

# 1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶醇光稳定作用的研究\*

胡兴洲 顾立莹 马振民 崔孟元  
(中国科学院化学研究所)

## 摘 要

本文研究了1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶醇在异辛烷溶液中的光稳定作用。实验结果表明: 五甲基哌啶醇具有和四甲基哌啶醇基本相同, 而比四甲基哌啶醇氮氧自由基略优的光稳定效率; 五甲基哌啶醇和四甲基哌啶醇一样, 在光稳定作用过程中产生氮氧自由基, 并且氮氧自由基浓度变化经历了一个最大值, 但其积累的速度及达到的浓度极大值均比四甲基哌啶醇的场合为低。实验还发现, 五甲基哌啶醇在光稳定过程中产生一个稳定中间产物——N-氧化-1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶醇。据此, 提出了五甲基哌啶醇首先转化为N-氧化物, 进而转化为氮氧自由基的两步作用机理。

受阻胺是高分子材料的一类新型高效光稳定剂, 其稳定作用机理的问题已引起人们强烈的兴趣和广泛的探讨。Шляпнтох<sup>[1]</sup>, Carlsson<sup>[2]</sup>等研究了受阻胺光稳定作用过程中稳定氮氧自由基的产生和积累, 提出了受阻胺是通过氮氧自由基起光稳定作用的假设。由于受阻胺在高分子材料光氧化过程中产生的氮氧自由基浓度很低, 因此为了解释它的高效作用, 一些作者又分别提出了氮氧自由基的再生<sup>[3, 4]</sup>及其在引发光氧化的氢过氧化物周围富集(通过缩合作用)<sup>[5]</sup>的假设。Scott<sup>[6]</sup>, Allen<sup>[7]</sup>等根据受阻胺和其他稳定剂, 特别是氢过氧化物分解剂具有反协同效应等事实, 提出受阻胺能分解氢过氧化物的假设。对于受阻胺猝灭激发态羰基化合物和单线态氧的能力及其在光稳定作用中的可能贡献问题, 也有一些作者进行了研究<sup>[8, 9]</sup>。由于受阻胺光稳定作用机理相当复杂, 其中很可能包含几种效应的同时作用, 因此有必要对各种可能的机理进一步开展研究, 以弄清它们的相互关系和相对贡献。

值得指出的是, 上述研究几乎都是以2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇或含四甲基哌啶基团的其他化合物为对象进行的。对于另一类受阻胺化合物, 即含1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶基团的化合物则研究很少。文献上仅报道过五甲基哌啶类化合物猝灭作用的研究<sup>[6, 10, 11, 12]</sup>, 这些研究结果表明, 五甲基哌啶类化合物的猝灭作用比相应的四甲基哌啶类化合物强, 它对单线态氧的猝灭作用主要不是物理猝灭, 而是化学反应, 它可被<sup>1</sup>O<sub>2</sub>氧化为氮氧自由基

\* 本文曾在1980年全国光化学学术会议上宣读。1981年1月15日收到。

或发生脱甲基反应。本工作研究了 1,2,2,6,6-五甲基哌啶醇在异辛烷溶液中的光稳定作用,并比较了它和四甲基哌啶醇在光稳定作用机理上的异同。

## 实 验

### 1. 样品液制备

在异辛烷中分别加入 1,2,2,6,6-五甲基哌啶醇(简称PMP), 2,2,6,6-四甲基哌啶醇(TMP)及 2,2,6,6-四甲基哌啶醇氮氧自由基(TMPO·), 浓度均为  $1 \times 10^{-3} M/l$ 。为了模拟聚丙烯的某些特性,在上述溶液中加入十六烯-1及叔丁基过氧化物,使其浓度分别为  $3 \times 10^{-2} M/l$  及  $1 \times 10^{-3} M/l$ 。所用的异辛烷为分析纯试剂(杭州炼油厂出品),十六烯-1为化学纯试剂(北京化工厂),叔丁基过氧化物为实验试剂(上海试剂总厂),均未经进一步纯化。五甲基哌啶醇系太原化工研究所提供的产品,再经昇华提纯,纯化后样品熔点为  $70-72^{\circ}C$ 。四甲基哌啶醇系北京化工三厂出品,经重结晶提纯,其熔点为  $128-131^{\circ}C$ 。四甲基哌啶醇氮氧自由基是用 TMP 和  $H_2O_2$  及钨酸钠反应合成的<sup>[15]</sup>,粗产品经重结晶提纯,其熔点为  $71.6-72.1^{\circ}C$ 。

