

受阻胺光稳定剂

潘江庆

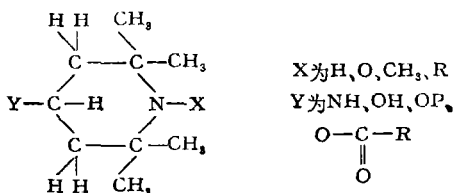
(中国科学院化学研究所, 北京, 100080)

摘要 本文介绍第4代光稳定剂——受阻胺光稳定剂的结构、合成、效率和其光稳定化作用机理, 并介绍受阻胺光稳定剂的未来发展。本文可供从事高分子工业的科研、生产、助剂合成及高分子材料的老化与防老化的研究工作者参考。

关键词 受阻胺、光稳定剂、哌啶、降解、高分子的稳定化

1 前言

所谓受阻胺光稳定剂, 通常是指以2, 2, 6, 6-四甲基哌啶为母体的一系列衍生物, 其结构如下:



(1)

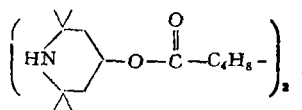
它是70年代发展起来的、当今最有效的光稳定剂(表1), 其效率约为镍盐螯合物光稳定剂的2~6倍^[1, 2]。

表1 受阻胺对高分子材料的稳定效率

高分子	聚丙烯	聚乙烯	聚氨酯	聚苯乙烯
0.3%受阻胺 (Tinuvin-770) 寿命为空白试样的 倍数	6~10	6	3	3.5

虽然早在1962年苏联学者 Neiman 已报道了哌啶氮氧稳定自由基存在^[3], 但作为对高分子材料有效的光稳定剂的开发还主要是日本三共公司的功劳^[4]。该公司在1962年前后着手于2, 2, 6, 6-四甲基哌啶化合物作为防老剂应用研

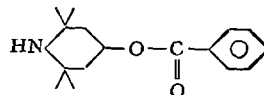
究, 从1200种该类化合物中筛选出数种有实用价值的光稳定剂。因发现其光稳定效率高, 故很快就在日本工业化(1969~1973年), 其后与瑞士Ciba-geigy公司合作进行生产并推广到世界各地(1973~1974年)。(2)、(3)是两种典型受阻胺光稳定剂结构。



Sanol-770(日本, 三共)

Tinuvin-770(Ciba geigy)

(2)



Sanol-744(日本, 三共)

Tinuvin-744(Ciba geigy)

(3)

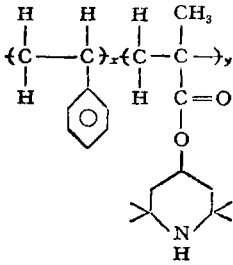
今天, 受阻胺光稳定剂已在瑞士、日本、苏联、



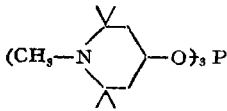
潘江庆 中国科学院化学研究所副研究员。1937年生于广东梅县, 1961年毕业于中山大学化学系高分子专业, 同年进入化学所从事高分子材料研究至今。从事过的主要领域有高分子合成、碳纤维、复合材料和

高分子材料的降解与稳定化。在国内外已发表论文60篇, 并曾获国家科技进步特等奖和中国科学院科技进步三等奖。

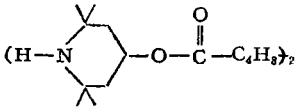
美国广泛地生产,使高分子材料,特别是使聚丙烯耐光老化性能大幅度提高。国内由化学所、太原化工研究所和北京市化工研究院分别开发了大分子受阻胺PDS、GW-540和京-6;



PDS
(化学所)
(4)



GW-540
(540)
(太原化工所)
(5)

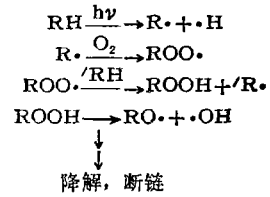


京-6
(北京市化工研究院)
(6)

据统计^[5],在受阻胺光稳定剂发现的15年中(1970~1985年),已发表了受阻胺专利600篇,参加受阻胺工作的涉及80多个公司和研究单位,并以每年50篇专利速度发展着。除了专利以外,近年来还有大量的工作研究其作用机理和效率,有许多评论,还为受阻胺光稳定剂开过专门的国际会议^[5~13]。

2 高分子材料光稳定化进展

暴露于阳光下高分子材料的老化,主要是在天候条件下高分子材料光氧化的结果:

