

高分子受阻胺光稳定剂存在下聚丁二烯的单线态氧氧化*

潘江庆

(中国科学院化学研究所, 北京)

摘 要

用粘度法、ESR、IR、GPC 等方法研究了三种商品高分子受阻胺存在下聚丁二烯的单线态氧氧化, 结果表明, 高分子受阻胺抑止聚丁二烯的单线态氧氧化, 其效率是 $944 > \text{PDS} > 770 > 622$ 。用 Monroe 方法^[17]测定了受阻胺对单线态氧的猝灭速率常数, $K_q^{^1\text{O}_2}$, 它们是 944 ($3.2 \times 10^6 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$), PDS ($8.2 \times 10^5 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$), 622, 770 为 $2 \times 10^5 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。ESR 研究表明, 在本实验条件下, 944 和 PDS 能够产生稳定的氮氧自由基 $\text{No}^\cdot$, 而 622 则不产生。用 GPC 研究还发现, 在本实验条件下, PDS 具有对聚丁二烯的接枝——交联效应, 提出了这种接枝交联效应的机理。

关键词: 单线态氧氧化, 受阻胺, 聚丁二烯, 高分子受阻胺光稳定剂, 吡啶光稳定剂。

单线态氧 ($^1\text{O}_2$) 是高能态的活性氧, 它和许多有机化合物有特殊的反应能力^[1,2,3]。 $^1\text{O}_2$ 可以通过微波放电, 化学反应和激发态分子对氧分子的能量传递而产生^[1,2,3], 众所周知, 不饱和的高聚物易为 $^1\text{O}_2$ 氧化, 其氧化机理主要包括伴随高分子氢过氧化物的形成而使双键位移而实现的^[4-8]。已知道, 在溶液中, 象亚甲基蓝, 玫瑰红, 曙红, 若丹明等有机染料的激发态分子对氧分子的传能可以产生 $^1\text{O}_2$, 从而使高分子被 $^1\text{O}_2$ 氧化^[1-8]。受阻胺光稳定剂是当今高分子光氧化降解中最有效的抑止剂^[11,12], 而某些受阻胺还是有效的 $^1\text{O}_2$ 猝灭剂^[9-13], 故用受阻胺抑止高分子的 $^1\text{O}_2$ 光氧化的研究, 无论是实际应用还是理论研究都是非常重要的。文献已有小分子量受阻胺光稳定剂抑止聚丁二烯 $^1\text{O}_2$ 氧化的报道^[8], 本文主要是研究高分子受阻胺存在下聚丁二烯的 $^1\text{O}_2$ 氧化。

实 验

1. 材料与试剂

1,4-聚丁二烯为北京胜利化工厂产品, 分子量约 11 万, 含凝胶 0.6%。红萤烯为 Aldrich 化学有限公司产品, 试剂级; 若丹明-B, 苯, 甲醇, 氯仿均为北京化工厂产品, AR。所用的受阻胺为:

* 国家自然科学基金资助项目, 1988 年 1 月 16 日收到。

PDS(化学所); Chimassorb-944 (Chimosa 公司); Tinuvin-770 (Ciba-geigy 公司); Tinuvin-622 (Ciba-geigy 公司).

2. 溶液敏化光氧化

苯-甲醇 (9:1, V/V) 混合物为溶剂, 加入聚丁二烯 (PB) $1.9 \times 10^{-2}M$, 若丹明-B(Rh) $0.63 \times 10^{-3}M$, 受阻胺光稳定剂 $2-6 \times 10^{-3}M$, 用文献相同的方法^[14]进行光照, 光照后用 Rabek 粘度计监测溶液的粘度变化^[15], 所用的光源为 1000w 的钨灯, 样品与灯距离为 28cm, 光源强度为 $1mw/cm^2$, 反应温度 $30^\circ C$.

3. 紫外光谱测定

在 Unicam-1750 紫外光谱仪上进行, 测定 546 nm 峰变化, 以表征若丹明-B 的变化.

4. ESR 测定

用天津矿山机器厂顺磁共振仪测定, $22^\circ C$, 同文献^[14].

