

超分子结构 2-苯基苯并咪唑-5-磺酸根插层 水滑石:组装及紫外吸收性能研究

林彦军 脱振军 柴灏 D. G. Evans 李殿卿*

(北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室,北京 100029)

摘要: 以 ZnAl-NO₃-LDHs 为前体,采用离子交换法将 2-苯基苯并咪唑-5-磺酸(PBSA)插入到 ZnAl-NO₃-LDHs 层间,借助 XRD、FTIR、TG-DTA 和 UV-Vis 等手段对样品进行表征。结果表明,PBSA 阴离子可以完全取代前体层间的 NO₃ 离子,组装得到晶体结构良好的 ZnAl-PBSA-LDHs。对其结构进行研究发现,ZnAl-PBSA-LDHs 中存在主体与客体以及客体与客体之间的相互作用,具有超分子结构特征。ZnAl-PBSA-LDHs 在 350 nm 以下的紫外吸收能力较 PBSA 客体和 ZnAl-NO₃-LDHs 前体显著增强,热稳定性也有所提高。将 ZnAl-PBSA-LDHs 以 1.0% 的质量比加入到聚丙烯(PP)中制备成 ZnAl-PBSA-LDHs/PP 薄膜,显著提高了 PP 的耐紫外光老化性能。

关键词: 紫外吸收剂; 插层组装; 水滑石; 聚丙烯; 光稳定性

中图分类号: O614.24¹; O614.3¹ 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2006)08-1431-07

2-Phenylbenzimidazole-5-Sulfonate-Intercalated Hydrotalcite: Supramolecular Assembly and UV Absorbing Capability

LIN Yan-Jun TUO Zhen-Jun CHAI Hao D. G. Evans LI Dian-Qing*

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract: 2-Phenylbenzimidazole-5-Sulfonic Acid (PBSA) anion intercalated LDHs of the type of Zn_{0.67}Al_{0.33}(OH)₂(C₁₃H₉N₂O₃S)_{0.33}·1.57H₂O was assembled by ion exchange using Zn_{0.66}Al_{0.34}(OH)₂(NO₃)_{0.34}·0.75H₂O as a precursor. The samples obtained were characterized by XRD, FTIR, TG-DTA and UV-Vis. The results show that the original interlayer nitrate anions of LDHs precursor can be completely replaced by PBSA anions. The interlayer distance in the LDHs increases from 0.89 to 2.16 nm. Infrared spectra and TG-DTA curves reveal the presence of a complex system of supramolecular host-guest and guest-guest interactions. The Zn_{0.67}Al_{0.33}(OH)₂(C₁₃H₉N₂O₃S)_{0.33}·1.57H₂O is with fairly good thermal stability and can absorb UV radiation more effectively, especially below 350 nm. The photostability of polypropylene film modified by Zn_{0.67}Al_{0.33}(OH)₂(C₁₃H₉N₂O₃S)_{0.33}·1.57H₂O is enhanced comparing with the films of pristine polypropylene and polypropylene modified by PBSA.

Key words: UV absorbers; intercalation assembly; LDHs; polypropylene; photostability

0 引言

随地球臭氧层的破坏程度日趋严重,到达地表的紫外光强度呈增加趋势。过量的紫外线不仅对

人身健康造成危害^[1~3],还能加速高分子材料的光老化^[4],因此对紫外光实施有效的防护显得越来越重要。通常,在高分子材料中添加光稳定剂以提高其对紫外光的屏蔽和吸收能力。紫外吸收剂是光稳定剂

收稿日期:2006-06-27。收修改稿日期:2006-07-21。

国家自然科学基金项目(No.20471006);北京市教委产学研项目(No.CXY100100407)资助。

*通讯联系人。E-mail:lidq@mail.buct.edu.cn

第一作者:林彦军,男,30岁,博士;研究方向:无机功能材料。

的一类,通常以有机物为主,包括水杨酸酯、二苯甲酮、苯并三唑、取代丙烯腈以及它们的衍生物等。这些有机紫外吸收剂通过发生分子重排或产生互变异构将吸收的紫外光能量以热能或无害低能辐射形式耗散,达到对高分子材料进行防护的目的。但是这些小分子有机物本身的热稳定性较差,在高分子材料加工过程中分子结构易发生变化,使其应用受到一定限制。

