

聚合物涂层光稳定化研究进展

刘晓暄 陈用烈

(中山大学高分子科学研究所, 广州, 510275)

提要 用于改造各种材料的表面性质并防止其光老化的聚合物涂层的光稳定化技术近年来已经成为高分子材料科学和光化学领域的又一研究热点。本文以紫外光固化聚合物涂层为重点综述了该研究领域的发展过程、理论研究特点和应用技术的生长点, 并对聚合物涂层光稳定化技术的最新进展进行了评述, 讨论了聚合物涂层光稳定化技术中新型光固化树脂、多功能单体、光引发剂和光稳定剂(包括紫外吸收剂和受阻胺类稳定剂)的特点及作用机理。

关键词 紫外光固化, 聚合物涂层, 紫外吸收剂(UVA)和受阻胺类光稳定剂(HALS), 光氧化和光稳定化

聚合物涂层用于保护各种材料以防止其光老化并改善这些材料的表面性质。由于聚合物链具有较低的迁移性, 其交联的网络结构减少了由引发剂碎片产生的笼效应和链增长, 从而使得交联聚合物具有阻抗光氧化的性能^[1]。聚合物涂层的紫外光固化技术一经问世就受到人们的极大重视^[2~4], 这一固化工艺的成功主要依赖于其自身的先进性, 在室温条件下, 在无溶剂或高固体份配方中, 在辐照长波长范围内, 可发生从准液相到固相的化学上可选择性转变。聚合物涂层紫外光固化技术的应用领域正在不断扩大, 用于改进各种材料的表面性质, 如塑料^[5,6]、金属^[7]、木材^[8]、陶瓷^[9,10]、玻璃^[11~13]、纤维^[14~18]和纺织品^[19]等, 特殊应用于制造药物释放薄膜^[20]和生物应用^[21,22]及工艺品的保护^[23,24]。用于提高有机材料耐候性为目的的聚合物紫外光固化涂层的潜力还远远未被挖掘, 有关这方面的报道始见于 80 年代^[25~29]。绝大多数户外使用的保护性涂料仍限于汽车工业的应用^[30,31]。

任何聚合物涂层使用耐久性的优劣与否, 都可以从它在使用寿命内对由自然环境辐射所引起的光氧化降解的抵抗能力来评价。引起聚合物涂层光老化和光降解的环境因素主要是阳光、温度、氧气、水和污染物。当这些因素结合在一起所形成的如酸雨和季风等环境变化时, 生产耐老化涂料的重要性就更加明显。聚合物涂层的光降解可通过自身的表现变化显现出来, 如光泽损失、变色、粉化和脆化等, 其光降解速率取决于环境温度、辐照方位、季节性和基质材料等因素的影响。所有这些使得聚合物涂层耐久性的评价变得困难。如何才能准确无误地监测和表征聚合物涂层的光氧化和光降解过程, 如何才能有效地提高聚合物涂层的光稳定性和评价其使用寿命, 已经成为各国科技工作者关注的又一热点课题^[1,30,32~38]。

本文将聚合物涂层的紫外光固化技术领域为主要对象进行评述, 重点论述聚合物涂层



刘晓暄 汕头大学化学系副教授(硕士研究生导师)。1957 年 6 月生于长春。1982 年初毕业于大连理工大学(原大连工学院)化工系高分子专业, 获工学学士学位; 1983~1985 年在中科院上海光机所攻读光学材料专业硕士研究生, 导师干福熹教授(中科院院士), 因故中断; 1995~1996 年在清华大学化学系作访问学者, 师从宋心琦教授

从事电致发光聚合物材料的研究。多年来主要从事聚合物光化学(光氧化和光降解及光稳定化)的研究, 已在国内外刊物发表论文 10 余篇。现为中山大学高分子研究所在职博士生, 在导师陈用烈教授指导下主攻紫外光固化聚合物涂层光稳定化研究。

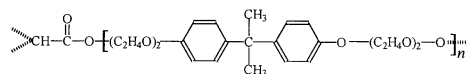
光稳定化研究的理论方法,光氧化和光降解机理,新型光引发剂和光稳定剂的作用机理,典型聚合物光交联涂料配方体系及应用前景等。

1 聚合物涂层的光氧化研究

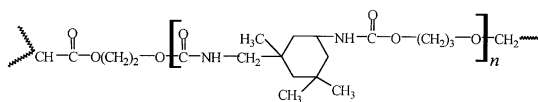
聚合物涂层的光氧化研究始于 70 年代末 80 年代初^[39,40],早期研究主要集中在几种典型的交联聚合物涂料体系,如三聚氰胺(密胺)-甲醛树脂交联丙烯酸酯共聚物^[25,28]、紫外光固化三丙烯酸酯与双丙烯酸酯齐聚物^[26]、紫外光固化环氧双丙烯酸酯齐聚物^[27]、紫外光固化高粘度环氧双丙烯酸酯^[29](丙烯酸酯为稀释剂)、紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯^[31]和透明有机硅^[41]等等。