5. $^1O_2$ 猝灭速率常数 $K_q^{^1O_2}$ 测定

用 Monroe 方法^[16,17]测定, 氯仿为溶剂, 1000w 钨灯为光源, 灯与测定槽距离为 42cm, 能量为 $0.5mw/cm^2$, 光照三分钟后测定 446nm 峰的变化表征红萤烯浓度的变化, 反应温度为 $20^\circ C$, 测定槽为 1cm 的石英池.

6. 凝胶色谱测定

用日本 LC-10 型液体色谱仪进行测定, 四氢呋喃为流动相和溶剂, 所用色谱柱为 A-80 型充填聚苯乙烯凝胶 GPC 柱, 柱长 $\times$ 内径为 500mm $\times$ 8mm, 四氢呋喃流量为 1.5 ml/分.

结果与讨论

染料存在下聚丁二烯溶液的 $^1O_2$ 氧化已有报道^[8,14], 其中, 若丹明是最好的敏化剂,

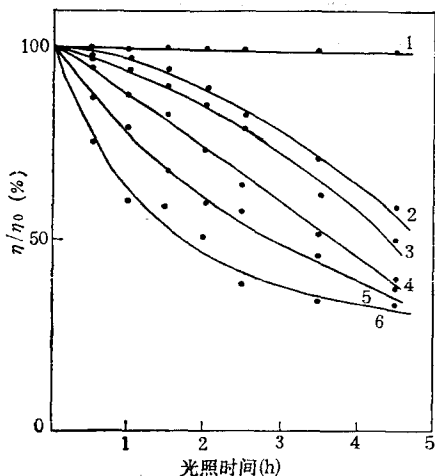


图1 受阻胺对 PB $^1O_2$ 氧化的抑止作用
[HA] = $2 \times 10^{-3}M$

1. 纯 PB, 2. PB-Rh-944, 3. PB-Rh-PDS
4. PB-Rh-770, 5. PB-Rh-622, 6. PB-Rh.

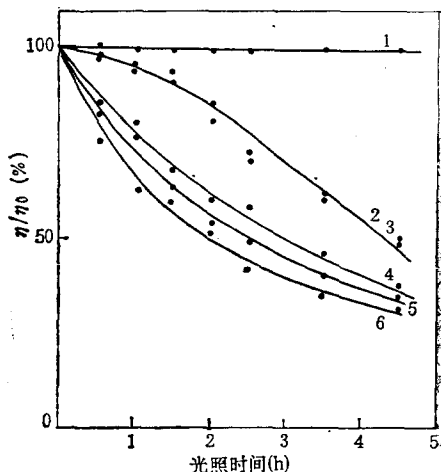


图2 受阻胺对 PB $^1O_2$ 氧化的抑止作用
[HA] = $2 \times 10^{-3}N$

1. 纯 PB, 2, 3. PB-Rh-944(PDS)
4. PB-Rh-622, 5. PB-Rh-770, 6. PB-Rh.

因为它能产生更多的 $^1\text{O}_2$ 而无副反应^[7,8]。用可见光光照后聚丁二烯溶液粘度变化如图 1—5 所示。图 1 表明,若丹明存在下,聚丁二烯溶液的粘度迅速下降,当无若丹明时,聚丁二烯溶液粘度不变。当受阻胺光稳定剂存在时,若丹明敏化氧化的 PB 粘度下降受到一定程度的抑止,显然,在等克分子浓度的受阻胺添加量条件下,它们对若丹明产生的 $^1\text{O}_2$ 氧化抑止效率是: $944 > \text{PDS} > 770 > 622$ 。

图 2 是等吡啶功能基浓度下,受阻胺对 PB^1O_2 氧化抑止作用,显然,按等吡啶功能基时,其抑止效率为: $944 \approx \text{PDS} > 770 \approx 622$ 。

由于 944 一个链节中含有二个吡啶功能基,而 PDS 仅有一个,故按等克分子浓度时,

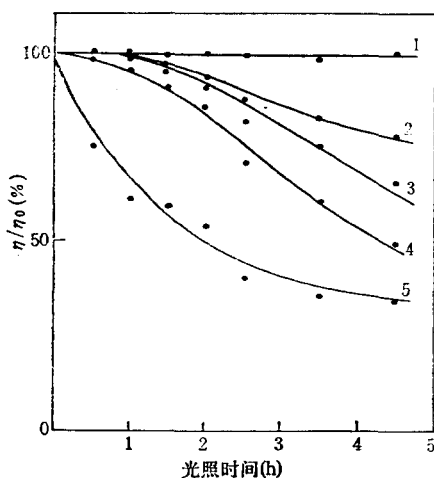


图 3 不同的 PDS 浓度对 PB^1O_2 氧化的抑止作用。

1. PB, 2. PB-Rh-PDS $6 \times 10^{-3}\text{N}$, 3. PB-Rh-PDS $4 \times 10^{-3}\text{N}$, 4. PB-Rh-PDS $2 \times 10^{-3}\text{N}$, 5. PB-Rh.