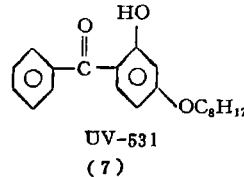


众所周知,阳光经大气层吸收,到达地面时,其波长在290nm以上^[13],从光能对高分子降解作用来看,波长在290~400nm的光对高分子来说是危险的^[13]。

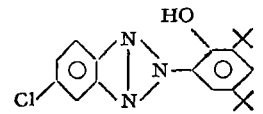
为了改善高分子材料的耐候性,已合成了各种功能的光稳定剂,其光防护原理主要分为3种。

2.1 光的屏蔽作用(Screening)。它使高分子不吸光,从而使其免于光氧化。属于这类功能的光稳定剂,常称为第1代光稳定剂,它包括炭黑、某些色素和金属氧化物。

2.2 吸收有害的紫外光,并以无害的方式消除由于吸收紫外光而产生的激发态能量,使高分子材料不吸收紫外光,进而达到高分子材料不被光氧化的目的。属于这类功能的光稳定剂也叫做第2代光稳定剂。像邻位羟基二苯甲酮和邻位羟基苯并三唑类的光稳定剂(UV-531, UV-327)就是这一类光稳定剂:

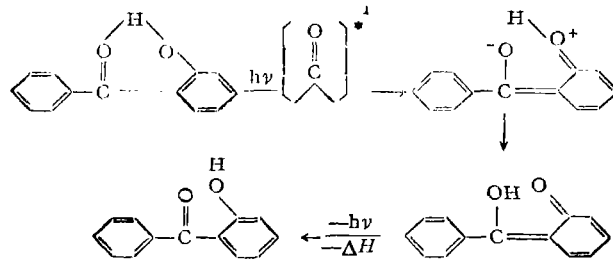


UV-531
(7)



UV-327
(8)

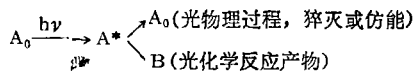
这类光稳定剂主要是通过氢键快速互变异构方式消除吸紫外光所产生的激发能:



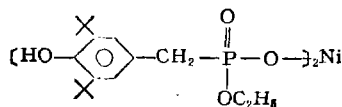
2.3 激发态能量猝灭剂。这类光稳定剂作

用机理是通过光物理的方式,使由于吸紫外光

而生成的高分子激发态或杂质的激发态猝灭，回到基态，从而使高分子不发生光化学反应，因而不被光氧化：

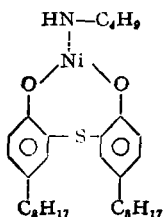


属于这类功能的光稳定剂，也称为第3代光稳定剂，主要是镍的螯合物如2002、1084、Am 101等：



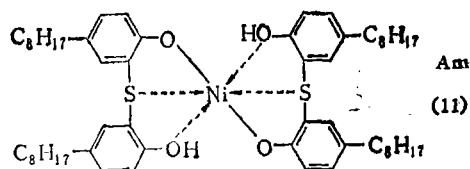
IRGASTAB-2002

(9)



UV-1084

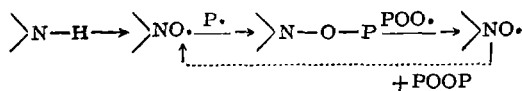
(10)



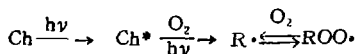
Am

(11)

2.4 自由基清除剂的光稳定剂。属于这类光稳定剂的主要是指受阻胺光稳定剂，也叫第4代光稳定剂。它是当今最有效的光稳定剂，它的详细作用机理还未完全研究清楚，我们将在后边第3节中论述，但通过稳定氮氧自由基对高分子光氧化中所产生的烷基自由基的清除作用及其再生可能起着关键性的作用：