水滑石(Layered Double Hydroxides,简称 LDHs)是一类阴离子型层状粘土,其化学式为 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-}_{xh}) \cdot mH_2O$,其中 M^{2+} 、 M^{3+} 分别代表二价和三价金属阳离子, A^{n-} 代表阴离子^[5]。由于 LDHs 独特的层状结构和层间离子的可交换性,近年来受到人们的广泛关注^[6-8]。经离子交换,向层间引入新的客体阴离子可使层状结构和组成发生相应变化,因而可制备出一大类具有特殊性质的功能材料,广泛应用于催化、吸附、离子交换和功能助剂等领域。国内外研究表明,将有机阴离子插入到 LDHs 前体层间,发挥 LDHs 层板“分子容器”的作用,可大幅度提高插层客体的稳定性,从而制备超分子插层结构光热稳定型颜料和紫外吸收剂^[9-11]。

2-苯基苯并咪唑-5-磺酸(2-Phenylbenzimidazole-5-Sulfonic Acid,简称 PBSA)具有良好的紫外吸收性能,但因其热稳定性较差并容易从高分子复合材料表面流失,对其应用产生了不利影响。本文利用 LDHs 层板对紫外光的屏蔽作用以及对层间客体的稳定化作用,通过插层组装将 PBSA 阴离子引入 ZnAl-NO₃-LDHs 前体层间,构建超分子插层结构 ZnAl-PBSA-LDHs,从而制备一种具有新型结构的有机/无机复合光热稳定型紫外吸收材料。将 ZnAl-PBSA-LDHs 加入聚丙烯(PP)中制备 ZnAl-PBSA-LDHs/PP 复合薄膜,考察了其耐紫外光老化性能。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验所用 NaOH、Zn(NO₃)₂·6H₂O、Al(NO₃)₃·9H₂O 和 2-苯基苯并咪唑-5-磺酸(PBSA)均为分析纯试剂;合成及洗涤所用脱 CO₂ 去离子水的电导率小于 10⁻⁶ S·cm⁻¹;聚丙烯(PP)树脂由北京燕山石化公司提供,型号为 1300。

1.2 ZnAl-NO₃-LDHs 前体制备

按 $n_{Zn}/n_{Al}=2$ 的比例,准确称取 0.06 mol(22.5 g) Al(NO₃)₃·9H₂O 和 0.12 mol(35.7 g) Zn(NO₃)₂·6H₂O 溶

于脱 CO₂ 的去离子水中配制成 150 mL 混合盐溶液。称取 0.36 mol(14.4 g) 的 NaOH,溶于脱 CO₂ 的去离子水中配制成 150 mL 碱溶液。采用成核/晶化隔离法(SNAS)^[12,13]将两种溶液以相同的流速加入旋转液膜反应器^[12]中快速成核,并将得到的浆液迅速转移至 500 mL 烧瓶,在 N₂ 气保护和回流温度下加热搅拌晶化 6 h。固体沉淀用脱 CO₂ 的去离子水洗至滤液 pH 值近似为 7 后,取少量滤饼在 100 ℃烘箱中干燥至恒重,计算其固含量为 19.9%。

1.3 ZnAl-PBSA-LDHs 的组装

称取 17.5 g ZnAl-NO₃-LDHs 前体滤饼,超声分散于脱 CO₂ 的去离子水中,配制成 150 mL 浆液;称取 4.24 g PBSA 溶解于 150 mL 脱 CO₂ 的去离子水,快速搅拌条件下加入适量 NaOH 调整 pH 值至 7~8,得到 PBSA 的钠盐溶液;将 PBSA 钠盐溶液直接与前体浆液混合,在快速搅拌及 N₂ 气保护下加热至回流温度反应 6 h。产物用脱 CO₂ 的去离子水洗至滤液 pH 值近似为 7,在 100 ℃烘箱中干燥至恒重,得到 ZnAl-PBSA-LDHs 样品。

1.4 样品的分析和表征

采用日本 SHIMADZU XRD-6000 型 X 射线粉末衍射仪(Cu 靶, $K\alpha$ 射线, $\lambda=0.15406$ nm, 扫描速度 5°·min⁻¹, 2θ 范围 3°~70°)测定样品的晶体结构。

由德国 BRUKER VECTOR 22 型 FTIR 红外光谱仪对样品的组成和结构进行分析(样品与 KBr 的质量比为 1/100)。

使用日本 SHIMADZU ICPS-7500 型等离子发射光谱仪测定样品中的元素含量。ZnAl-NO₃-LDHs 前体样品用稀 HNO₃ 溶解后测定 Zn、Al 元素含量; ZnAl-PBSA-LDHs 样品用浓 HNO₃ 溶解并使其中磺酸根基团氧化为 SO₄²⁻后,测定 Zn、Al 和 S 元素含量。