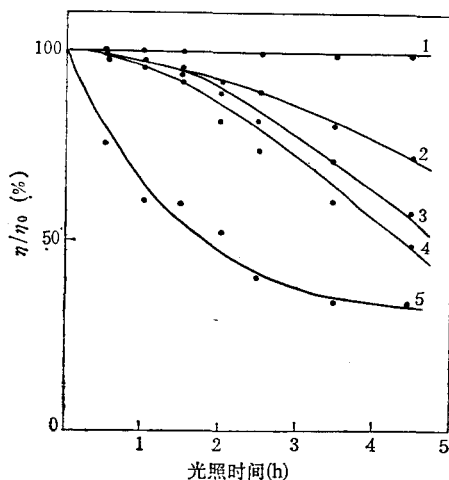


图 4 不同的 944 浓度对 PB^1O_2 氧化的抑止作用

1. PB, 2. PB-Rh-944 $6 \times 10^{-3}\text{N}$, 3. PB-Rh-944 $4 \times 10^{-3}\text{N}$, 4. PB-Rh-944 $2 \times 10^{-3}\text{N}$, 5. PB-Rh.

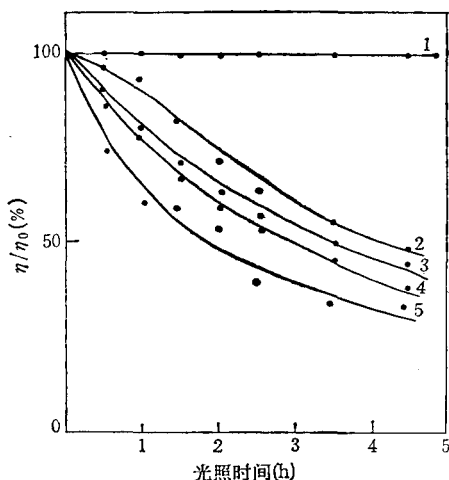


图 5 不同的 622 浓度对 PB^1O_2 氧化的抑止作用

1. PB, 2. PB-Rh-622 $6 \times 10^{-3}\text{N}$, 3. PB-Rh-622 $4 \times 10^{-3}\text{N}$, 4. PB-Rh-622 $2 \times 10^{-3}\text{N}$, 5. PB-Rh.

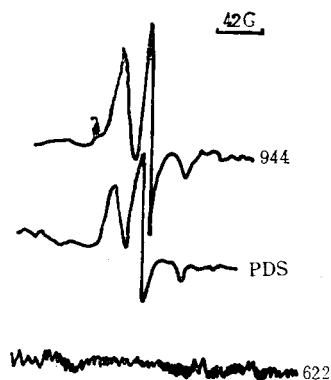


图 6 溶液敏化光氧化中所产生的 ESR 信号 (Rh-HA-PB-苯-甲醇, 钨灯, 5 小时光照后)

944抑止作用优于 PDS, 而按等哌啶功能基时, 944 和 PDS 具有相同的对 PB 单线态氧氧化的抑止作用。文献也有关于双哌啶功能基的受阻胺优于单功能基的报道^[8]。

图3—5为不同浓度的高分子受阻胺对 PB^1O_2 氧化的抑止作用, 从图可知, 随高分子受阻胺浓度增加, 其抑止作用增加, 但 622 较差。

图 6 是若丹明-受阻胺-聚丁二烯体系在溶液中光氧化所产生的 ESR 信号, 显然 944、PDS 能产生稳定的氮氧自由基信号, 而 622 则不能^[18,19]。有趣的是, 在室内光线线下放置三个月后, 原来无稳定自由基信号的 PDS(944)-PB- 若丹明体系, 却产生了很强的稳定自由基信号(见图 7), 这结果表明, 在固态中, 室内光线照射能使若丹明激发成受激态。这种受激态分子对空气中氧分子的能量传递所产生的 $^1O_2$ 可使 PDS 和 944 氧化成相应的稳定氮氧自由基 $>NO\cdot$ 。