综合上述4代光稳定剂的功能，并取长补短，结合应用，可以使许多高分子材料免于阳光破坏。当今高分子材料的光防护图式如下：

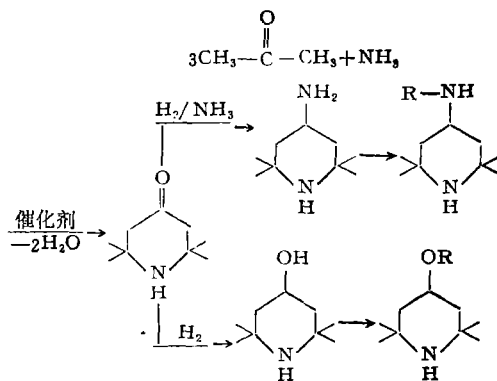


防护机理	(生色基团) (吸光物质) 紫外光屏障	(激发态) 猝灭	ROOH 分解过氧化氢	H-R 清除自由基
稳定剂	紫外光吸收剂 屏蔽剂 反射紫外涂层	Ni-螯合物 受阻胺	受阻胺 过氧化氢分解剂 (含硫的, 含磷的)	受阻胺 (HALS) 抗氧化剂 (受阻酚, 芳胺)

3 受阻胺的合成和作用机理

3.1 作为受阻胺光稳定剂合成中重要功能中间体2,2,6,6-四甲基哌啶是通过3个丙酮和氨进行反应而得，并进一步按不同的方法制成相应的受阻胺光稳定剂见右。

通过2,2,6,6-四甲基哌啶中4位的一NH₂和一OH基的有机反应，可以制成含有双键的受阻哌啶单体和各种受阻胺光稳定剂，前者，进行共聚或均聚又可以制成高分子受阻胺光稳定剂。

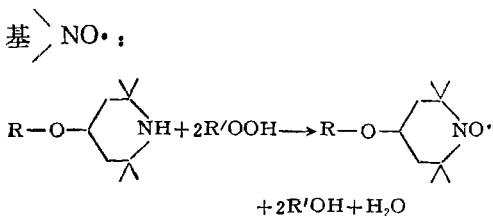


3.2 受阻胺的防护机理是相当复杂的，至

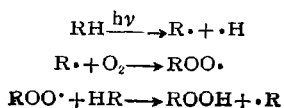
今还未完全弄清楚。显然，受阻胺是一个脂环胺，它不吸收有害的紫外光，故它不行使紫外光吸收剂的光防护机理。然而，它却是高效的，从发表文章看来，它是下述各种作用机理自协同作用的结果。

3.2.1 对激发态的猝灭作用^[1,6,14~16,62]。如前所述，作为第3代的光稳定剂——镍盐螯合物光稳定剂，它效率高，且不因为样品厚度的巨大变化而改变其效率，重要的原因就是与它高效地猝灭包括单线态氧在内的高能激发态有关。受阻胺作为光稳定剂也是高效的，且不因厚度而改变它的效率的特点，无疑也应与它对激发态能量猝灭有关。多年的研究表明^[1,6]，受阻胺在胺态时，其猝灭效率很低，但当被氧化成 $\text{>NO}\cdot$ 稳定自由基时，其猝灭效率很高，而且，当氮烷基化后，由于减少了电离势，因而猝灭效率更高，甚至超过镍盐。应该指出，受阻胺猝灭效率与它的电离势有关^[6]。至于受阻胺使激发态猝灭的详细机理，至今仍无人进行详细的研究，它很可能是通过激发态-受阻胺间形成电荷转移络合物，从而达到消能的目的^[14,17]。

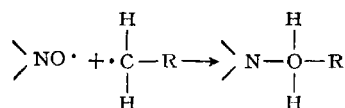
3.2.2 对氢过氧化物的分解作用^[1,6,18~21]。高分子中过氧化氢存在与积聚是光氧化降解的引发根源^[21]，因此，能有效地减少氢过氧化物的存在，将是一种有效的光稳定剂。文献已证明，受阻胺可以通过下式而消耗过氧化氢，并且生成更有效的光稳定剂——氮氧稳定自由基



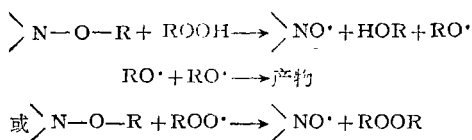
3.2.3 对自由基的清除作用^[1,4,6~12,26,62]。高分子在光氧化中会产生各种自由基，从而引起高分子材料的光氧化降解：



受阻胺在光防护中均会产生稳定的氮氧自由基，这种桔红色的化合物是相当稳定的，它能非常有效地和光氧化降解中所产生的烷基自由基作用，从而清除了具有引发高分子降解能力的自由基，故能有效地抑止高分子材料的光氧化降解：

