PPC/DBP after xenon-arc weathering

t/h	PPC/PPCH					PPC/DBP				
	Tensile strength/ MPa	Elongation at break/ %	$M_n^{1)}$	M_w	M_w/M_n	Tensile strength/ MPa	Elongation at break/ %	$M_n^{1)}$	M_w	M_w/M_n
0	31.00	13.72	8.2×10^4	5.22×10^5	6.35	32.86	8.28	12.5×10^4	5.52×10^5	4.41
24	31.74	11.76	8.2×10^4	4.79×10^5	5.86	30.26	7.27	12.6×10^4	5.24×10^5	4.16
48	30.83	11.06	7.8×10^4	4.02×10^5	5.17	30.62	9.08	12.1×10^4	5.17×10^5	4.28
72	30.62	11.88	7.4×10^4	4.15×10^5	5.59	27.87	9.30	11.5×10^4	5.12×10^5	4.46
96	30.50	11.45	7.2×10^4	4.17×10^5	5.80	25.58	6.45	8.7×10^4	3.63×10^5	4.16
120	29.88	11.16	7.1×10^4	4.26×10^5	5.98	24.19	9.35	8.0×10^4	4.35×10^5	5.45

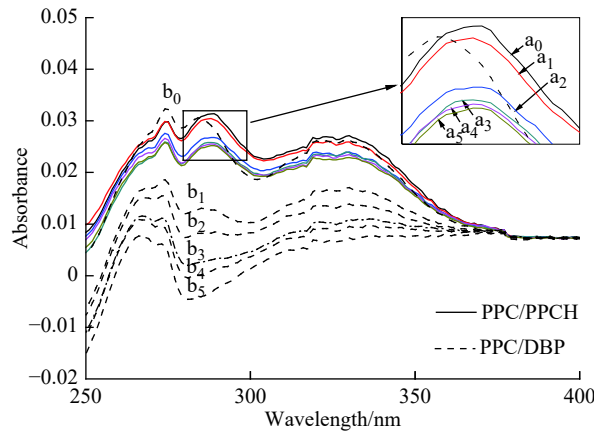
1) The apparent number-average molecular weight of blends are determined by GPC in CH_2Cl_2 at 35 °C in polystyrene standards

由于 PPCH 数均分子量仅为 3.0×10^4 左右, 当 PPCH 与 PPC 以 1:4 的质量比共混后, 表观数均分子量下降, 分子量分布明显变宽, 所以本文采用氙灯老化前后样品表观数均分子量损失的百分比来进行对比分析。氙灯老化 48 h 时, 共混样品 PPC/PPCH 与 PPC/DBP 的力学性能和表观数均分子量没有明显变化, 说明此时 PPC 基体主要受温度影响发生缓慢的解拉链式降解^[25, 26], 共混样品中的 PPCH 和 BP 都能有效保护 PPC 基体不受紫外光影响而发生降解。在氙灯老化 120 h 后, 共混样品 PPC/DBP 的表观数均分子量下降了 36%, 分子量分布明显变宽, 且此时 PPC/DBP 拉伸强度下降了 26.4%; 而在相同老化条件下, 共混样品 PPC/PPCH 的表观数均分子量只下降了 13.4%, 且拉伸强度仅下降了 3.6%。这一现象说明小分子 DBP 已经产生了外迁移, 在有水喷淋的条件下, 迁移到基体表面的小分子 DBP 被水萃取而产生损失, 使得 PPC 基体内的紫外吸收基团含量逐渐减少, 从而导致 PPC 基体得不到有效的保护。在紫外光辐照下 PPC 主链酯键(-CO-O-)断裂而发生无规断链式降解^[27, 28], 且随着老化时间的延长, PPC 降解的情况越严重; 而相同老化条件下 PPCH 则能很好地保留在 PPC 基体中, 大大提高了 PPC 的抗紫外光老化性能。PPC/DBP 在氙灯老化 120 h 后其表观数均分子量下降至 8.0×10^4 , 与共混后的 PPC/PPCH 表观数均分子量接近, 但是力学性能明显变差, 这是由于

PPC/PPCH 共混物中, PPCH 支链中 BP 基团的氢键作用对 PPC 基体起到一定的增韧作用^[29], 从而提高了 PPC/PPCH 的断裂伸长率。PPC/PPCH 共混物中高分子量的 PPC 所占质量分数达 80%, 而材料的力学性能主要由材料中的大分子提供, 且在氙灯老化实验过程中, PPCH 能够很好地保护大分子 PPC 免受紫外线辐照所引起的无规断链式降解, 因此其力学性能变化不大。而 PPC/DBP 共混材料中, 小分子 DBP 的外迁移损耗导致 PPC 基体中紫外吸收基团逐渐减少, 大分子 PPC 在紫外光辐照下发生无规断链, 分子量迅速下降, 从而导致 PPC/PB 共混物的力学性能变差。

