

·研究简报·

聚环氧丙烷与氧的接触电荷转移复合物 及其暗氧化降解*

朱军民 曹维孝 冯新德**

(北京大学高分子科学与工程系 北京 100871)

关键词 聚环氧丙烷, 接触电荷转移复合物, 初始暗氧化, 暗氧化降解

聚醚已被广泛应用于聚合物及生物材料的制备和改性, 如聚乙二醇(PEG)已在生物、医学等许多领域获得应用^[1]. 但是聚醚容易被氧化, 并导致分子量降低, 因此影响由它制备的聚合物的性能^[2]. 人们对聚醚的光氧化及氧化降解已有许多报道^[3, 4], 然而缺少对聚醚与分子氧之间的相互作用以及聚醚的暗氧化的研究.

1953年, Evans^[5]首次报道了有机化合物与氧的氧合作用, 他观察到在无色的二甲基苯胺中通入 O_2 后体系逐渐变成浅黄色, 在胺的特征吸收的长波处出现新的紫外吸收峰, 通 N_2 赶尽 O_2 后体系重新变为无色, 并且新的吸收峰消失. 之后大量的研究工作表明^[6, 7], 几乎所有有机化合物, 包括烷烃、芳烃、醇、醚等都可以作为电子给体(D)在室温下与氧形成可逆的接触电荷转移复合物(Contact charge transfer complex, CCT 复合物), 称

之为 O_2 -CCT 复合物, 这时氧作为较弱的电子受体(A). 随后人们开始注意 O_2 -CCT 与有机化合物的氧化之间的关系^[8~10]. 前文^[11, 12]报道了我们对醚及聚苯乙烯与氧相互作用的研究, 提出了在没有光照及引发剂的条件下经由 O_2 -CCT 初始态的暗氧化机理. 本文测定了聚环氧丙烷(PPO)的 O_2 -CCT, 对它的暗氧化进行了研究, 提出了 PPO 的初始暗氧化反应机理及暗氧化降解历程.

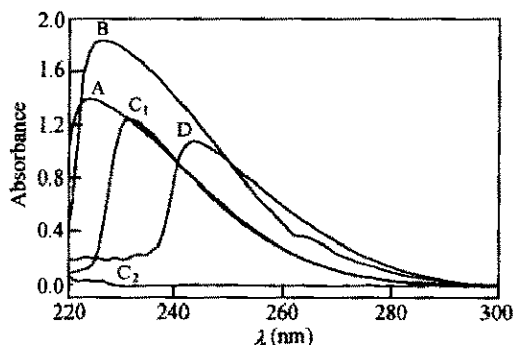


Fig. 1 O_2 -CCT absorption spectra of alkyl ethers

(A) n-Butyl ether(O_2 , 1min); (B) THF(O_2 , 1min); (C₁) 1-Isopropyl ether(O_2 , 1min); (C₂) Isopropyl ether(O_2 , 1min; then N_2 1min); (D) 1,4-Dioxane(O_2 , 1min)

1 聚环氧丙烷与 O_2 形成的 CCT 复合物

用比较法测定 O_2 -CCT 的紫外吸收光谱^[12]. 烷基醚在通 O_2 饱和后都能迅速形成明显的 O_2 -CCT 吸收峰(见图 1), 而当再通入 N_2 后, O_2 -CCT 吸收峰很快就完全消失(如图 1, 曲线 C₂); 若再通入 O_2 , 又将出现原来的 O_2 -CCT 吸收峰. 这表明醚与 O_2 的结合很

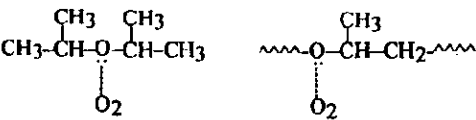
* 1998-04-03 收稿; 1998-05-11 修稿; 国家自然科学基金资助课题(基金号 29774001); ** 通讯联系人

弱,所形的 CCT 是可逆的. 异丙醚与 THF、正丁醚的 O₂-CCT 的最大吸收峰 λ_{max} 比较接近,因为它们都是单醚;二氧六环由于是双醚,受同环中另一氧原子的影响,其 O₂-CCT 的 λ_{max} 红移较大(表 1).