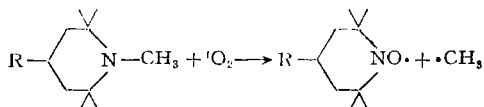


当上述产物和高分子过氧化物反应时，还可以使受阻胺稳定自由基达到再生使用的效果^[22]：



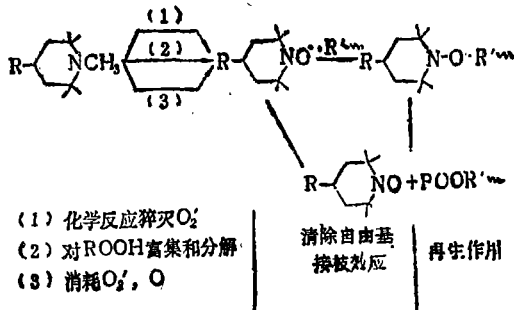
3.2.4 受阻胺在过氧化氢周围的浓集效应^[23]。Carlsson研究表明， $\text{>NO}\cdot$ 稳定自由基对过氧化氢有特殊的亲和力，它有强烈的缔合作用。用ESR测定表明，在过氧化氢周围， $\text{>NO}\cdot$ 的浓度高于无过氧化物区25倍，故只要加入万分之一的受阻胺，就有良好的防护效果。

3.2.5 化学反应消耗活性氧^[25,26]。 O_3 、 $^1\text{O}_2$ 等活性氧对许多高分子材料的降解应负有一定的责任。已知N-甲基化的五甲基受阻胺能非常有效地猝灭 $^1\text{O}_2$ ，它常比单线态氧的猝灭剂还有效^[26]。研究表明，五甲基受阻胺是通过化学反应而消耗 $^1\text{O}_2$ 的^[26,27]：



从上面介绍看来，受阻胺光稳定剂之所以高效，主要是包括对激发态猝灭、分解过氧化氢、清除自由基的自协同作用的结果。受阻胺分解过氧化氢在室温下就有效，这和亚磷酸酯一样，然而，亚磷酸酯要和抗氧剂并用时才有效，而受阻胺除分解过氧化氢外，本身还会生成更有效的氮氧稳定自由基 $\text{>NO}\cdot$ ，从而行使清除自由基-分解过氧化氢的自协同作用。受

阻胺又和受阻酚不同，在光氧化防护中，随着受阻酚抗氧剂终止（清除）自由基作用完成，它变为醌，醌类是光敏剂，对光防护有害。而受阻胺在光防护中则变为更有效的光稳定剂（NO·），并行使自协同作用。受阻胺在氢过氧化物周围的富集和清除自由基后产物可再生成氮氧稳定自由基，从而使受阻胺具有很高的光防护效率。受阻胺光防护图式如下：



4 受阻胺的效率发挥

影响受阻胺效率发挥的因素主要有3个。其一是物理因素的影响，其二是化学结构的影响，其三是反协同作用存在。

4.1 物理因素的影响

所谓物理因素对受阻胺光稳定效率的影响，主要是指受阻胺本身的热稳定性、耐抽提

性及它对所保护高分子的相容性的影响。物理因素对效率影响不容忽视，有时它的影响要超过化学结构因素^[38]。

4.1.1 热稳定性的影响。高分子材料必须经过热加工才能制成有用的制品，如果防老剂耐不了热加工温度，会在热加工中分解、迁逃、挥发，从而大大减少了防老剂的防老效果，甚至不能使用。受阻胺本身耐热性较差，这是缺点，早年村山^[41]合成了上千个受阻胺化合物，但能作为有效的光稳定剂仅有2种，其中耐热性差是其主要原因。这些化合物大多数在热加工中挥发、迁逃而失效。为了使受阻胺更充分地发挥其效率，使用者必须考虑受阻胺对热加工温度的适应性，即对于要求热加工温度较高的高分子材料，要选用更耐热的受阻胺光稳定剂。

从表2可以看出，小分子量受阻胺，如四甲基哌啶醇(12)和五甲基哌啶醇(13)耐热性很差，故不能作为有效的光稳定剂来应用。

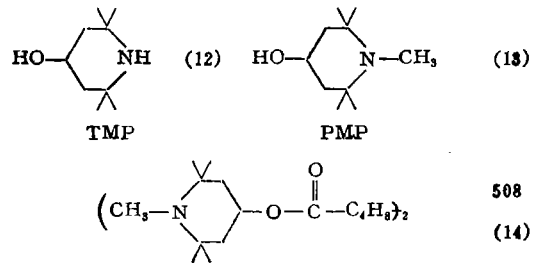
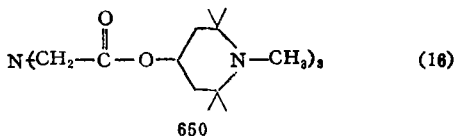
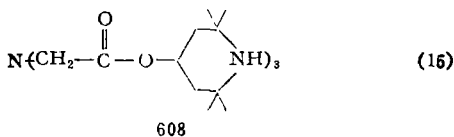