### 2. 光氧化实验

为了比较 PMP, TMP 及 TMPO· 的光稳定作用,将分别添加 PMP, TMP 及 TMPO· 的三种样品液进行光氧化反应,并用不加任何稳定剂的样品液进行对照。光氧化实验在光老化箱(重庆实验机械厂出品,经过改装)中进行。光源为二支 1000 瓦高压汞灯,用硬质玻璃罩滤去波长小于  $2900 \text{ \AA}$  的光。样品池是两面为平面石英片的扁池,光可垂直射入池中。样品池的空间每隔一定时间充入纯氧,以保证氧气的充分供给。样品室温度为  $45 \pm 2^{\circ}C$ 。

### 3. 光氧化过程的监测

光氧化产物羰基化合物和氢过氧化物(ROOH)用红外光谱法进行监测,所用仪器为 Perkin-Elmer-180 型。每次测试取一定量的样品液放入 NaCl 液槽,测完后样品液不再倒回样品池。光氧化过程中产生的氮氧自由基用顺磁共振法进行监测,所用仪器为天津矿山实验仪器厂出品。含 PMP 的样品液在光氧化过程中产生了沉淀,为了鉴定该沉淀物,用了红外光谱法和 X-光电子能谱法,并参考文献[15]的方法,合成了 N-氧化-1,2,2,6,6-五甲基哌啶醇与之对照。

## 结果和讨论

含 PMP, TMP, TMPO· 以及不含稳定剂的样品液在光氧化过程中羰基 ( $1710\text{cm}^{-1}$ ) 和氢过氧化物 ( $3620\text{cm}^{-1}$ ) 红外吸收的变化示于图1。由图可见, TMP, PMP 及 TMPO· 的光稳定效率相差不大,其中 TMP 及 PMP 比 TMPO· 略优,而 PMP 和 TMP 基本相同。

含 TMP 及 PMP 的样品液在光氧化过程中产生了电子顺磁共振信号,该信号和含 TMPO· 的样品液的 ESR 信号完全一致(图2),说明在含 TMP 及 PMP 的样品液中产生了四甲基哌啶醇氮氧自由基 TMPO·。