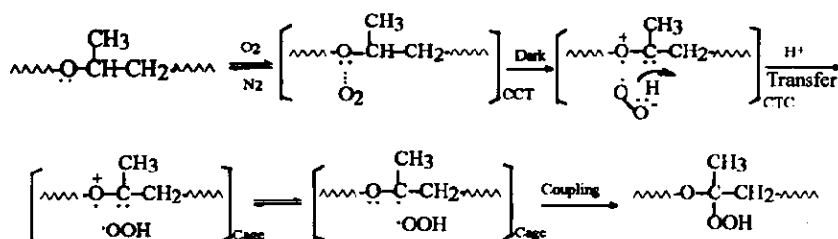
Table 1 The λ_{max} and absorbance of O₂-Ether CCT

Ether	<i>n</i> -Butyl ether	THF	Isopropyl ether	1,2-Dioxane	PPO
λ _{max} (nm)	224.1	227.1	231.3	243.5	226.4
Absorbance	1.394	1.831	1.244	1.082	1.007

PPO(按文献[13]合成,用 GPC 测定分子量, $M_n = 1930$, $M_w = 3600$, $d = 1.87$), 通入 O₂ 后,在紫外区也可观测到 O₂-CCT 吸收峰(图 2, 曲线 A), 其 λ_{max} 为 226.4nm, 与异丙醚-O₂ CCT 的 λ_{max} 相近(见表 1);若通 N₂ 将 O₂ 赶尽, O₂-CCT 吸收峰很快就消失(图 2, 曲线 B). 从而认为 PPO 与模型化合物异丙醚形成 O₂-CCT 的部位是相同的, 都是以醚氧键与 O₂ 形成可逆的 CCT 复合物, 可表示如下:



为包括两个阶段(Scheme 1):一是氧合反应, PPO 以醚氧键与 O_2 形成可逆的 CCT, 它是暗氧化反应的初始态;二是过氧化反应, PPO- O_2 CCT 因电荷转移而转化为电荷转移复合物 CTC, 继而与醚氧键相邻的次甲基发生质子转移而形成笼式自由基, 随后偶合形成过氧化氢物 ROOH, 即经由 CTC、 H^+ 转移、自由基偶合及 ROOH 的形成, 这是不可逆反应。



Scheme 1 The initial dark oxidation of PPO via O_2 -CCT

3 PPO 的暗氧化降解

在 PPO 的暗氧化过程中, 可观察到分子量明显变化(图 4). 从图 4 可知, 当暗氧化温度为 100°C 反应进行 24h, 分子量约降为原来的一半; 另外温度高, 降解速度快. 这是因为, PPO 经 O_2 -CCT 初始态形成的过氧化氢物只是暗氧化的初级产物, 很不稳定, 随着浓度增大及反应时间延长, 过氧化氢物将发生分解, 并导致分子量降低.

PPO 降解时, 其 IR 最显著变化是在 $1700\sim 1760\text{cm}^{-1}$ 之间出现 1725cm^{-1} 的羰基伸缩振动吸收峰, 并在 1742cm^{-1} 有一个肩峰(酯羰基的吸收峰)(图 5). 另外从差谱(两谱 C 和 A 相减之谱)可以看到在 1191cm^{-1} 及 1231cm^{-1} 出现了两个小峰, 前者为羰基的 $C-CO-C$ 伸缩振动吸收, 后者为酯基的 $C-O$ 伸缩振动吸收^[15]. 在 3500cm^{-1} 左右还可看到羟基吸收增强, 这是由于在暗氧化产生的过氧化氢物以及它分解时产生的醇类化合物所致.

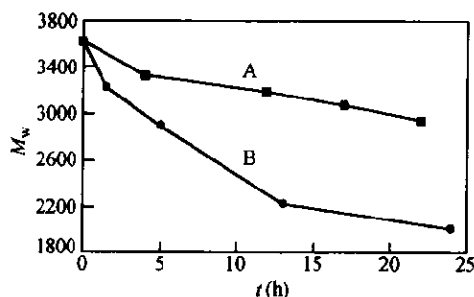


Fig. 4 The dark oxidative degradation of PPO
(A) at 90°C ; (B) at 100°C

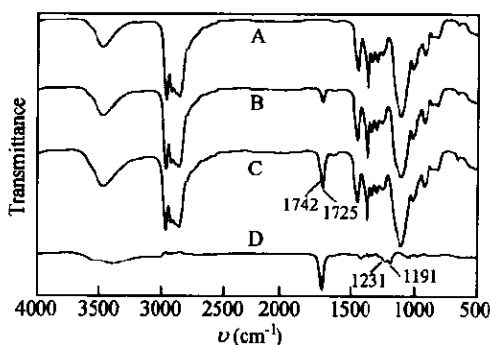
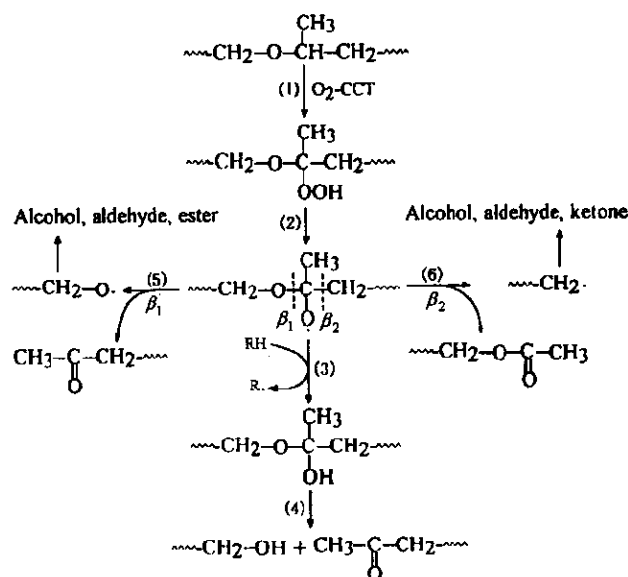