表 2 受阻胺的耐热性

受阻胺	TMP	PMP	744	540	770	508	608	650	PDS	144
耐热性 °C	120	118	180	220	270	270	271	290	290	280



文献表明^[42]PDS具有较高的光防护效率，

虽然其光化学行为（如猝灭激发态）略低于四甲基哌啶醇^[28]。很显然，这是由于PDS是大分子受阻胺，耐热性好，在热加工中和老化箱中流失较少。文献曾报道过^[29]540(5)由于耐热性较差，在190℃压制过程有较大流失，从而降低了其效率。文献还报道，540在丙纶纺丝中效果较差，而在聚乙烯农膜中光防护效果较好^[30]，显然这与农膜在较低的温度（160~

170℃)热加工有关。此外,汽嘉公司的741属于淘汰产品,其耐热性较差是重要原因之一。

4.1.2 相容性对光稳定效率的影响。相容性是指受阻胺对所防护高分子的相混溶性,它是指防老剂在分子基材中的溶解和分散以及防老剂不易从高分子中迁逃。当相容性不好时会出现分散不均、喷霜,加快防老剂的流失,从而降低效率。一般说来,2种化合物相容性好坏的标志是溶解度参数“ δ ”,当 δ 相近时,2种物质才可能互混溶。常用的受阻胺和高分子的溶解度参数如表3和表4所示。

表3 受阻胺的溶解度参数

受阻胺	PDS	770	京-6	540	PMP	TMP
$\delta, (J/m^3)^{1/2} \times 10^{-3}$	18.1	18.8	1.8	15.8	16.8	20.3

表4 常用高分子溶解度参数^[31]

高分子	PTEF	聚乙烯	聚异戊二烯	天然橡胶	聚丁二烯	聚苯乙烯	PP	PVC	PEt
$\delta, (J/m^3)^{1/2} \times 10^{-3}$	12.7	15.8~16.2	15.2~16.4	15.6	16.4~17.6	17.4~19	18.9~19.2	19.2~20.7	10.7
高分子	尼龙	PAN	纤维素	聚碳酸酯					
$\delta, (J/m^3)^{1/2} \times 10^{-3}$	24.6~28.7	24.6~30.7	32	19.5~21.7					

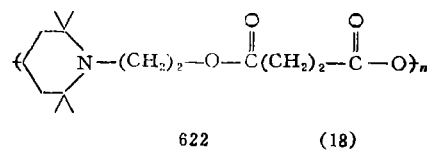
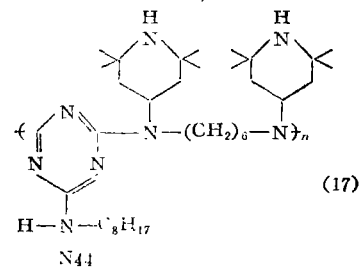
时,对耐热性、相容性和耐抽提性均会较大改变。现把几个提高受阻胺光稳定剂的效率因素讨论于后。

4.2.1 提高分子量,增加耐热性。文献表明^[29,34,36,57],受阻胺大分子化后,能有效地提高其耐热性、耐抽提性,像PDS、944、622、CR-144、CR-141均是大分子化的、具有较好性能的受阻胺光稳定剂。CR-144和CR-141分子量分别是2500~3000和1600,622分子量为2000~4000,944分子量为2000左右。其中,622是汽嘉公司最近合成的丙纶专用高分子光稳定剂,准备取代低分子量的受阻胺770。

4.1.3 耐抽提性的影响。作为纤维、农膜和某些输液管道,由于要常用水或洗涤剂洗涤或和液体接触,它们均有防老剂的耐抽提性问题。当防老剂被抽出后,会大大降低光稳效率。由于受阻胺光稳定剂有高的光防护效率,又有其效率不受制品厚度影响的特性,所以它特别适用于在纤维制品上应用,故受阻胺的耐抽提性是影响效率发挥的一个重要因素。作为耐抽提性有2个含义,其一是防老剂自高分子基材中被抽出,其二是防老剂的水解。研究表明^[29],小分子量受阻胺,如TMP、PMP、770、540等是不耐水抽提的,而像PDS这样的高分子受阻胺是极耐抽提的。