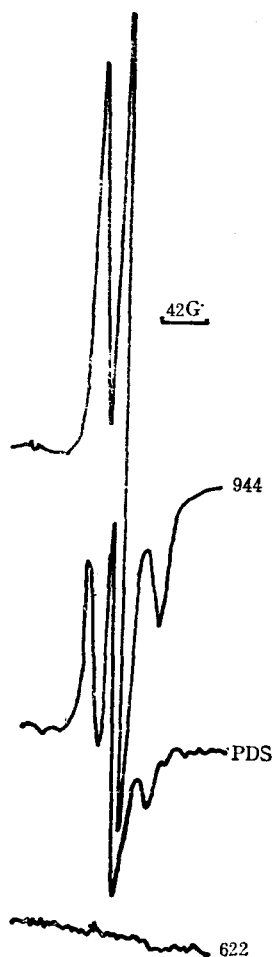


图 7 固态中若丹明-HALS-PB 体系所产生的 ESR 信号
(室内可见光三个月后)

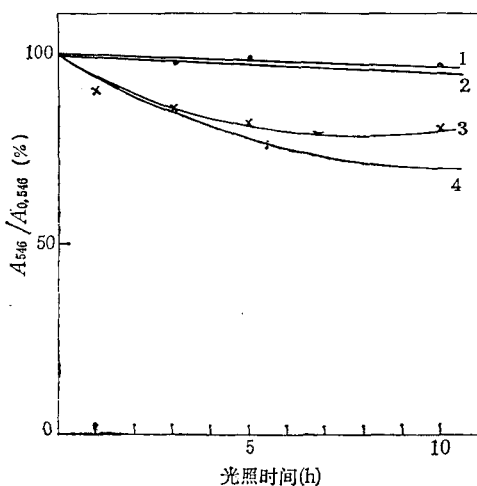
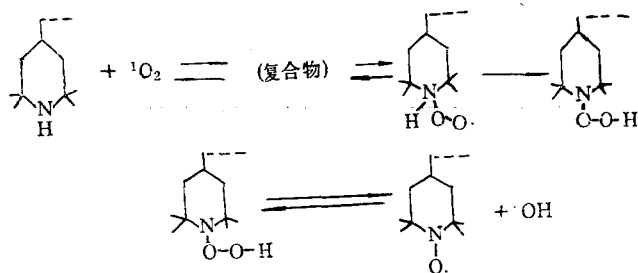


图 8 若丹明-B 随光照时间的消耗

1. PDS-Rh, 2. 944-Rh, 3. 622-Rh, 4. 若丹明 (Rh) $[HA] 6 \times 10^{-3} N$.

文献已报道^[8], 小分子量的受阻胺对 $^1\text{O}_2$ 的猝灭主要是化学猝灭, 它包括 $^1\text{O}_2$ 和受阻胺的复合和氧化过程:



因此, 高分子受阻胺对 $^1\text{O}_2$ 的猝灭及相应的 $\text{>No}\cdot$ 形成, 也应是通过上述反应进行的。很显然, 受阻胺和 $^1\text{O}_2$ 的复合和后来所产生的 $\text{>No}\cdot$ 自由基过程会使 $^1\text{O}_2$ 减活和消耗, 从而可保护 PB 不被 $^1\text{O}_2$ 氧化降解。622 由于其严重的空间位阻效应^[9,16], 从而阻止了 $^1\text{O}_2$ 和 622 中氮原子的“复合”, 因而不能为 $^1\text{O}_2$ 氧化, 因而就没有相应的 $\text{>No}\cdot$ 自由基产生, 因此, 622 对 $^1\text{O}_2$ 氧化的抑止作用较差。

图 8 是受阻胺存在下, 若丹明溶液 546nm 吸收随光照时间的变化, 显然, PDS, 944 能有效地抑止若丹明的褪色, 而 622 较差。虽然对若丹明的褪色机理还不完全清楚, 但是, 像红萤烯那样的自敏 $^1\text{O}_2$ 氧化褪色可能是最主要的原因^[16,17]。PDS, 944 对若丹明的这种褪色有较好的抑止作用、无疑、揭示出: PDS 和 944 能有效地使 $^1\text{O}_2$ 减活, 这 and 前述的结果一致。