由 PCT-IA 型差热天平测定样品的失重曲线及差热曲线(空气气氛,升温速率为 10 °C·min⁻¹)。

用日本 SHIMADZU UV-2501PC 型紫外-可见分光光度计对样品进行 UV-Vis 吸收性能测试,并将所得吸收曲线转化为透过率曲线。

1.5 复合材料薄膜的制备

分别称取 0.2 g ZnAl-PBSA-LDHs 和 PBSA 与 20 g PP 树脂在 SSR-Z4 型塑料实验机组上充分混炼,过程中控制前、后辊筒温度分别为 165 ℃和 160 ℃,混炼时间 15 min。然后使用平板硫化机于 160 ℃温度下压制 80 mm × 100 mm × 1 mm 的 ZnAl-PBSA-LDHs 含量为 1% 的 ZnAl-PBSA-LDHs/PP 复合材料

样片。将样片继续在平板硫化机上于160 °C温度下压制为厚度为0.05 mm的薄膜。在相同条件下制备纯PP薄膜对比样品。

1.6 复合材料薄膜耐紫外光老化实验

在功率为1000 W,波长范围为250~380 nm的带循环水夹套的紫外光老化箱中对ZnAl-PBSA-LDHs/PP复合材料薄膜和纯PP薄膜进行老化实验。过程中薄膜距光源的距离为15 cm,循环水温度为40 °C。每照射5 min后取出薄膜样品进行一次红外测试,累计照射时间为35 min。

2 结果与讨论

2.1 样品的晶体结构

采用成核/晶化隔离法制备ZnAl-NO₃-LDHs前体的XRD图如图1(a)所示。可以看出,反映层状结构的3个衍射强度较大的特征峰出现在2θ为9.85°、19.92°和29.42°处,分别对应特征衍射d₀₀₃和2个高级反射d₀₀₆、d₀₀₉。反映层间距的(003)衍射峰对应的层间距d₀₀₃值为0.89 nm,与文献报道的0.89 nm相一致^[14]。衍射图基线低平且各衍射峰峰形尖耸,说明合成的ZnAl-NO₃-LDHs前体具有完整的层状结构。图1(b)所示的PBSA的XRD图在2θ为8.56°和17.85°处有2个很强的特征衍射峰,标志其特征晶体结构。当PBSA阴离子插入ZnAl-NO₃-LDHs前体的层间后,与其他较大阴离子插入LDHs前体层间所表现的现象相同,在2θ的低角度处出现

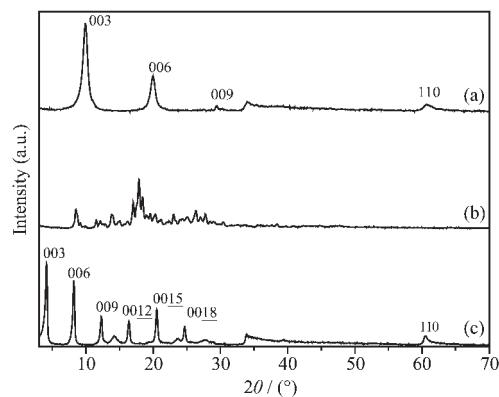


图1 ZnAl-NO₃-LDHs 前体(a)、PBSA(b)及 ZnAl-PBSA-LDHs(c)的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of ZnAl-NO₃-LDHs precursor (a), PBSA (b) and ZnAl-PBSA-LDHs (c)

了新的特征衍射峰,结果如图1(c)所示。新的(003)、(006)和(009)衍射峰分别出现在2θ为4.09°、8.17°和12.25°处,此时d₀₀₃对应的层间距为2.16 nm,这表明PBSA阴离子已进入层间取代NO₃⁻形成了ZnAl-PBSA-LDHs,并较好地保持了层状结构。

根据Scherrer公式^[14],由(003)和(110)衍射峰的半峰宽(β)数值,可推算出ZnAl-NO₃-LDHs前体和ZnAl-PBSA-LDHs的晶粒尺寸。实验测定与计算的结构参数列于表1中。从样品在a轴方向和c轴方向的尺寸可以看出,样品的一次粒子均处于纳米量级。

表1 ZnAl-NO₃-LDHs 前体和 ZnAl-PBSA-LDHs 的 XRD 结构参数

Table 1 Structure parameters for ZnAl-NO₃-LDHs precursor and ZnAl-PBSA-LDHs from XRD data

| | ZnAl-NO ₃ -LDHs precursor | ZnAl-PBSA-LDHs |
|--------------------------------------|--------------------------------------|----------------|
| d ₀₀₃ / nm | 0.894 9 | 2.159 2 |
| d ₀₀₆ / nm | 0.444 8 | 1.081 7 |
| d ₀₀₉ / nm | 0.303 6 | 0.721 7 |
| d ₁₁₀ / nm | 0.152 8 | 0.153 0 |
| β for [003] / (°) | 0.40 | 0.17 |
| β for [110] / (°) | 0.36 | 0.28 |
| Lattice parameter a / nm | 0.305 6 | 0.306 0 |
| Lattice parameter c / nm | 2.685 | 6.478 |
| Crystallite size in direction a / nm | 19.7 | 28.5 |
| Crystallite size in direction c / nm | 25.3 | 46.3 |