4.2 化学结构对光稳定效率的影响

如结构(1)所示,受阻胺取代基X、Y的改变,将大大改进受阻胺的光稳定效率。同



受阻胺的大分子化,其分子量不是愈大愈好,一般在1~3000为宜,超过6000时会使其

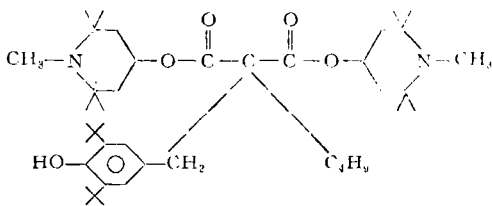
效率下降^[35]。当大分子化后,除增加耐热性、耐抽提性及相容性外,其毒性将会大大下降。事实上,许多大分子受阻胺,由于生物和人均不吸收,故几乎是无毒的。

4.2.2 双受阻哌啶比单受阻胺更为有效^[14,27],主要原因是在双受阻哌啶基的受阻胺中,其功能基密度较大,效率当然较高。另一方面,双受阻胺还能在光防护中接枝在分子链上,从而减少了由于抽提、迁逃、挥发等的流失,从而增加了它的效率^[24,36,37]。

4.2.3 当受阻胺连接芳基时,由于芳基的光敏作用,使含芳基受阻胺光稳定效率低于烷基的受阻胺^[38]。

4.2.4 光受阻胺大分子化时,主链极性太大,或主链含不稳定结构均会降低其稳定效率^[39]。而把受阻哌啶基连接在分子主链上(如622),由于在光防护中会自身降解和断链,将会降低其稳定效率^[41~43]。以甲基丙烯酸哌啶酯为主链的大分子受阻胺,因其结构稳定,效率较好^[42]。

在受阻胺分子中引进能起协同作用基团,从而使受阻胺一剂多效,并能在分子内起到协同作用(称自协同作用),如540中的亚磷酸酯、G144中的受阻酚基、CR144和944中的三嗪均是一剂多效的受阻胺。G144中含有受阻酚,故还是一个很好的抗氧剂^[52];



144 (19)

在受阻胺防老剂合成上,有2条不同的路线,即从1,2,2,6,6-五甲基哌啶或2,2,6,6-四甲基哌啶为母体的合成。从结构上考虑,五甲基体系能更有效地猝灭单线态氧^[26,44]和更有效地分解过氧化氢^[19,45,46];另一方面,五甲基化减少了极性和氢键,一定程度减少了水中的

溶解性,这对改进耐抽提性、增加对所保护的高分子的相容性有利,但是却增多了氮甲基化的一步反应,而且五甲基哌啶由于氮甲基化使之更难生成氮氧稳定自由基^[45,46],这是五甲基体系的不足,故现今的局面是五甲基路线和四甲基路线仍可共存,但近年更倾向于走五甲基路线。

4.3 协同作用与反协同作用

受阻胺是高效的光稳定剂,它和许多防老剂并用时,均会呈反协同作用倾向,从而影响它的效率发挥。大量工作表明^[14,47~59],受阻胺与受阻酚抗氧剂和含硫的过氧化氢分解剂并用时呈反协同作用^[47~50]。而受阻胺和紫外光吸收剂UV-531并用时呈协同作用^[56~59]。但紫外光吸收剂UV-327(三唑类)和受阻胺并用时常出现矛盾现象,这和研究者的实验方法、样品厚度以及受阻胺影响UV-327在基材中的不均匀分散有关。当受阻胺加入使UV-327在聚丙烯中分散更不均匀时,使总的稳定效率下降,呈反协同作用,当某种受阻胺加入不影响UV-327的均匀分布时,由二者的互相保护作用而呈协同作用^[59]。故UV-327和受阻胺并用的反协同作用不是UV-327和受阻胺存在某些化学反应的结果^[50],而是分散不均匀所致^[57~59]。