2.4 PPCH、DBP 外迁移分析

通过热水萃取实验模拟环境中温度和水(主要为雨水)对紫外吸收剂的影响, 测定紫外吸收剂的迁移性。热水萃取不同时间段的 PPC/DBP 与 PPC/PPCH 薄膜紫外吸收谱图如图 10 所示。本文采用 274 nm 和 287 nm 附近吸收带的紫外光吸收能力的变化来表征 HBP 单元的损失程度, 用热水萃取 120 h, PPC/DBP 薄膜的紫外光吸收能力下降非常明显, 这说明部分小分子紫外吸收剂 DBP 被热水萃取掉了。这是由于实验中所用的 DBP 具有 2 个亲水性基团(羟基), 在热水中具有一定的溶解性。而 PPC/PPCH 薄膜的紫外光吸收能力则损失较小, 说明相应的 PPCH 损失少, PPCH 能够很好地保留在 PPC 基体中, 大大地提高了 PPC 的抗紫外光老化性能。



a_0 and b_0 is PPC/PPCH and PPC/DBP without hot water extraction; a_1, a_2, a_3, a_4, a_5 corresponding to PPC/PPCH with hot desalinated water extraction for 24, 48, 72, 96, 120 h, respectively; b_1, b_2, b_3, b_4, b_5 corresponding to PPC/DBP with hot desalinated water extraction for 24, 48, 72, 96, 120 h, respectively

图 10 PPC/PPCH 和 PPC/DBP 薄膜的紫外吸收谱图

Fig. 10 UV absorbance spectra of PPC/PPCH and PPC/DBP films

3 结论

(1) 以 2,4-二羟基二苯甲酮和环氧氯丙烷为原料制备了含紫外吸收基团的环氧单体 2-羟基-4(2,3-环氧丙氧基)二苯甲酮, 并通过三元共聚反应合成了高分子紫外吸收剂 PPCH。

(2) PPCH 与 PPC 基体相容性好, 且具有优异的耐析出性能, 有效解决了小分子紫外吸收剂所存在的外迁移问题, 是一种能有效改善 PPC 耐紫外光老化性能的高分子紫外吸收剂。

参考文献:

- [1] TAO Youhua, WANG Xianhong, ZHAO Xiaojiang, *et al.* Double propagation based on diepoxide, a facile route to high molecular weight poly(propylene carbonate) [J]. *Polymer*, 2006, 47(21): 7368-7373.
- [2] LIU Binyuan, ZHAO Xiaojiang, WANG Xianhong, *et al.* Thermal degradation kinetics of poly(propylene carbonate) obtained from the copolymerization of carbon dioxide and propylene oxide [J]. *J Appl Polym Sci*, 2003, 90(4): 947-953.
- [3] LIU Zirui, HU Jianjun, GAO Fengxiang, *et al.* Biodegradable resilient poly (propylene carbonate) based foam from high pressure CO₂ foaming [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2019, 165: 12-19.