2.2 主体与客体之间的相互作用

ZnAl-NO₃-LDHs前体、PBSA以及ZnAl-PBSA-LDHs的FTIR光谱如图2所示。从图中可以看出,ZnAl-NO₃-LDHs前体的FTIR光谱(曲线a)在1384

cm⁻¹处出现了NO₃⁻的特征伸缩振动峰以及在450 cm⁻¹处出现一个与LDHs层板上O-M-O键相关的振动峰^[15]。PBSA的FTIR光谱(曲线b)在1180 cm⁻¹处出现了-SO₃⁻基团的特征吸收峰^[15];当客体PBSA插

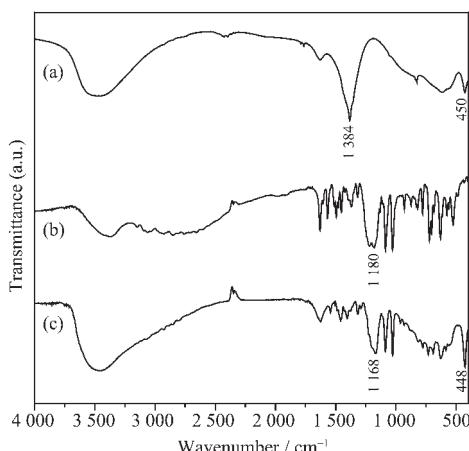


图 2 ZnAl- NO_3 -LDHs 前体(a)、PBSA(b)及 ZnAl-PBSA-LDHs(c)的红外光谱

Fig.2 FTIR spectra of ZnAl- NO_3 -LDHs precursor (a), PBSA (b) and ZnAl-PBSA-LDHs (c)

入 ZnAl- NO_3 -LDHs 前体层间后, $-\text{SO}_3^-$ 基团的特征吸收峰移到了 1168 cm^{-1} 处(曲线 c),且由双峰变为单峰,原来在 1384 cm^{-1} 处的吸收峰消失,且同样在 448 cm^{-1} 处出现了 O-M-O 振动峰, 3500 cm^{-1} 左右出现层板羟基 O-H 和层间水的伸缩振动吸收峰^[16],这表明插层产物中 PBSA 阴离子已完全取代 NO_3^- 进入 LDHs 层间,且主体与客体之间存在着较强的相互作用。

上述结论通过样品的 TG-DTA 曲线也可得以印证。从图 3(a)可以看出,ZnAl- NO_3 -LDHs 前体的 DTA 曲线在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 附近有 1 个明显的吸热峰,对应着层间水的脱除,相应的 TG 曲线上在 $100\sim260\text{ }^\circ\text{C}$ 有 1 个失重平台。随温度的升高,TG 曲线在 $260\sim480\text{ }^\circ\text{C}$ 以及 $480\sim575\text{ }^\circ\text{C}$ 出现第 2、第 3 个失重平台,分别对应层板羟基脱除和层间 NO_3^- 的热分解,ZnAl- NO_3 -LDHs 前体失去层状结构。PBSA 的 TG-DTA 曲线如图 3(b)所示。DTA 曲线在 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 出现的吸热峰对应吸附水的脱除, $425\text{ }^\circ\text{C}$ 处的吸热峰是由于 PBSA 的熔融挥发,对应的 TG 曲线失重量较大。 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 出现的放热峰对应于 PBSA 的氧化燃烧。ZnAl-PBSA-LDHs 的 TG-DTA 曲线如图 3(c)所示,DTA 曲线在 $112\text{ }^\circ\text{C}$ 左右的吸热峰为物理吸附水的释放, $280\text{ }^\circ\text{C}$ 左右的吸热峰为层间结晶水的脱除, $510\text{ }^\circ\text{C}$ 左右的最强放热峰,对应层间有机物物种的分解燃烧。对应上述过程,TG 曲线出现 3 个明显的失重平台。

综合 FTIR 及 TG-DTA 分析结果可知,ZnAl-PBSA-LDHs 并不是 PBSA 与 LDHs 的简单复合,而是形成了超分子插层结构化合物,且主、客体之间存