5 受阻胺的将来

当今大多数人认为,受阻胺在光防护中所产生的NO[•]自由基对高分子光氧降解中所产生的烷基自由基的清除作用,是受阻胺稳定作用中重要的步骤,但不是唯一的步骤。因为研究表明^[45,46],并不能完全用稳定氮氧自由基对烷基自由基的清除作用来解释,有些受阻胺在光防护中产生很少的,或不产生NO[•]^[45,46]同样仍是高效的光稳定剂,即使受阻胺全部转化为NO[•],其稳定效率得不到明显增加,甚至还要少量下降^[60]。因此,稳定化作用机理仍须进一步研究,很可能是受阻胺在光防护中进行着激发态能量猝灭,猝灭单线态氧^[61],分解过氧化氢,从而产生了羟胺或

NO[•]稳定自由基, 羟胺和 NO[•]均是有效的光稳定剂, 而生成羟胺和 NO[•]稳定自由基的前几步, 正行使着有效的保护使高分子材料不被破坏^[62, 63]。

其次, 为了使受阻胺光稳定剂更为有效, 必须提高其耐热性、相容性和耐抽提性, 而受阻胺的大分子化和多功能基化正是提高受阻胺光稳定剂的重要途径。汽嘉公司受阻胺发展正是沿着这条途径进行的(例如, 744的淘汰和 622代替770)。当然, 通过防老功能单体的共聚, 接枝和大分子反应而生成带有紫外吸收剂功能和抗氧剂功能的高分子受阻胺无疑具有很大吸引力, 它不仅可以增加一般受阻胺所不具有的吸紫外光和抗氧作用功能, 而且还可以起到自协同作用, 从而更有效地提高受阻胺的光稳定效率, 这也是作者正在研究的课题。

6 参考文献

- 1 Usitton J J, Polym. Preprint, 1977, 18 (1): 393
- 2 *ibid.*, Plastic Design Proc, 1978, Oct, 27
- 3 Neiman M B, Nature, 1962(196): 472
- 4 村山圭介, 有机合成(日), 1973, 31(3): 198
- 5 Klemchuk P P, Polym. Stab. Degrad, 1986, ACS, Washington, A. C. S. Symposium Series 280
- 6 Heller H J, Pure Appl. Chem, 1973(36): 141
- 7 Hodgeman D K C, Develop. in Polym. Degrad, 1983(4): 189
- 8 Carlsson D J, Devop. in Polym. Stab, 1979 (1): 219
- 9 Shlyapitokh V Ya, Develop. in Polym. Stab, 1982(5): 41
- 10 Allen N S, New Trends in Photochem. of Polym, Elsevier Appl. Sci. Pub. London 1985
- 11 Allen N S, Develop. in Polym. Photochem, 1981(2): 239
- 12 Gugumus F, Develop. in Polym Stab, 1979 (1): 261
- 13 Guillet J R, Pure Appl. Chem, 1972, 30): 135
- 14 Шлапиро А В, Вьсок, соет, 1973(15): А-2673
- 15 Темлян ю н, *ibid.*, 1973(15): А-103;
- 16 Eelder V B, Angewa. Makromole. Chem, 1973 (31): 35
- 17 Yip R W, Canad. J. Chem, 1972(50): 3426
- 18 Cyguk M B, Izv. Acad. Nauk, SSSR Chem, 1975, 2913
- 19 Murayama K, Bull. Chem. Soc, Japan 1969 (42): 1640
- 20 J. Polym. Sci, Chem, 1985(23): 1477
- 21 Carlsson D J, J. Polym. Sci, Chem, 1982(20): 575
- 22 Carlsson D J, J. Macromol. Sci, 1976, C14-1: 65; C14-2: 155
- 23 Denisov E F, Dokl. Acad. Nauk, SSSR 1972, (207): 383
- 24 Izv. Acad. Nauk, SSSR 1974, 137
- 25 Carlsson D J, J. Polym. Sci. Letter, 1978, 16 (3): 143
- 26 Hodgeman D K C, J. Polym. Sci, Chem, 1981 (19): 807
- 27 Harkin W L, Polymer Stabilization, Wiley-Intersci, Pub, NY, 1972
- 28 Pitt J N, Advance in Photochem, 1979(11): 140
- 29 Yang Y Y, Polym. Photochem, 1983(3): 97
- 30 吴世平, 高分子通讯, 1981(3): 234
- 31 潘江庆, 助剂通讯, 1981(3): 1
- 32 韩昌泰, 塑料, 1978(3): 15
- 33 Burrell H, Polymer Handbook, IV 337 Wiley-Intersci, Pub, NY, 1975
- 34 太原化工所, 光稳定剂GW-540合成与应用, 1979, 内部资料
- 35 老化所, 聚丙烯纤维的研究, 1978, 内部资料
- 36 Tozzi A, Text. Res. J, 1978(48): 437
- 37 Gugumus F, C. A. 95-204832, Res. Discl, 1981, 209: 357
- 38 潘江庆, 高分子通讯, 1984 (6): 458
- 39 Pan J Q, Chinese J. Polym. Sci, 1987, 5(4): 365
- 40 久保田直宏, 化学工业(日), 1979 29(3): 64
- 41 潘江庆, 高分子学报, 1987 (3): 234
- 42 潘江庆, 感光科学与光化学, 1983 (3): 57
- 43 Pan J Q, Chinese J. Polym. Sci, 1988, 6(4): 386
- 44 潘江庆, 高分子通讯, 1985(3): 173
- 45 潘江庆, 感光科学与光化学, 1985(4): 24
- 46 Zweig A, J. Polym. Sci, Chem, 1975, 13
- 47 Geuskens G, Polym. Degrad, Stab, 1987(19): 365
- 48 Pan J Q, Polym. Degrad, Stab, 1991(32): 79
- 49 Allen N S, Polym. Degrad, Stab, 1980(2): 129
- 50 Allen N S, Chem. Ind, 1978(22): 887
- 51 Allen N S, Polym. Degrad, Stab, 1979(1): 205
- 52 Scott G, Chem. Ind, 1978, 22(7): 237
- 53 Patel A R, Advance chem. sci, 169 116 1978
- 54 潘江庆, 塑料工业, 1984(1): 48
- 55 Allen N S, Polym. Degrad, Stab, 1981(3): 199
- 56 Allen N S, *ibid.*, 1980(2): 129
- 57 Tomayuki Polym. Degrad, Stab, 1987, 19(3): 263
- 58 Balint G, Polym. Bull, 1979(1): 647
- 59 潘江庆, 感光科学与光化学, 1990(1): 14
- 60 刘仲文, 潘江庆, 高分子学报, 1989(6): 702
- 61 刘仲文, 潘江庆, 感光科学与光化学, 1990(1): 36
- 62 Allen N S, Euro. Polym. J, 1980, 16(7): 553
- 63 潘江庆, 高分子学报, 1989(6): 655