对受阻胺使 $^1\text{O}_2$ 减活最明了的表示是它对 $^1\text{O}_2$ 的猝灭速率常数 $K_q^{^1\text{O}_2}$, 我们用文献相似方法^[17]测定了商品受阻胺对 $^1\text{O}_2$ 猝灭速率常数 $K_q^{^1\text{O}_2}$, 它们是:

944 ($3.2 \times 10^6 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$), PDS ($8.2 \times 10^5 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$), $622 \leq 2 \times 10^5 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $770 \leq 2 \times 10^5 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 很显然, 受阻胺对 $^1\text{O}_2$ 猝灭的效率是:

$$944 > \text{PDS} > 622$$

表 1 PDS 和 944 对红萤烯敏化氧化褪色的抑止作用

	A_{446} (光照前)	A_{446} (3 分钟光照后)	红萤烯保留率
944 10^{-2}N 红萤烯 10^{-4}M	1.66	0.55	34%
PDS 10^{-2}N 红萤烯 10^{-4}M	1.62	0.56	34.6%

这和图 1 的结果一致。因为本方法^[17]仅能测出大于 $2 \times 10^5 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 的 $K_q^{^1\text{O}_2}$ 值, 故难于区别 770 和 622 速率常数的大小。

当用等哌啉功能基浓度时, 944 和 PDS 对红萤烯的自敏氧化褪色的抑止作用相近。

如表 1 所示:

从表 1 可知,当等哌啶功能基浓度时,944 和 PDS 对 $^1\text{O}_2$ 氧化的抑止作用具有相同的能力,这和图 2 结果一致。

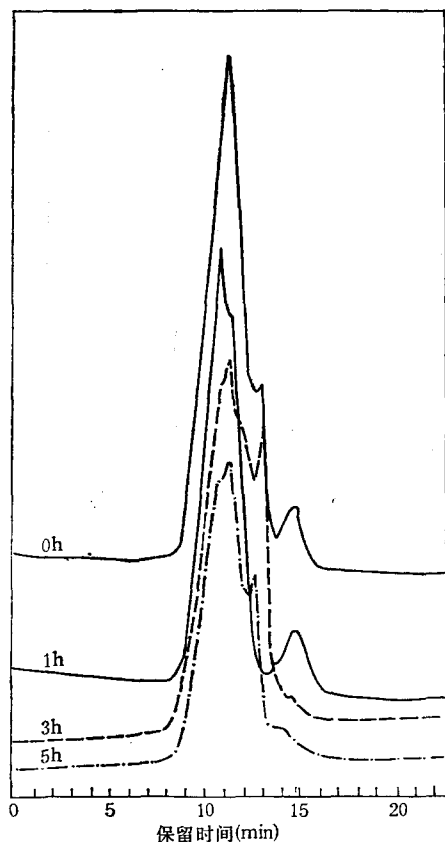
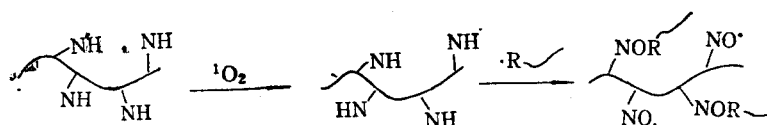


图 9 PDS 存在下 PB $^1\text{O}_2$ 氧化的 GPC 图

图 9 为 PDS-PB- 若丹明体系光照后 PB 分子量分布的变化,从图可知,本体系光照后,除平均分子量变小外,在分子量分布上出现一个分子量比原始 PB (保留时间为 11.2 分)更大的肩膀峰(保留时间为 10.7, 11.2 分),用单分散的聚苯乙烯标样校正后得知其最大的分子量已由光照前的 11 万变为 20 万,这种分子量由于光氧化而增大的现象.我们认为它是和多哌啶功能基的 PDS (一个 PDS 分子中大约有 20 个哌啶基)对高分子的接枝交联效应有关^[18,19]。