在较强的相互作用。

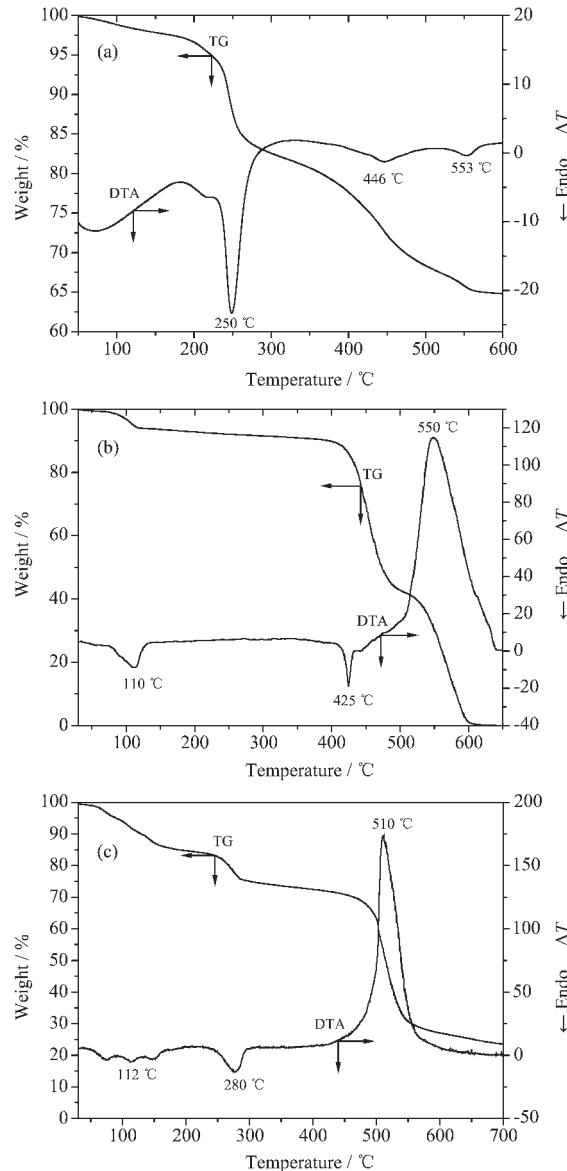


图 3 ZnAl- NO_3 -LDHs 前体(a)、PBSA(b)及 ZnAl-PBSA-LDHs(c)的 TG-DTA 曲线

Fig.3 TG-DTA curves of ZnAl- NO_3 -LDHs precursor (a), PBSA (b) and ZnAl-PBSA-LDHs (c)

2.4 ZnAl- NO_3 -LDHs 前体及 ZnAl-PBSA-LDHs 的化学组成

表 2 列出了 ZnAl- NO_3 -LDHs 前体及 ZnAl-PBSA-LDHs 的元素分析结果以及确定的化学组成式。从表 2 可以看出,PBSA 阴离子已经充分置换 NO_3^- 离子进入了 ZnAl- NO_3 -LDHs 前体的层间。根据图 3 中 ZnAl- NO_3 -LDHs 前体的 TG 曲线第一阶段的失重量(11.5%)和 ZnAl-PBSA-LDHs 的 TG 曲线第一阶段的失重量(13.2%),可以分别推算出其结晶水的含

表 2 ZnAl-NO₃-LDHs 前体及 ZnAl-PBSA-LDHs 的元素组成及化学组成式

Table 2 Chemical compositions of ZnAl-NO₃-LDHs precursor and ZnAl-PBSA-LDHs

| Sample | $w_{\text{Zn}} / \%$ | $w_{\text{A}} / \%$ | $w_{\text{S}} / \%$ | $n_{\text{Zn}} / n_{\text{Al}}$ | Formula |
|----------------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------------------|--|
| ZnAl-NO ₃ -LDHs | 35.9 | 7.45 | — | 1.99 | $\text{Zn}_{0.66}\text{Al}_{0.34}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0.34} \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ |
| ZnAl-PBSA-LDHs | 22.20 | 4.42 | 4.93 | 2.01 | $\text{Zn}_{0.67}\text{Al}_{0.33}(\text{OH})_2(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_5\text{S})_{0.33} \cdot 1.57\text{H}_2\text{O}$ |

量。插层前后层板元素比例基本未发生变化,说明插层过程对层板没有产生破坏作用。

2.5 样品的紫外吸收性能

ZnAl-NO₃-LDHs 前体、PBSA 和 ZnAl-PBSA-LDHs 固体粉末的紫外-可见透过率曲线如图 4 所示。ZnAl-NO₃-LDHs 前体(曲线(a))在 220 nm 及 300 nm 处出现的吸收峰归结为层间 NO₃⁻离子的紫外吸收^[17]。当客体 PBSA 插入 LDHs 层间后(曲线(c)),在 220 nm 和 300 nm 处的强吸收消失,ZnAl-PBSA-LDHs 样品在紫外区的吸收较 PBSA(曲线(b))有大幅