Fig. 5 IR spectra of poly(propylene oxide) after dark oxidation at 100°C
(A) 0h; (B) 5h; (C) 10h; (D) Spectrum difference of C and A

综合以上分析, 我们提出如下的 PPO 暗氧化降解历程(Scheme 2): PPO 首先经由 O_2 -CCT 初始态, 形成过氧化氢物初级产物(反应 1); 然后过氧化氢物分解产生烷氧自由



Scheme 2 The dark oxidative degradation of PPO

基(反应 2), 烷氧自由基再经由下述三条途径使聚合物降解: 烷氧自由基可夺取氢原子形成半缩醛(反应 3), 由于半缩醛不稳定, 它将分解成醇和酮(反应 4); 烷氧自由基发生 β_1 断裂(反应 5)或 β_2 断裂(反应 6), 分别形成酮和烷氧自由基及酯和烷基自由基, 这些自由基可继续分解形成酯、酮、醛、醇等化合物, 从而引起 PPO 的进一步降解。

REFERENCES

- Harris J H. Polym Prep, 1997, 34: 520~521
- Hahner U, Habicher W D, Schwetlick K. Polym Degrad Stabl, 1991, 34: 111~118
- Gauvin P, Lemaire J. Makromol Chem, 1987, 188: 971~986
- Glastrup J. Polym Degrad Stabl, 1996, 52: 2170~222
- Evans D F. J Chem Soc, 1953, 345~347
- Orgel L E, Mulliken R S. J Am Chem Soc, 1957, 79: 4839~4846
- Tsubomura H, Mulliken R S. J Am Chem Soc, 1960, 82: 5966~5974
- Sonntag C V, Neuwald K, Schuchmann H P, et al. J Chem Soc, Pekin II, 1975, 171~175
- Kojima M, Sakuragi H, Tokumaru K. Bull Chem Soc Jpn, 1989, 62: 3863~3868
- Frei H, Blatter F, Sun H. Chemtech, 1996, 26(6): 24~30
- Zhu J M, Cao W X, Feng X D. Chin Chem Lett, 1997, 8: 869~872
- Zhu Junmin(朱军民), Cao Weixiao(曹维孝), Feng Xinde(冯新德). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1998, (2): 252~255
- Polymer Division, Department of Chemistry, Peking University(北京大学化学系高分子教研室). Polymer Experiments and Symposium(高分子实验与专论). Beijing(北京): Peking University Press(北京大学出版社), 1990. 329~334
- Banerjee D K, Budke C C. Anal Chem, 1964, 36: 792~796
- Costa L, Caino G, Luda M P, et al. Polym Degrad Stabl, 1996, 53: 301~310

THE OXYGEN-CONTACT CHARGE TRANSFER COMPLEX OF POLY(PROPYLENE OXIDE) AND ITS DARK OXIDATIVE DEGRADATION

ZHU Junmin, CAO Weixiao, FENG Xinde

(*Department of Polymer Science and Engineering, Peking University, Beijing 100871*)

Abstract The contact charge transfer (CCT) complex can be formed between poly(propylene oxide) (PPO) as an electron donor and oxygen as an electron acceptor. A reversible CCT absorption appears at 226.4nm due to their very weak combination. The result shows that without initiator and in the dark, the oxidation of PPO goes through the initial state of O₂-CCT as same as the oxidation of its model compound isopropyl ether. It is proposed that the initial dark oxidation of PPO undergoes through O₂-CCT, CTC, H⁺ transfer, free radicals in cage, and the formation of hydroperoxide. The hydroperoxide is the primary product of dark oxidation and its subsequent decomposition results in the chain cleavage with decrease of the molecular weight of PPO.

Key words Poly(propylene oxide), Contact charge transfer(CCT) complex, Initial dark oxidation, Dark oxidative degradation