由于 PB 在 $^1\text{O}_2$ 氧化中可产生 PB 过氧化物,它通过热或光分解可进一步产生 PB 的烷基自由基^[6];本实验表明,若丹明可使 PDS 氧化成 PDSNo $^{\cdot}$ 自由基,因而, PDSNo $^{\cdot}$ 可以和聚丁二烯的烷基自由基 ($\cdot\text{R}$) 进行接枝反应,当一个 PDS 分子和二个以上的聚丁二烯烷基自由基进行接枝时,则成了交联反应,从而使聚丁二烯分子量增加:



622 因为不产生稳定氮氧自由基,故在本实验条件下无接枝交联效应。944 由于分子量较小,一个分子中约有4—6个哌啶基,故接枝交联效应不如 PDS 那样明显。

参 考 文 献

- [1] Ranby, B., Rabek, J. F., "Photodegradation, Photo-oxidation and Photostabilization, John Wiley and Sons, 1975.
- [2] *ibid.*, "Singlet Oxygen" *ibid.*, 1978.
- [3] Rabek, J. F., Ranby, B., *J. Polym. Sci. Chem.*, 1976, 14, 1463.
- [4] *ibid.*, Photochem. Photobiol., 1978, 28, 557.
- [5] *ibid.*, *ibid.*, 1979, 30, 133.
- [6] Ng, H. C., Guillet, J. E., *ibid.*, 1978, 28, 571.
- [7] Rabek, J. F., Ranby, B., Arct, J., Liu, R., *J. Photochem.*, 1984, 25, 519.
- [8] Yang, Y. Y., Lucki, J., Rabek, J. F., Ranby, B., *Polym. Photochem.*, 1983, 3, 97.
- [9] Ballardini, R., Beggiato, G., Bortolus, P., Faucitano, A., Buttafava, A., Gratani, F., *Polym Degrad. Sub.*, 1984, 7, 41.
- [10] Bellus, D., Ling, H., Waytt, J. F., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1972, 1199.
- [11] Gugumus, F., "Develop. Polym Stab. (I) 261 Appl. Sci Pub", 1979, London.
- [12] Allen, N. S., Rabek, J. F., "New Trends in the Photochemistry of Polymers", *Appl. Sci. Pub.*, 1985, London.
- [13] Bellus, D., *Advan. Photochem.*, 1979, 11, 140.
- [14] 潘江庆,张灿,马振民,感光科学与光化学,1985,4,24.
- [15] Rabek, J. F., Ranby, B., *J. Polym. Sci. Chem.*, 1974, 12, 273.
- [16] Carlsson, D. J., Suprunchuck, F., Wiles, D. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, 94, 8960.
- [17] Monroe, B. M., *J. Phy. Chem.*, 1977, 81, 1861.
- [18] 潘江庆,张灿,侯贵,马振民,高分子通讯,1985,(3),173.
- [19] 潘江庆,张灿,马振民,高分子通讯,1984,(6),458.

SINGLET OXYGEN OXIDATION OF *cis*-1,4-POLYBUTADIENE IN PRESENCE OF POLYMERIC HINDERED AMINE LIGHT STABILIZER

PAN Jiangqing

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing*)

ABSTRACT

The singlet oxygen ($^1\text{O}_2$) oxidation of polybutadiene (PB) in presence of polymeric hindered amine light stabilizer (HALS) was studied by determination of viscosity, ESR., IR., GPC.. The results show that polymeric HALS can inhibit $^1\text{O}_2$ oxidation of PB and the effectiveness is $944 > \text{PDS} > 770 > 622$. The quenching rate constants of $^1\text{O}_2$ by HALS were determined by Monroe's method⁽¹⁷⁾ They are:

$$944(3.2 \times 10^6), \text{PDS}(8.2 \times 10^5), 622 \text{ and } 770 \leq 2 \times 10^5 \text{M}^{-1}\text{S}^{-1}.$$

The determination of ESR. shows that 944 and PDS can produce stable nitroxy free radical in this experimental condition and 622 does not. This is associated with the steric effect of 622. The determination of GPC also shows that PDS possesses an effect of grafting—crosslinking to PB in this experimental condition. The mechanism of grafting—crosslinking has been proposed.

Key words Singlet oxygen oxidation, Hindered amine, *Cis*-1, 4-polybutadiene, Piperidine light stabilizer, Polymeric hindered amine light stabilizer (HALS)