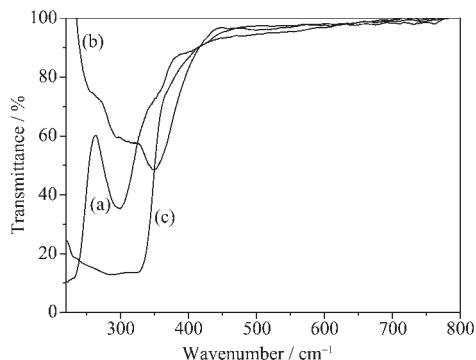


图 4 ZnAl-NO₃-LDHs 前体(a)、PBSA(b)及 ZnAl-PBSA-LDHs(c)的紫外-可见透射率曲线

Fig.4 UV spectra of ZnAl-NO₃-LDHs precursor (a), PBSA (b) and ZnAl-PBSA-LDHs (c)

度的增强,其中在 280~350 nm 波段的吸收率近似为 87%,显示出了优异的紫外吸收性能。从图 4 还可看出,与 PBSA 相比,ZnAl-PBSA-LDHs 对波长为 350~420 nm 范围紫外光的吸收有所减弱。ZnAl-PBSA-LDHs 在 350 nm 以下的紫外吸收能力大幅度增强归结于超分子相互作用。PBSA 阴离子中 SO₃⁻基团不仅与层板存在较强的静电作用,咪唑基团也可以与层板产生氢键作用,形成类似分子内氢键的结构^[18],使紫外吸收性能加强。另外,PBSA 阴离子在 LDHs 层间有序排列,相邻 2 个 PBSA 阴离子的咪唑基团间形成了能够稳定存在的分子间氢键,对紫外吸收性能的提高也有贡献。

2.6 ZnAl-PBSA-LDHs/PP 耐紫外光稳定性测试

人们对聚丙烯(PP)的光氧化降解机理已经进行了较充分的研究^[19~21]。PP 经紫外光照射后,从红外谱图上可以看到在 841 cm⁻¹ 处出现的碳链骨架上的 C-H 键面外变形吸收峰和 1730 cm⁻¹ 及 3346 cm⁻¹ 处的羰基和羟基的 2 个特征吸收峰。随着紫外光照射时间的延长,841 cm⁻¹ 处吸收峰的强度基本保持不变,而另外 2 个特征峰的吸收强度会逐渐增强,表明 PP 发生了光老化降解。根据这个原理,将 PBSA 及 ZnAl-PBSA-LDHs 按质量比为 1.0% 的比例添加到 PP 中,并用纯 PP 进行对照压制厚度约为 0.05

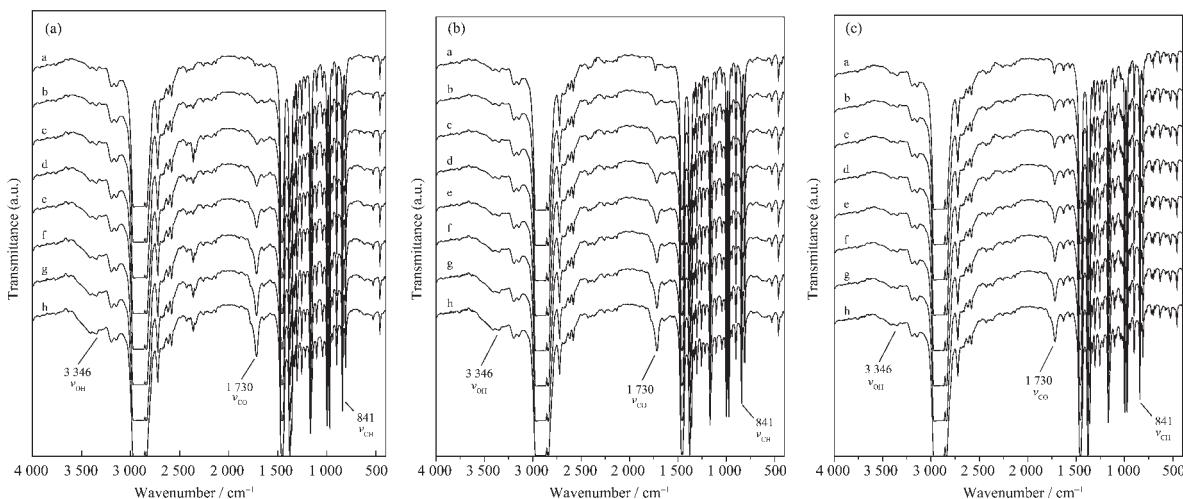


图 5 纯 PP(a)、PBSA/PP(b)及 ZnAl-PBSA-LDHs/PP(c)薄膜经紫外光照射后的红外谱图

Fig.5 FTIR spectra of plain PP (a), PBSA/PP (b) and ZnAl-PBSA-LDHs/PP (c) films after different UV exposure time