含 TMPO·, TMP 及 PMP 的样品液在光氧化过程中氮氧自由基浓度的变化示于

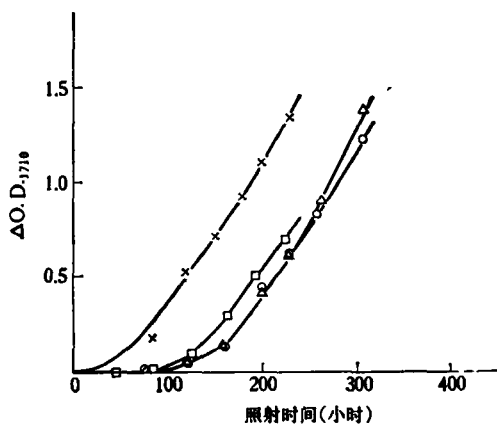


图 1-A 含 PMP(○), TMP(△), TMPO·(□) 以及不含稳定剂(×)的异辛烷溶液光氧化过程中羰基红外吸收的变化

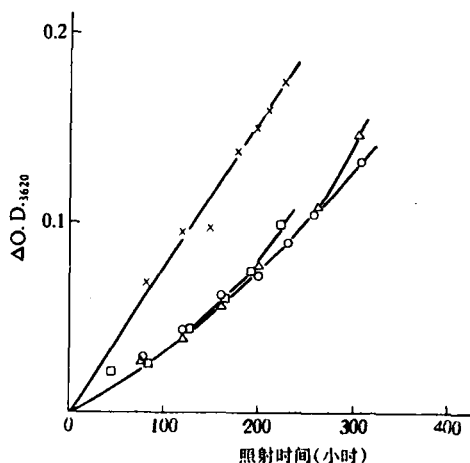


图 1-B 含 PMP(○), TMP(△), TMPO·(□) 以及不含稳定剂(×)的异辛烷溶液光氧化过程中氢过氧化物红外吸收的变化

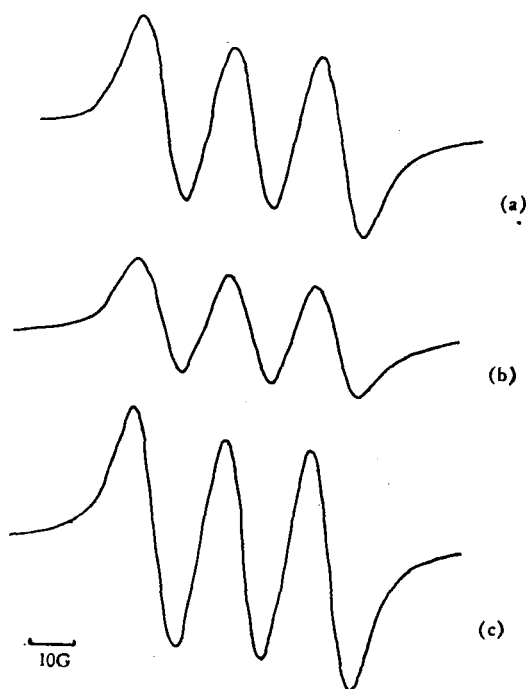


图 2 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇氮氧自由基的顺磁共振信号 (a) 在 TMP 样品液中; (b) 在 PMP 样品液中; (c) 在 TMPO· 样品液中。

图 3(图 1 与图 3 取自两次不同的实验, 两次实验光强有一些差别)。由图可见, 在含 TMPO· 的样品液中, 氮氧自由基的浓度逐渐下降, 而含 TMP 的样品液中氮氧自由基的变化经过了一个最大值。这个结果和文献上关于 TMP 及 TMPO· 存在下聚丙烯 (PP) 膜光氧化过程中氮氧自由基浓度变化的规律<sup>[1,2]</sup>在定性上是一致的。所不同的是, 在含 TMPO· 的异辛烷溶液中, TMPO· 浓度的下降比在 PP 膜中慢得多, 而在含 TMP 的异辛烷溶液中,

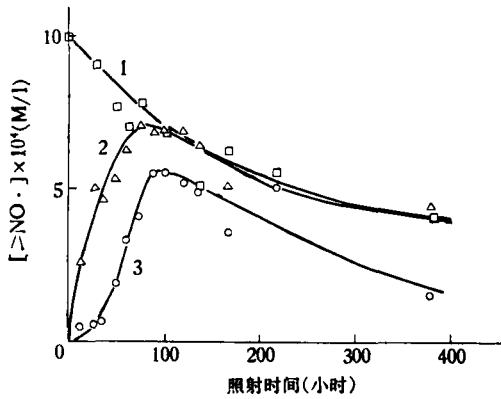
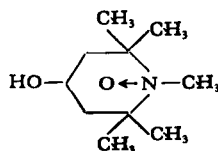


图 3 含 TMPO·, TMP 及 PMP 的异辛烷溶液光氧化过程中氮氧基浓度的变化 曲线 1-TMPO·, 曲线 2-TMP, 曲线 3-PMP.

生成的氮氧自由基的浓度比在 PP 膜中大得多,最高可达初始 TMP 浓度的 70% 左右,同时在整个氧化诱导期内,其氮氧自由基浓度都比在 PP 膜中的为高。出现上述溶液和膜的差别的原因很可能是,在 PP 膜の場合,小分子受阻胺(包括 TMPO·)较容易从膜中逸出,致使氮氧自由基浓度很低。Carlsson<sup>[14]</sup>曾指出,氮氧自由基和活泼烷基 R·的反应速度很慢。本实验中氮氧自由基浓度下降缓慢及其在氧化诱导期内保持较高值的现象与他的结论是一致的。

从图 3 还可看出,和含 TMP 的样品液相类似,含 PMP 的样品液在光氧化过程中氮氧自由基浓度的变化也经历了一个最大值。然而它的变化曲线(曲线 3)和 TMP(曲线 2)有明显的不同,这就是: 在开始阶段, PMP 样品液中氮氧自由基浓度增加的速度比 TMP 样品液慢得多,而且其氮氧自由基浓度达到的最大值也要小一些(约为 PMP 初始浓度的 55%)。实验中还发现, PMP 样品液经短时间照射(约 2 小时)后,即开始析出沉淀,以后沉淀逐渐增多(在约 60 小时之内),但随光氧化过程的继续,这些沉淀后来又逐渐减少。在含 TMP 的样品液中,未观察到同样现象。以上两个事实反映出 PMP 和 TMP 的光稳定作用机理有明显的差别。