1.1 不同引发剂体系的影响

Hult 和 Röhby 等人^[25]的早期工作集中于丙烯酸酯类紫外光固化涂料体系的研究,以甲基丙烯酸甲酯(MMA)为模型化合物,考察了在光固化前后 2-异丙基硫杂蒽酮(ITX)/三乙胺(TEA)光引发剂体系的二级动力学过程,获得了 ITX 最低激发三线态(T_1)的能量 $E_{11} = 260 \text{ KJ/mol}$,相应的 PMMA 固化膜中 ITX 磷光衰减的三线态寿命 $\tau = 1.0 \text{ ms}$ 。证明了在光氧化早期所发生的过氧化物的分解和激发三线态 ITX 的氢提取反应是光降解的直接诱因。为了研究 ITX 在光固化涂料中是如何影响光降解过程的,Röhby 等人^[42]以 ITX/*N*-甲基二乙醇胺(MDEOA)为光引发剂体系,选择了两种齐聚物作为粘结料,一种是光稳定性的脂肪族聚氨酯丙烯酸酯;另一种是光反应性的双酚 A 型环氧丙烯酸酯,其结构式如下:

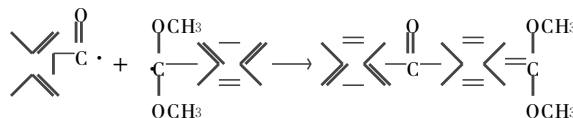


环氧丙烯酸酯



聚氨酯丙烯酸酯

涂料配方中以己二醇双丙烯酸酯(HDDA)和三丙二醇双丙烯酸酯(TPGDA)单体为活性稀释剂。结果表明,光引发剂 ITX/MDEOA 的残留物是初期泛黄的直接诱因,但这种现象会在暗储存条件下逐渐减弱甚至完全消失。持久性的后期泛黄则是由于固化膜表层($\sim 10 \text{ nm}$ 厚)树脂的光降解所致,氧的存在可加速这一过程。继而以聚苯乙烯(PS)作为光引发降解的模型化合物,考察了不同光分裂型(photo-fragmenting)引发剂 2,2-二甲氧基-2-苯基-苯乙酮(Irgacure 651),1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-2-甲基-丙酮-1(Darocur 1116)和 1-苯甲酰基-1-羟基-环己烷(Irgacure 184)对 PS 模型化合物光稳定性的影响^[43],研究结果表明,与酮-胺体系的影响相似,光引发剂分解的部分碎片再结合成不饱和产物,以 Irgacure 651 为例:



会加强初期泛黄的程度。光固化过程中光降解速率取决于体系中所生成的引发剂自由基活性的大小和数量的多少。加入自由基猝灭剂可明显抑制这一影响。Röhby 等人^[44]又以酮-胺体系(ITX/TEA)引发 MMA 光聚合,比较了不同光稳定剂与光引发剂之间的相互作用。光稳定剂为 2-(3',5'-二异戊基-2'-羟基-苯基)苯并三唑(Tinuvin 328),双-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯

(Tinuvin 292) 和 2,2'-硫代双(4-异辛基酚)正丁基胺镍(Ⅱ)盐(Cyasorb UV 1084), 结果表明:若光稳定剂的浓度足够高并且与光引发剂具有相同波段的吸收特性, 光稳定剂的加入将强烈影响光聚合过程。由于 ITX 具有长波吸收而使其对这一效应更加敏感。而 Cyasorb UV 1084 可通过两个途径来影响光聚合过程, 镍(Ⅱ)螯合物具有光屏蔽效应并能猝灭二苯甲酮类自由基, 但不能猝灭 ITX。

1.2 多功能单体结构的影响

Allen 等人^[26,45]进行了多功能丙烯酸酯类紫外光(UV)和电子束(EB)固化树脂的光氧化研究。树脂单体为三丙烯酸酯(Ⅰ)和胺基双丙烯酸酯(Ⅱ), 研究结果表明:这类树脂的光稳定性与树脂结构、引发剂的性质与组成和光固化方法有关, 单体(Ⅰ)比(Ⅱ)更易光氧化。观察到端基为胺基或氧的结构才出现光致泛黄现象, 光氧化过程的产物为 $\alpha\beta$ 不饱和羰基发色团。Allen^[46]认为改变多功能单体结构可明显地影响光固化膜的光氧化稳定性能, 采用丙氧基化甘油三丙烯酸酯(GPT)、丙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TPT)、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TET)和三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TT)为活性稀释剂, 并且证明了单体结构中醚键相邻接的氢原子对控制涂膜的光稳定性起着重要作用^[47]。Allen 认为光氧化稳定性与光引发剂的氢提取反应类型有关, 如二苯甲酮类(Norrish Ⅰ型)的光解反应比安息香烷基醚类的(以 Norrish Ⅰ型为主, 亦可发生 Norrish Ⅱ型)光解反应更具破坏性。光致泛黄现象与叔胺的氢过氧化反应相关, 结果导致生成不饱和共轭羰基发色团, 对紫外线形成强吸收, 其最大吸收峰为 275nm^[45]。叔胺的加入可减少在辐照早期氢过氧化物的生成速率, 从而有利于光固化体系中的光稳态平衡(photo-stationary equilibrium)。叔胺作为协同剂的使用虽然有利于光固化树脂的光稳定性, 但却会导致光致泛黄现象, 这种情况在以二乙胺为端基的双丙烯酸酯体系中就不会发生。氢过氧化物是光致泛黄的关键引发源, 但它不能引发光氧化。Allen^[34]通过仲胺与三功能团单体的 Michael 加成反应, 考察了胺的结构对于固化前后双丙烯酸酯的光致泛黄现象。Allen^[47]用二阶导数(secondary derivative)紫外吸收光谱比较了含三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TT)和九种不同结构的胺化合物的涂料体系: 双异丙氧基胺、双环氧乙烷胺、双正丙基胺、双正丁基胺、双正戊基胺、双乙氧基胺、甲基乙氧基胺、乙基乙氧基胺和 N-乙基丁基胺。结果表明胺分子结构中的取代基为氢和羟基的泛黄程度最低, 而脂肪族烷基由于加强了共轭效应而使光致泛黄程度增加。