mm 的薄膜, 紫外光照射 5 min 后取出薄膜样品进行一次红外测试, 累计照射 35 min。样品的 FTIR 测试结果如图 5 所示。在纯 PP、PBSA/PP 和 ZnAl-PBSA-LDHs/PP 中均可观察到 3 个特征峰, 但是随着紫外光照射时间的延长, ZnAl-PBSA-LDHs/PP 在 1 730 cm⁻¹ 及 3 346 cm⁻¹ 处的羰基和羟基特征吸收峰强度增加幅度较纯 PP 及 PBSA/PP 薄膜明显变缓。由于 841 cm⁻¹ 处 C-H 骨架振动峰强度几乎不变, 可以以

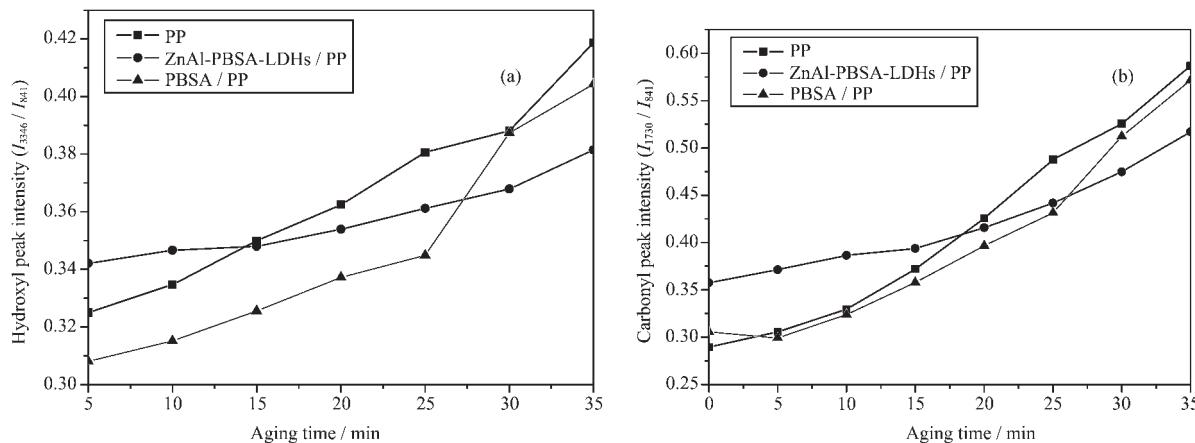


图 6 紫外光照射后 PP、PBSA/PP 及 ZnAl-PBSA-LDHs/PP 薄膜的 $I(\text{hydroxyl})/I(\text{C-H})$ (a) 和 $I(\text{carbonyl})/I(\text{C-H})$ (b) 比值变化

Fig.6 Ratios of $I(\text{hydroxyl})/I(\text{C-H})$ (a) and $I(\text{carbonyl})/I(\text{C-H})$ (b) of plain PP, PBSA/PP and ZnAl-PBSA-LDHs/PP films after different UV exposure time

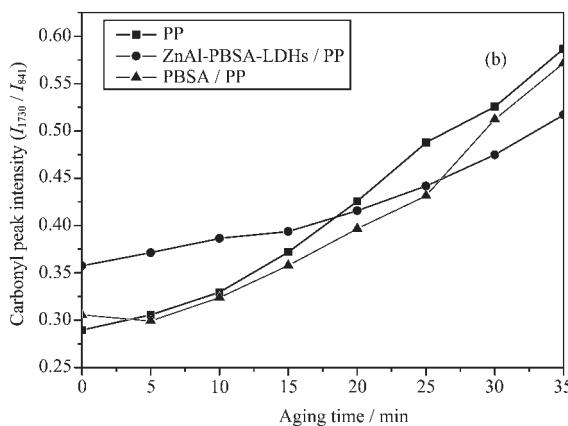
3 结 论

采用成核/晶化隔离法制备了 ZnAl-NO₃-LDHs 前体, 用离子交换法将 PBSA 阴离子插入到 ZnAl-NO₃-LDHs 前体层间, 制备得到了具有新型结构的 ZnAl-PBSA-LDHs。XRD 表征结果显示, ZnAl-PBSA-LDHs 的层间距由前体的 0.89 nm 增加到 2.16 nm。