62 Padron A J C, J. Photochem. Photobio, 1989
(49):1

63 Chmela S, Polym. Degrad. Stab, 1985, 11(3):
233; 1990, 27(1): 159

Hindered Amine Light Stabilizer

Pan Jiangqing

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

Summary The structure, synthesis, effectiveness and stabilizing mechanism of Hindered Amine Light Stabilizer have been reviewed with more than 50-Literatures; The future of HALS has also been described. This review is useful for research and production of polymer industry, synthesis of additives and studying degradation and stabilization of polymers.

Key words Hindered Amine, Light stabilizer, Piperidine, Degradation, Stabilization of polymers

(上接第192页)

A New Diagram Relating Kinetic Parameters of Free-Radical Polymerization

Pan Zuren

(Polymerization Reaction Engineering Lab, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Summary In the past decade the lower concentration of free radical in the polymerization systems may be measured precisely by ESR and other methods. Thus, a new diagram relating four measurable variables (P_p , \bar{X}_n , τ , $[M^*]$) and kinetic parameters (k_p , k_t , k_d) is extended and developed from Hiemenz's three-parameter diagram.

Key words Free-radical polymerization, Kinetic parameters, life-time of free radical

除臭涂料和发香涂料 除臭涂料利用酶的吸附分解机能来消除室内的气味、异味和臭味,它对人体无害,有效期长,对狐臭、烟味和粪便臭味等均有吸附分解功能。住房、办公室、会客室、旅馆、饭店和医院涂了这种涂料之后,烟味、药味和其它异味、臭味几乎全部消除。

发香涂料加有香料,把它涂在室内墙上或家具上,涂膜会发出香味,例如杜鹃花香味、玫瑰花香味和桂花香味等,使室内芬芳宜人,可用于卧室、旅馆、办公室、教室、俱乐部、阅览室和展览厅的涂装。有一种长效放香防虫涂料,涂在建筑物上具有持久的香味,并同时具有防虫的功能。

随光线变色涂料 该涂料和颜色能随光线的明暗而变化,光线暗时,其颜色变白,例如自行车涂上这种涂料之后,在阴天和黑夜,其颜色会由黑变白,看得比较清楚,不会被汽车撞上,故可防止交通事故的发生。