1.3 光氧化降解的机理研究

动力学分析已成功地应用于评价聚合物涂料体系网络结构的光氧化降解过程。Hill 等人^[48~50]首次证明了聚合物材料模量曲线上的橡胶平台(Rubbery plateau)与交联密度成定量关系。聚合物涂料体系光氧化降解的最终结果是交联密度的增加或减少, 这取决于涂料组成和老化条件。表征这一过程的方法应该是强有力的, 因为这是聚合物网络光降解的本征结果。正是由于聚合物涂料体系中组成繁多, 结构复杂, 因而不同组成的涂料体系的动力学比较研究变得十分困难, 更难有普适性的动力学模式来完善这一光化学理论。Hill 认为^[49], 一个涂料科学家的功效(Effectiveness)在于看他是否接受和采纳在涂料研究中所使用但仍处于争议中的新概念。

在涂料制造业中环氧丙烯酸酯交联网络体系是由 Pappas 开发的^[51]。Decker 提出了这一体系的光氧化反应模式^[52](图 1)。实际上聚合物交联网络的破坏将会更复杂。光氧化反应(1)和(2)属于 Norrish Ⅰ型机理, 而光氧化反应(3)和(4)是酚氧基机理, 其单醌类产物是强发色团, 加入 Tinuvin 900(HALS)在一定程度上可阻止该体系的光降解。

涂料工业中使用的聚合物材料都不同程度地存在着对紫外光诱发的自由基光氧化的敏感性, 其光氧化降解的过程至少包括三个步骤, 引发、增长和终止。在增长步骤中, 氢过氧化物本身为发色

团可以光解成自由基。因而,氢过氧化物的
的高活性在光氧化过程中起关键作用。
涂料中的光氧化产物估计有以下几类:
醇类 (ROH)、酯类 (RCOOR')、酸类
(RCOOH) 和其他类羰基化合物,如醌
类。光氧化产物在红外光谱中的羰基吸
收带 (1700 cm^{-1} 附近) 的增长可表征光
氧化的相对程度。Bauer 等人^[53] 已经证
明涂料体系中的光氧化速率(包括羰基
增长和交联网络的断键)与氢过氧化物
浓度直接相关,测量涂料体系中的氢过
氧化物含量已有成熟的技术^[54,55]。

聚氨酯与环氧树脂复配选择实验表
明^[36],该涂料体系的性能取决于粘度、
平均分子量 (AMW)、官能度和每一个丙
烯酸双键体系中所含单体的重量 (WPDB)。
为了改善其稳定性,不断在开发新的涂
料用异氰酸酯单体^[34],如 TDI-PTMG-
TDT、TDI-PTMG 和 TDT-MEA,
(PTMG 为聚四亚甲基甘油酯)。对于高
度交联的芳香族聚氨酯 (PUA) 涂料体
系经紫外辐照后,主要由羰基吸收紫外
光 ($\lambda < 300\text{ nm}$) 并经历弗利斯光重排
(Photo-Fries Rearrangement) 而光降解,
过程如图 2^[56]。

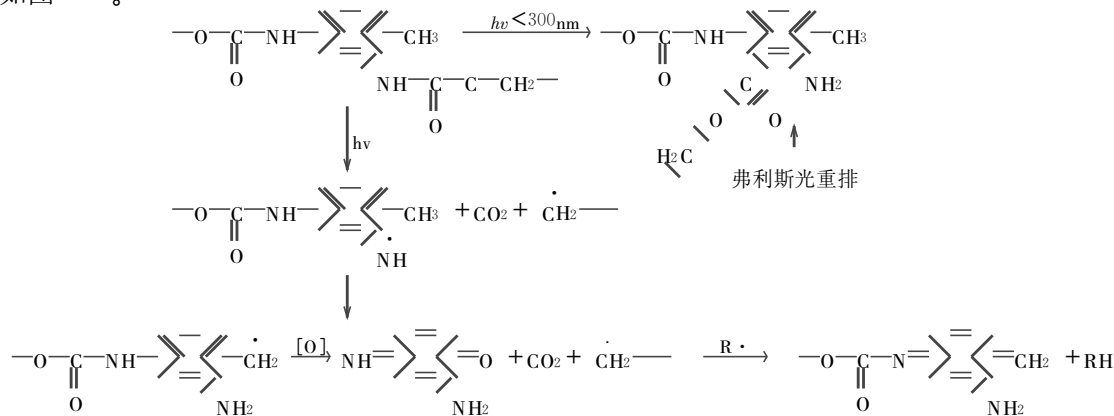


图 2 芳香族聚氨酯的光氧化

光稳定剂 Tinuvin (770) 和 Tinuvin (292) 并用可提高该体系的耐光性^[56]。

2 聚合物涂层的光稳定化研究

由于聚合物涂层是以保护基材为目的,其自身的光稳定性就十分重要,有关综述和评论均涉及了众多的理论问题和技术难点^[1,33,40,57~59]。像受阻胺光稳定剂 (HALS) 作为自由基清除剂其主要作用是稳定涂料本身,而紫外线吸收剂 (UVA) 的主要作用是有效地屏蔽太阳光阻止其有害的紫外辐射穿透进入被涂敷的材料基质中。HALS 和 UVA 匹配原则与计量关系,光稳定剂与聚合物涂料体系的相容性,高分子量新型光稳定剂的合成与表征已成为这一研究领域的热门主题^[1,60~62]。