FTIR 和 TG-DTA 表征结果表明, ZnAl-PBSA-LDHs 的主体与客体以及客体与客体之间存在着超分子相互作用。正是超分子相互作用的存在使得 ZnAl-PBSA-LDHs 的热稳定性较客体有所提高, ZnAl-PBSA-LDHs 的层间物种的完全氧化分解温度较客体的受热挥发温度提高了约 80 ℃。

UV-Vis 分析显示, ZnAl-PBSA-LDHs 在 280~350 nm 波段的紫外吸收率接近 87%, 较 ZnAl-NO₃-LDHs 前体和客体 PBSA 都有大幅度提高。将 ZnAl-PBSA-LDHs 以 1.0% 的质量比加入到聚丙烯(PP)中, 采用红外内标老化法的研究结果表明, ZnAl-PBSA-LDHs 与 PBSA 客体相比, 对 PP 耐紫外光老化作用明显增强。

其为基准求得羰基及羟基吸收峰强度与该峰强度的比值以显示纯 PP、PBSA/PP 及 ZnAl-PBSA-LDHs/PP 的耐紫外光稳定性的差异。从图 6 可以看出, ZnAl-PBSA-LDHs/PP 经紫光照射后, 在相同照射时间下 $I(\text{carbonyl})/I(\text{C-H})$ 和 $I(\text{hydroxyl})/I(\text{C-H})$ 比值的增加趋势较纯 PP 及 PBSA/PP 明显变缓, 从而说明 ZnAl-PBSA-LDHs 的加入可以增强 PP 抗紫外光降解的能力, 减缓 PP 老化。



参考文献:

- [1] Asano S. *Hyoumenkagaku*, **1994**, *15*:473~478
- [2] Masaki H. *Flav. Fragr. J.*, **1998**, *26*:65~73
- [3] Neades R, Cox L, Pelling J C. *Mol. Carcinog.*, **1998**, *23*:159~167
- [4] Ranby B, Rabek J F. *Photo-degradation Photo-oxidation and Photo-stabilization of Polymers*. New York: Wiley-interscience, **1975**.1~54
- [5] Constantino V R L, Pinnavaia T J. *Catal. Lett.*, **1994**, *23*:361~368
- [6] Sasaki S, Aisawa S, Hirahara H, et al. *J. Solid State Chem.*, **2006**, *179*:1129~1135
- [7] Mohamed A, Shu Y, Sato T. *J. Col. Interface Sci.*, **2006**, *293*:449~454
- [8] Sasaki S, Aisawa S, Hirahara H, et al. *J. Eur. Cer. Soc.*, **2006**, *26*:655~659
- [9] XING Ying(邢颖), LI Dian-Qing(李殿卿), REN Ling-Ling(任玲玲). *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **2003**, *61*:267~272
- [10] Feng Y J, Li D Q, Wang Y, et al. *Polym. Degrad. Stab.*, **2006**, *91*:789~794
- [11] He Q, Yin S, Sato T. *J. Phys. Chem. Solid.*, **2004**, *65*:395~402

- [12]DUAN Xue(段 雪), JIAO Qing-Ze(矫庆泽). *CN Patent, 00132145.5, 2000.*
- [13]Zhao Y, Li F, Zhang R, et al. *Chem. Mater., 2002, 14:*4286~4291
- [14]SU Yan-Lei(苏延磊), HOU Wan-Guo(侯万国), SUN De-Jun (孙德军), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chin. Univ.), 1999, 20*(7):1012~1016
- [15]Wang J, Wei M, He J, et al. *J. Solid State Chem., 2004, 177*: 366~371
- [16]Prevot V, Forano C, Besse J P. *Inorg. Chem., 1998, 37*:4293~4301
- [17]Mack J, Bolton J R. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 1999, 128*:1~13
- [18]Hawkins W L, Translated by LU Shi-Guang(吕世光). *Polymer Stabilization(聚合物的稳定化)*. Beijing: China Light Industry Press, 1981.267
- [19]Dong Z, Liu Z, Han B, et al. *J. Mater. Chem., 2002, 12*:3565~3569
- [20]Ramkumar D, Bhattacharya M, Vaidya U. *Eur. Polym. J., 1997, 33*:729~742
- [21]He P, Xiao Y, Zhang P, et al. *Polym. Degrad. Stab., 2005, 88*:473~479