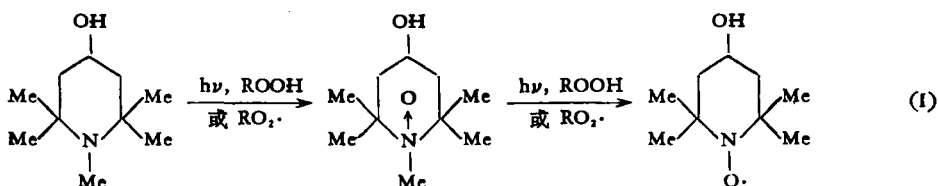
我们对 PMP 样品液中析出的沉淀进行了红外光谱和 X-光电子能谱的研究。在沉淀的红外吸收谱上,在  $966\text{ cm}^{-1}$  出现了一个新峰(与 PMP 相比)。沉淀的 XPS 谱的  $\text{N}_{1s}$  峰在  $402.2\text{ eV}$  处,而 PMP 的  $\text{N}_{1s}$  峰位于  $399.7\text{ eV}$ ,即沉淀物与 PMP 所含 N 原子的  $1s$  电子的结合能相差约  $2.5\text{ eV}$ 。我们合成了 N-氧化-1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶醇,测定其红外吸收光谱和 N 的 X-电子能谱,并与 PMP 样品液中析出的沉淀的相应谱图进行了比较。结果表明,沉淀物中包含了 N-氧化-1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶醇 (PMPO):



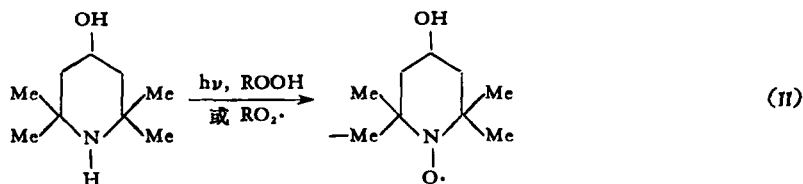
后者显然是 PMP 氧化的中间产物(沉淀中还含有 PMP 及 PMPO 的羧酸盐)。关于上

述中间产物的鉴定,已另行报道<sup>[16]</sup>,此处不再赘述。

由胺类的化学反应可知<sup>[17]</sup>,叔胺容易被氧化为相应的 N-氧化物(N-Oxide of amines)。事实上,我们就是在室温下用 30%  $H_2O_2$  氧化 PMP 而合成 PMPO 的。在这样的氧化条件下,只得到了 PMP 的 N-氧化物,而没有生成 2,2,6,6-四甲基哌啶醇氮氧自由基。这表明,要在更强烈的条件下, PMP 才能氧化成为  $TMPO\cdot$ 。文献 [12] 曾指出,单线态氧可将 PMP 氧化成为氮氧自由基。在我们的实验中,含 PMP 的样品液在光氧化下既有 PMP 的 N-氧化物 (PMPO),也有氮氧自由基 ( $TMPO\cdot$ ) 生成。我们尚无法判断,在我们的实验条件下, PMP 能否直接氧化成氮氧自由基。但从沉淀很早就生成,后来又逐渐消失;氮氧自由基开始生成较慢,并且达到最大浓度的时间是在沉淀量达到最大值之后以及 PMPO 可以转化为  $TMPO\cdot$  (含 PMPO 的 PP 膜光照下可产生  $TMPO\cdot$ <sup>[18]</sup>) 等事实,可以设想, PMP 可能首先被氧化为它的 N-氧化物,而后再转化为氮氧自由基。下面的反应式可表示 PMP 在光氧化过程中的变化:



而对于 TMP, 它可直接被氧化为氮氧自由基而不经任何稳定的中间产物<sup>[1,2]</sup>:



式 (I) 和 (II) 体现了 PMP 和 TMP 光稳定作用机理的差别,据此可以解释图 3 所示的 PMP 和 TMP 在光稳定过程中氮氧自由基积累的不同规律。在光氧化过程初期,由于 TMP 是按 (II) 式直接转化为氮氧自由基,而 PMP 则按 (I) 式首先转化为 N-氧化物,后者又以沉淀的形式析出,它进一步转化才生成氮氧自由基,因此表现出在 TMP 的场合,氮氧自由基积累的速度较快。同时由于在含 PMP 的样品液中氮氧自由基浓度达到最大值时,仍有相当量沉淀存在,因此这个最大值较 TMP 场合为小。

用式 (I) 和 (II) 也能解释关于光稳定作用能力的实验结果。从式 (I) 和 (II) 可见, PMP 和 TMP 的光稳定作用包含了分解氢过氧化物(或消耗  $RO_2\cdot$ )和产生的氮氧自由基捕捉活泼烃基这样两种稳定作用。从红外测定得到的光稳定作用大小的数据实际上反映了这两种作用的综合结果。从图 3 看出, PMP 产生的氮氧自由基的浓度在整个光氧化过程中几乎都比 TMP 的低,如果只考虑氮氧自由基捕捉活泼烃基的作用,则 PMP 的光稳定效率应当比 TMP 低。但是, PMP 产生氮氧自由基的过程比 TMP 消耗了更多的  $ROOH$  (或  $RO_2\cdot$ ) (比较式 (I) 和 (II))。两种作用综合的结果,得到了实验观察到的 PMP 和 TMP 基本相同的光稳定效率。