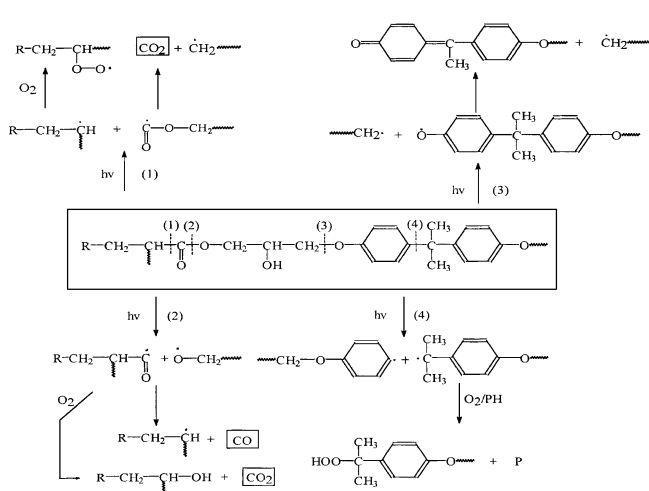


图 1 紫外光固化环氧-丙烯酸酯涂料光氧化反应模式

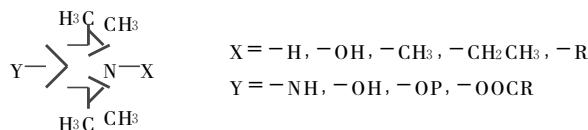
2.1 紫外线吸收剂(UVA)

在涂料配方中加入 UVA 虽然可提高聚合物材料暴露于光老化环境的使用寿命, 聚合物涂层的这种屏蔽保护效应却受到时间周期的严格限制, 因为 UVA 本身会通过挥发和迁移而被耗损^[63], 甚至由于自身的光降解^[64]而失去紫外光防护功能。已经证明 UVA 的有效寿命强烈地依赖于聚合物涂层对光降解的本体抵抗能力, 透明涂料树脂基本上可透过近紫外光(300nm~400nm), 而 UVA 可减少透明涂料本体(而不是表面)的光氧化, 并可为透明涂层下的底层涂料提供紫外屏蔽作用。Heller 和 Blattman^[65]早已提出 UVA 的关键性能指标包括较高的消光系数, 其吸收带尽可能覆盖紫外波长范围; 较高的可见光透过率; 较短的激发态寿命和在基质中较好的分散性和稳定性。许多 UVA 分子间的氢键转移提供了能量快速耗散的途径^[66]。在涂料中应用最为普遍的主要新品种有 Tinuvin 326^[36]、Tinuvin 327^[49,58]、Tinuvin 328^[23,62]、Tinuvin P^[60]、Cyasorb UV 531^[64]、Irganox 1076^[41,67]、Irganox 1010^[68,69]。

要使聚合物涂层保持良好的可见光透过率, 苯并三唑类 UVA(如 Tinuvin 326~328 系列)可提供 $\lambda > 375\text{nm}$ 或更高波长范围的光防护。由于透明涂料与基质涂料的界面是湿-湿界面粘合, 亦可把 UVA 放入两层之间。虽然 UVA 的最重要功能是吸收紫外线, 然而它通过其它途径亦可对光稳定有所贡献。如果材料中某一发色团具有荧光发射。波段又正好与 UVA 的吸收谱带相同, 这时 UVA 可通过 Förster 能量转变来猝灭发色团的激发态。但是, 对自由基光氧化有所贡献的大多数发色团在涂料中并不是强荧光体, 故而由它猝灭发色团的几率是极少的。可用薄膜红外光谱在实验中清晰地鉴别 UVA 的屏蔽作用和猝灭作用^[30]。厚度小于 5 μm 的膜紫外吸收相对来说很弱, 而由屏蔽作用使其光氧化的减少则是十分有限的(最多 50%)。若在同等实验条件下, 如果光氧化基本被抑制(衰减很大), 说明体系中的猝灭作用是较强的。

2.2 受阻胺光稳定剂(HALS)

受阻胺光稳定剂(HALS)是一类性能优异的新型光稳定剂, 由日本三共公司开发^[70]。HALS 的结构单元上含有位阻胺哌啶环(通常为 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇酯类)^[71]:



HALS 和它的氮氧化合物及氨基醚副产物作为自由基清除剂, 第一步是 HALS 转化为氮氧自由基来清除烷基和其它种类的自由基生成氨基醚。第二步是氨基醚再与过氧化物或自由基反应重新生成氮氧自由基, 构成一个稳定化的反应循环(图 3)^[72]。Bauer 提出, 在 HALS 的光稳定化循环中, 所有反应包括了哌啶环上的 N 原子氧化成为氮氧自由基($>\text{N}-\text{O}\cdot$), 然后氮氧自由基再与烷基自由基、酰基自由基反应生成 $>\text{N}-\text{O}-\text{R}$ 和 $>\text{N}-\text{CO}-\text{R}$ 的 HALS 衍生物。研究结果表明, 在三聚氰胺/丙烯酸酯涂料体系中, 具有 $>\text{N}-\text{H}$ 和 $>\text{N}-\text{CH}_3$ 的 HALS 衍生物对光氧化具有最高的抑制系数(inhibition factors), 而 $>\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 聚合物和 $>\text{N}-\text{COCH}_3$ 具有最

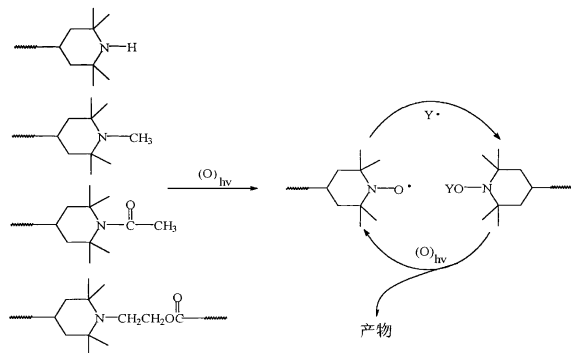


图3 HALS 的光稳定化循环

低的抑制系数。涂料中氮氧自由基的浓度关系到 HALS 光稳定化效率。有效的光引发反应可促使足够的 HALS 转变为氮氧自由基及其衍生物,如 $>\text{N}-\text{CH}_3$ 和 $>\text{N}-\text{COCH}_3$ 等。氮氧自由基及其衍生物一起形成了一个阻止光氧化进一步扩展的稳定反应循环。

HALS 之所以高效,主要是包括猝灭激发态、分解过氧化氢和清除自由基自协同作用的综合结果^[73]。HALS 与 UVA 并用有协同效应^[74~78](synergistic effect),而与受阻酚类抗氧化剂和含硫的氢过氧化物分解剂却存在反协同效应^[79],如何匹配光稳定剂体系已经成为一项光稳定化技术成败的关键因素之一。涂料中 HALS 的应用选择最重要的可变因素是哌啶环上氮原子的功能性。这种功能将在两个方面发生影响,一是 HALS 的碱性(在三聚氰胺交联体系中尤为重要);二是 HALS 的稳定效应,这两方面将严重地影响到 HALS 中功能基团向氮氧自由基的转变^[73]。若这种转变速率慢,HALS 在辐照的早期阶段是无效的,而这早期阶段往往又是体系中光氧化作用的最高阶段。氨基醚与低碱性取代基的结合所发展的新型 HALS 加快了氮氧自由基的转变速度。目前仍无法预测一种特定的 HALS 在给定涂料体系中的最佳用量。在涂料模型体系中发现^[80]:当氮氧自由基的浓度达到了 $\sim 1 \times 10^{-6} \text{ mol/g}$ 时,HALS 达到最佳效用。由于人们只是希望在辐照的早期阶段 HALS 达到这一水准,而实际涂料中氮氧自由基的最大浓度(在典型涂料中发挥最佳效用的浓度)是偏高的。原位光生成(in situ photo-generation)技术可提高氮氧自由基在涂料中的初始值,但这又与引发效率相竞争,这是有待深入探讨的论题。

具有典型结构特征的 HALS(Tinuvin 770^[28,35]和 Tinuvin 292^[35,38])广泛地应用在涂料配方体系中。HALS 的高分子量化(如 Tinuvin 622^[36,68]和 Chimasorb 944^[81,82])已成为 HALS 改性的重要途径之一^[83~85]。为实现这一目的,HALS 的单体成为关键因素。如何制备具有反应活性的 HALS 单体,Allen 等人^[34,47]作出了有益的尝试,将受阻胺哌啶环结构引入单体,获得了丙烯酸酯-哌啶交联体系,光稳定性明显优于丙烯酸酯-受阻酚体系和胺基-双丙烯酸酯体系。

3 应用研究举例(PVC 的光防护)

聚合物涂层光稳定化技术由于其自身的先进性在涂料工业领域中具有十分广阔的应用前景,尤其是一些高新技术领域用材料的保护,如光导纤维涂层^[2],各类工艺品甚至是文物珍品的保护^[23,24],药物释放薄膜^[20]和汽车用光防护涂层^[30,86]等等。可以预计在不远的将来,聚合物涂层光稳定化技术的应用必将给涂料工业带来一场新的技术革命,下面仅举一二例以说明之。