- [4] 孟庆洋,程瑞华,侯侨丽,等. 稀土三元/TMAF 体系催化二氧化碳与环氧丙烷交替共聚及机理研究 [J]. 功能高分子学报, 2016, 29(4): 424-431.
- [5] ZHUO Chunwei, QIN Yusheng, WANG Xianhong, *et al.* Temperature-responsive catalyst for the coupling reaction of carbon dioxide and propylene oxide [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2018, 36: 299-305.
- [6] QIN Yusheng, WANG Xianhong. Conversion of CO₂ into polymers [C]//Encyclopedia of Sustainability Science and Technology. New York, USA: Springer, 2018: 1-25.
- [7] LUINSTR A G A, BORCHARDT E. Material Properties of Poly(propylenecarbonates)[M]. Berlin: Springer, 2011: 29-48.
- [8] FLODBERG G, HELLAND I, THOMSSON L, *et al.* Barrier properties of polypropylene carbonate and poly(lactic acid) cast films [J]. *European Polymer Journal*, 2015, 63: 217-226.
- [9] QIN Yusheng, WANG Xianhong, ZHAO Xiaojiang, *et al.* Progress in functional carbon dioxide based aliphatic polycarbonates [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2013(5): 600-608.
- [10] QIN Yusheng, WANG Xianhong, WANG Fosong. Recent advances in carbon dioxide based copolymer [J]. *Prog Chem*, 2011, 23(4): 613-622.
- [11] OLSSON S K, JOHANSSON M, WESTIN M, *et al.* Reactive UV-absorber and epoxy functionalized soybean oil for enhanced UV-protection of clear coated wood [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 110: 405-414.
- [12] OLSSON S K, JOHANSSON M, WESTIN M, *et al.* Grafting of 2-hydroxy-4(2,3-epoxypropoxy)-benzophenone and epoxidized soybean oil to wood: Reaction conditions and effects on the color stability of scots pine [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2012, 97(9): 1779-1786.
- [13] LUSTOŇ J, GUNIŠ J, MAŇÁSEK Z. Polymeric UV-absorbers of 2-hydroxybenzophenone type: I. Polyesters on the base of 2-hydroxy-4-(2,3-epoxypropoxy)benzophenone [J]. *Journal of Macromolecular Science Part A: Chemistry*, 1973, 7(3): 587-599.
- [14] LUSTOŇ J, SCHUBERTOV N, MAŇÁSEK Z. Polymeric UV absorbers of the 2-hydroxybenzophenone type: II. On the mechanism of the polymerization of 2-hydroxy-4-(2,3-epoxypropoxy) benzophenone with phthalic anhydride [J]. *Journal of Polymer Science Polymer Symposia*, 1973, 40(1): 33-42.
- [15] LUSTOŇ, J, MAŇÁSEK, Z, PALOVČÍK, R. Polymeric UV absorbers of the 2-hydroxybenzophenone type: III. Tertiary amine catalyzed polymerization of 2-hydroxy-4(2,3-epoxypropoxy)benzophenone [J]. *Journal of Macromolecular Science Part A: Chemistry*, 1975, 9(8): 1413-1431.
- [16] EVANS P D, CHOWDHURY M J A. Photoprotection of wood using polyester-type UV-absorbers derived from the reaction of 2-hydroxy-4(2,3-epoxypropoxy)-benzophenone with dicarboxylic acid anhydrides [J]. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 2010, 30(2): 186-204.
- [17] 安秋凤,路德待,李临生,等. 侧链中含二苯甲酮基的聚硅氧烷的合成与结构表征 [J]. 功能高分子学报, 2005, 18(1): 47-51.
- [18] 张亚明,蔡毅,周庆海,等. 一种二元羧酸锌催化剂,改性二元羧酸锌催化剂和二氧化碳-环氧化物共聚物的制备方法: 中国, CN105418907A[P]. 2016-03-23.
- [19] GORDON D A, BURGERT B E. Substituted benzophenones: US, US2967186[P]. 1961-01-03.
- [20] 张明政,李然,黄丹. 1,2-环氧丙酰基芳香酮紫外吸收剂的微波合成和表征 [J]. 化学通报, 2014, 77(12): 1201.
- [21] 赵义,淡宜. 反应型紫外线吸收剂的制备及高分子化 [J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(5): 74-77.
- [22] INOUE S. High polymers from CO₂ [J]. *Chemtech*, 1976, 6: 588-595.
- [23] 刘保华,张敏,余爱芳,等. 聚碳酸亚丙酯多元醇的降解机理 [J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(3): 76-79.
- [24] REN Guanjie, SHENG Xingfeng, QIN Yusheng, *et al.* Toughening of poly(propylene carbonate) using rubbery non-isocyanate polyurethane: Transition from brittle to marginally tough [J]. *Polymer*, 2014, 55(21): 5460-5468.
- [25] INOUE S, TSURUTA T. Synthesis and thermal degradation of carbondioxide-epoxide copolymer [J]. *Appl Polym Symp*, 1975, 26(12): 257-267.
- [26] DIXON D D, FORD M E, MANTELL G J. Thermal stabilization of poly(alkylene carbonate)s [J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2010, 18(2): 131-134.
- [27] 马庆伟. 聚丙烯碳酸酯辐射效应的研究 [C]//2005 年全国高分子学术论文报告会论文摘要集. 北京: 中国化学会高分子学科委员会, 2005: 1.
- [28] 邓鹏飏,孙家珍. 聚丙烯碳酸酯的辐射效应 [J]. 应用化学, 2007(3): 323-326.
- [29] CHEN Lijie, QIN Yusheng, WANG Xianhong, *et al.* Toughening of poly(propylene carbonate) by hyperbranched poly(ester-amide) via hydrogen bonding interaction [J]. *Polym Int*, 2011, 60(12): 1697-1704.