致谢 侯贵、傅乐虞和王邦宁同志对本工作给予了热情的协助,山西太原化工研究所和北京化工三厂助剂研究所同志分别为本工作提供了五甲基哌啶醇和四甲基哌啶醇样品,作者谨表示诚挚的谢意。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Шляпингох, В. Я., Иванов, В. Б., Хвостач, О. М., Шапиро, А. Б., Розанцев, Э., *ДАН СССР.*, **225**(5), 1132 (1975).
- [ 2 ] Carlsson, D. J., Grattan, D. W., Suprunchuk, T., Wiles, D. M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**(8), 2217 (1978).
- [ 3 ] Шцлов, Ю. Б., Денисов, Е. Т., *Высокомогл. Соед.*, **A16**, 2313(1974).
- [ 4 ] Chakraborty, K. B., Cott, G., *Polymer*, **21**(3), 252(1980).
- [ 5 ] Grattan, D. W., Reddoch, A. H., Carlsson, D. J., Wiles, D. M., *J. Polymer. Sci., Polym. Lett Ed.*, **16**(3), 143(1978).
- [ 6 ] Chakraborty, K. B., Scott, G., *Chem. Ind.*, 237(1978).
- [ 7 ] Allen, N. S., *Polym. Degrad. Stabils.*, **2**(2), 129(1980).
- [ 8 ] Heller, H. J., and Blattmann, H. R., *Pure Appl. Chem.*, **36**, 141(1973).
- [ 9 ] Bellus, D., *Adv. Photochem.*, **11**, 140(1979).
- [ 10 ] Bellus, D., Lind, H., Wyatt, J. F., *J. C. S. Chem. Comm.*, No. 21, 1199(1972).
- [ 11 ] Monroe, B. M., *J. Phys. Chem.*, **81**(19), 1861(1977).
- [ 12 ] Ivanov, V. B., Shlyapintokh, V. Ya., Khvostach, O. M., Shapiro, A. B., Rozantsev, E. G., *J. Photochemistry* **4**(5-6), 313(1975).
- [ 13 ] Kurosaki, T., Lee, K. W., Okawara, M., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **10**, 3295(1972).
- [ 14 ] Carlsson, D. J. et al., *Pure. Appl. Chem.*, **52**, 389(1980).
- [ 15 ] Cope, A. C. and Towle, P. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3423(1949).
- [ 16 ] 顾立莹, 胡兴洲, 王殿勋, 郑国琇, 崔孟元, 科学通报, 待发表.
- [ 17 ] Smith, A. S., *Open-Chain Nitrogen Compounds*, W. A., Benjamin, Inc., New York Vol. 2, p. 28 (1966).
- [ 18 ] 胡兴洲等, 待发表.

## STUDIES ON THE PHOTO-STABILIZING EFFECT OF 1,2,2,6,6-PENTAMETHYL-4-HYDROXY-PIPERIDINE

Hu Xingzhou, Gu Liying, Ma Zhenmin and Cui Mengyuan

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

### ABSTRACT

The photo-stabilizing effect of 1, 2, 2, 6, 6-pentamethyl-4-hydroxy-piperidine (PMP) in isoctane solution, containing hexadecene-1 and di-*t*-butyl peroxide, has been investigated. It is shown from the experimental data that the photostabilizing effectiveness of PMP is approximately the same as 2, 2, 6, 6-tetramethyl-4-hydroxy-piperidine (TMP) and slightly higher than that of 2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxy-piperidine-N-oxyl (NO·), and that PMP, as well as TMP, produces N-oxyl in the photostabilizing process of PMP and the concentration of NO· produced changes through a maximum. There is a difference related to the production of NO· between PMP and TMP. In the case of PMP the rate of cumulation of NO· is slower and the maximum value of NO· concentration is lower than that in the case of TMP. It has been also found in experiments that a stable intermediate-1, 2, 2, 6, 6-pentamethyl-4-hydroxy-piperidine-N-oxide (PMPO) is produced in photostabilizing process of PMP. From the above mentioned facts it is suggested that the stabilizing effect of PMP is accomplished by a two-step mechanism in which PMP is first transformed into its oxide PMPO, and then PMPO is further transformed into NO·.