Decker^[87~89]以聚氯乙烯(PVC)的光防护为目的开始紫外光固化涂料的研究。以双酚 A 型环氧丙烯酸酯齐聚物为粘结料,以三丙二醇双丙烯酸酯(TPGDA)单体作为活性稀释剂,以 Irgacure 184 和 Darocur 1173(用于透明 PVC 膜)为光引发剂,辐射光强度为 $9.84 \times 10^{-25} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$,在毫秒时间内(氮气中为 2.5ms,空气中为 17ms)完成了转化率高达 50%的光接枝交联反应^[27],该过程的量子产率很高(氮气中为 7000,空气中 1100)。当辐射超过 1s 后,体系中残存的不饱和键仅小于 3%,固化涂层的表面硬度很高,与玻璃参比为 ~ 330 (Persoz)。为了消除对 PVC 最具损害性的短波紫外光($\lambda < 380 \text{ nm}$),Decker 在配方中加入了羟基取代苯并三唑(Tinuvin P)作为 UVA,这明显地降低了光引发速率,但以中压汞灯(80 W/cm)为辐射源仍可在小于 1s 内完成光交联反应^[90]。用多次内反射红外光谱(MIR-FTIR)对聚合物基材、聚酯切片、有机玻璃(透明 PVC 和 PMMA)、金属板涂层(含 45%TiO₂的丙烯酸酯清漆)及玻璃纤维的聚酯染色涂层等材料作了表面分析^[91],提出了 45°角入射的单色光对聚合物样品的穿透深度 d_0 (或为聚合物样品对 45°角入射的单色光的吸收

深度) 和波长 λ 的定量关系:

$$d_p = \frac{\lambda}{2n[\sin^2 \theta - (n'/n)^2]^{1/2}} \quad (1)$$

式中 d_p —— 穿透深度(μm);

λ —— 单色光波长(nm);

θ —— 入射角;

n —— 反射 KRS 棱镜系统的折射率;

n' —— 聚合物样品的折射率。

式中的穿透深度 d_p 可由电磁场的振幅减弱为界面表面值的 $1/e$ 时的距离来计量。对应于波长为 λ 的单色光, 其吸收深度的计算值分别为: 甲基为 $0.7 \mu\text{m}$ ($\sim 2950 \text{cm}^{-1}$); 羰基为 $1.2 \mu\text{m}$ ($\sim 1730 \text{cm}^{-1}$); 氯原子为 $3 \mu\text{m}$ ($\sim 700 \text{cm}^{-1}$)。首次从概念上定义了聚合物涂层的顶层中各类功能团耗损速率的量子产率:

$$\Phi = \frac{\text{功能团破坏的数目}}{\text{涂层吸收的光量子数}} \quad (2)$$

Decker 有关 PVC 光防护的早期工作是用环氧树脂/丙烯酸酯涂层在 PVC 板材表面进行光接枝^[27], 明显地改善了 PVC 材料的光稳定性。在紫外辐照 100h 后, 被涂层的 PVC 片材褪色吸收(在 400nm 处)只相当于未被涂层的 PVC 膜(100 μm 厚) 20min 的水平。Decker^[92]接着开始了紫外光固化的环氧树脂/丙烯酸酯聚合物涂层的光稳定化研究。以 Tinuvin 900 为光稳定剂, 被测材料经过了 2000h 的紫外辐照, 被涂层的 PVC 片材没有明显的变色, 其表面的机械性质亦无大的损失。继而将苯并三唑类(Bz-UVA)和 HALS 光稳定剂引入涂料配方中, 研究了聚氨酯-丙烯酸酯弹性体的光稳定性能, 得到了 HALS+UVA [Tinuvin 900, 0.5%(wt) + Tinuvin 292, 0.5%(wt)] 并用的良好光稳定效果^[32, 93]。

4 结束语

进入 90 年代后期, 聚合物涂层光稳定化的研究再度出现高潮。就聚合物涂层耐久性的预测方法^[49, 75, 94~97], 水溶性(water-borne)涂料体系光稳定化技术^[98~101], 现代仪器分析方法的应用与评价^[102~106] [包括原位光生成^[107] (in-situ photo-generation) 技术及实时(real-time)光谱检测技术^[32, 68]]和 HALS 新的合成方法与光稳定化作用机理^[73, 108~113]等方面都有广泛的研究和报道。学者们往往是从市场需求的应用技术观点出发, 引出了对高分子光化学理论的开拓性研究。像复杂涂料体系的光氧化降解机理及相关动力学研究, HALS 光稳定化的作用机理, 自然老化和加速老化方法内在规律的相关性评价等等, 特别是普适性理论模式的建立仍然是这一领域令人困惑的难题。

5 参考文献

- 1 Decker C, Biry S, Zahouily K. Polym Deg Stab, 1995, 49: 111
- 2 Bassi G Li, in Radiation Curing in Polymer Science and Technology-Volume 2: Photoinitiating Systems, Chapter 4, ed. Fouassier J P, Rabek J F. Elsevier Applied Science, London and New York, 1993, 239
- 3 Davidson R S. J Photochem Photobiol, Part A, 1993, 73: 81
- 4 Froehlig G. Polym Paint Colour J, 1984, 77: 450
- 5 Decker C. Polym Prepr, 1993, 34(2): 139
- 6 Ishii T. JETL, 1997, 45(5): 105

- 7 Koishi T, Nanba S, Kon K · JP, 06313148. 1994
- 8 Mahan W F, Nason D L · Modern Paint and Coat, June 1992, 44
- 9 Ahwed M · Paint Resin, 1986, 56(5) : 28
- 10 Kamada K, Hayashi Y · JP, 02111939. 1990
- 11 Yamaoka S · JP, 09143303. 1997
- 12 Yamaoka S · JP, 09157581. 1997
- 13 Asano A · JP, 04202031. 1992
- 14 Chan M G, Heyward I P, Simoff D A, et al · Plast Telecommun Int Conf, 4th Meeting Date 1986, Pub. 1987, 14/1-14/9(Eng.)
Publisher: Sci Technol Pub, Horchurch, UK
- 15 Hill B R, Watson T F · US, 4910078. 1990
- 16 Hudson R L · WO, 9425657. 1994
- 17 Nonaka T, Onsho M · JP, 01113711. 1989
- 18 Ohashi K, Nakai K, Kitayama S, et al · Polym Deg Stab, 1988, 22: 22
- 19 Yokoyama K, Omoki K · JP, 61261332. 1986
- 20 Gary V S · Diss Abstr Int : Part B, 1995, 56(4) : 1961
- 21 Quinn C P, Pathak C P, Adam H Z, et al · Biomaterials, 1995, 16(5) : 389
- 22 McGregor A, Vaman Rao M, Duckworth G, et al · Nucleric Acids Res, 1996, 24(16) : 3173
- 23 Rene de la Rie E Z, McGlinchey C W · Stud Conserv, 1989, 34(3) : 137
- 24 Pitteloud R · DE, 19547495. 1996
- 25 Hult A, Rønby B · Polym Deg Stab, 1984, 8: 75
- 26 Allen N S, Robinson P J, White N J · Eur Polym J, 1984, 20: 13
- 27 Decker C · J Appl Polym Sci, 1983, 28: 97
- 28 Bauer D R · J Appl Polym Sci, 1982, 27: 3651
- 29 Heyward I P, Chan M G, Ludwick A G · Polymer Prepr, 1984, 25: 44
- 30 Bauer D R · J Coat Technol, 1994, 66(835) : 57
- 31 Boehnk H, Hess E · Farbe Lack, 1989, 95(10) : 715
- 32 Decker C, Biry S · Prog Org Coat, 1996, 29: 81
- 33 Nichols M E, Gerlock J L, Smith C A · Polym Deg Stab, 1997, 56: 81
- 34 Allen N S, Lo D, Salim S · Polym Deg Stab, 1994, 45: 277
- 35 Wenfang Shi, Baojun Qu, Rønby B · Polym Deg Stab, 1994, 44: 185
- 36 Gugumus F · Polym Deg Stab, 1995, 50: 101
- 37 Osawa Z · Toso Kogaku, 1987, 22(8) : 363
- 38 Zaikov G E · Plast Massy, 1991, 6: 31
- 39 Hill L W · Prog Org Coat, 1977, 5: 277
- 40 Cunningham G P, Hansen C M · J Coat Technol, 1981, 53(682) : 39
- 41 Hino H · JP, 07233336. 1995
- 42 Hult A, Rønby B · Polym Deg Stab, 1984, 8: 89
- 43 Hult A, Yungyuan Yang, Ranby B · Polym Deg Stab, 1984, 8: 241
- 44 Hult A, Ranby B · Polym Deg Stab, 1984, 9: 1
- 45 Allen N S, Robinson P J, White N J, et al · Eur Polym J, 1985, 21: 107
- 46 Allen N S, Robinson P J, White N J · Polym Deg Stab, 1989, 23: 245
- 47 Allen N S, Lo David · Polym Deg Stab, 1990, 28: 105
- 48 Hill L W · J Coat Technol, 1992, 64(808) : 29
- 49 Hill L W, Korzeniowski H M, Ojunga Andrew M, et al · Prog Org Coat, 1994, 24: 147
- 50 Hill L W · Prog Org Coat, 1977, 5: 277
- 51 Pappas S P · "UV Curing and Technology", Technol Market Corp Stamford, Connecticut 1978
- 52 Decker C · Polymer Prepr, 1984, 25: 42
- 53 Bauer D R, Mielewski D F, Gerlock J L · Polym Deg Stab, 1992, 38: 57

54 Mielewski D F, Bauer D R, Gerlock J L. Polym Deg Stab, 1991, 33, 93

55 Mielewski D F, Bauer D R, Gerlock J L. Polym Deg Stab, 1993, 41, 323

56 Gugumus F. Polym Deg Stab, 1994, 46, 123

57 Kikkawa K. Polym Deg Stab, 1995, 49, 135

58 Ghiggino K P, J M S Pure Appl Chem, 1996, A 33(10) : 1541

59 Klemchuk P P, Gande M E. Makromol Chem Macromol Symp, 1989, 28, 117

60 Qing Yan, Wenying Xu, R Chny B. Polym Eng Sci, 1994, 34(5) : 446

61 Gugumus F. Angew Makromol Chem , 1990, 176-177, 27

62 Gerlock J L, Tang W, Dearth M A, et al. Polym Deg Stab, 1995, 48, 121

63 Haacke G, Andrawes F F, Campbell B H. J Coat Technol, 1996, 68(855) : 57

64 Pickett J E, Moore J E. Polymer Prepr, 1993, 34(2) : 153

65 Heller H J, Blattman H R. Pure Appl Chem, 1972, 30, 145

66 Wemer T, Wossner G, Kramer H E A. Org Coat Plast Chem , 1980, 42, 473

67 Anon. Res Discl, 1987, 273, 5

68 Rita P. EP, 601973. 1994

69 Jacques S, Willy F. WO, 9724023. 1997

70 村山圭介. 有机合成(日), 1973, 31(3) : 198

71 潘江庆. 高分子通报, 1992, 3, 138

72 Bauer D R, Gerlock J L, Mielewski D F, Polym Deg Stab, 1990, 28, 115

73 刘仲文, 潘江庆. 高分子学报, 1989, 6, 702

74 Kurumada T, Ohsawa H, Yamazaki T. Polym Deg Stab, 1987, 19, 129

75 Gugumus F. Polym Deg Stab, 1991, 34, 205

76 刘仲文, 潘江庆, 崔明光. 感光科学与光化学, 1990, 1, 36

77 (Ciba-Geigy AG, Switz) Res Discl, 1994, 367, 605

78 Allen N S. Polym Deg Stab, 1980, 2, 129

79 Gerlock J L, Bauer D R, Briggs L M. Polym Deg Stab, 1986, 14, 53

80 Bauer D R, Gerlock J L, Mielewski D F. Polym Deg Stab, 1992, 36, 9

81 Andrews S M, Clauss M, et al. Rubber World, 1997, 216(1) : 22

82 Gijsman P, Hennekens J, Tummers D. Polym, Deg Stab, 1993, 39, 225

83 潘江庆. 高分子学报, 1989, 6, 655

84 Hayes R A. EP, 520820. 1992

85 Callais P A. Polym Mater Sci Eng, 1993, 68, 67

86 Bauer D R. Prog Org Coat, 1993, 23, 105

87 Decker C, Moussa K, Le Xuan H. Eur Polym J, 1991, 27, 1251

88 Decker C, Moussa K. J Coat Technol, 1990, 62(786) : 55

89 Decker C, Moussa K. Makromolecules Chem, 1988, 189, 2381

90 Decker C, Moussa K. Macromolecules, 1989, 22, 4456

91 Decker C. Polym Prepr, 1986, 27(2) : 42

92 Decker C. Polym Prepr, 1987, 28(2) : 17

93 Decker C. J Appl Polym Sci: Part A, 1992, 30, 913

94 Decker C, Moussa K, Bendaikha T. J Polym Sci: Part A, 1991, 29, 739

95 Braun J H. J Coat Technol, 1995, 67(851) : 55

96 Sullivan C J, Cooper C F. J Coat Technol, 1995, 67(847) : 53

97 Lemaire J. CHEMTECH, Oct. 1996, 42

98 Hill L W. J Coat Technol, 1992, 64(808) : 29

99 Allen N S, Regan C J, McIntyre R, et al. Polym Deg Stab, 1996, 52, 67

100 Wang Z J, Arceneaux J A, Hall J. J Coat Technol, 1996, 68(862) : 33

101 Wang Z J, Arceneaux J A, Hall J. Modern Paint Coatings, Aug. 1996, 24

- 102 Vink P, Koster T P M, Fontijn H F N, et al. Polym Deg Stab, 1995, 48:155
103 Johnson B, McIntyre R. Prog Org Coat, 1996, 27:95
104 Carduner K R, Bauer D R, Gerlock J L. et al. Polym Deg Stab, 1992, 35:219
105 Carduner K R, Carter III R O, Gerlock J L. et al. Macromolecules, 1988, 21:1598
106 Gerlock J L, Prater T J, Kaberline S L. et al. Polym Deg Stab, 1995, 47:405
107 Martin J W. Prog Org Coat, 1993, 23:49
108 Decker C, Zahouilhy K, Biry S. Polym Deg Stab, 1995, 47:109
109 Jiangqing Pan, Wayne W Y Lau, J Lin, et al. Polym Deg Stab, 1994, 46:51
110 Jiangqing Pan, Wayne W Y Lau, J Lin. Polym Deg Stab, 1995, 49:379
111 Martin V S, Zaikov G E. Polym Deg Stab, 1993, 40:389
112 Kikkawa K. Polym Deg Stab, 1995, 49:135
113 Ghiggino K P. J M S Pure Appl Chem, 1996, A33(10):1541

Recent Developments in Photostabilization of Polymer Coatings

Liu Xiaoxuan, Chen Yonglie

(*Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275*)

Summary Polymer coatings have been commonly employed to protect a large variety of materials against photo-aging, as well as to improve the surface properties. The stabilization technologies have been studied actively in material science and photochemistry of polymers. This paper reviews recent developments in photostabilization and photooxidation of polymer coatings. Especially the new trends of hindered amine light stabilizers (HALS) and UV absorbers (UVA), photoinitiators and multifunctional monomers applied for UV-cured coatings have been emphatically discussed in terms of the reaction characteristic and the photochemical mechanism of photostabilization.

Key words Photostabilization, Photooxidation, UV-cured coatings, Hindered amine light stabilizers (HALS), UV absorbers(UVA)

(上接第 82 页)

Study of Supported Metallocene Catalysts

Zhang Lei, Hu Youliang

(*State Key Lab of Engineering Plastics, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Summary In this review, the main preparation methods for supported metallocene catalysts are systematized and described. The nature and structure of active sites as well as their formation mechanism are analyzed. The effects of supporting on the performances for olefin polymerization of metallocene catalysts are also discussed.

Key words Metallocene, Supported catalyst, Olefin Polymerization