

研究简报

以二氰蒽为敏化剂的聚异戊二烯敏化光降解*

张启明 于国文** 吴世康

(中国科学院感光化学研究所)

近年来,以二氰蒽(DCA)为敏化剂对烯类化合物进行光敏氧化研究颇受重视。Foote等曾对此作过系统工作,他们从热力学、闪光光解以及对氧化产物进行分析等方法确认其间存在着电子转移^[1-4]。最近Steichen等^[5]指出:二氰蒽也可做为单线态氧敏化剂在光氧化反应中发挥作用。可以认为二氰蒽作为敏化剂兼有电子转移和能量转移的能力,既可通过电子转移产生负氧离子(Super Oxide),也可通过能量转移产生单线态氧,而不同途径的选择,取决于反应的环境、底物和溶剂的性质等。

高分子光敏氧化降解过程中,一般认为单线态氧发挥重要作用。近年来发现负氧离子也能起到作用^[6,7]。不同种类的活性氧对于高分子氧化降解的作用引起人们广泛的兴趣。本工作以二氰蒽为敏化剂,以聚异戊二烯为底物,考察聚异戊二烯氧化降解过程中二氰蒽的作用。

将异戊二烯(PIP,日本可乐丽公司IR-10试样)溶于甲苯后过滤,然后以甲醇沉淀析出。纯化后的PIP样品在室温下真空干燥后备用。9,10-二氰蒽为本单位合成,所有物理常数和文献记载相符。元素分析结果和计算值一致。孟加拉玫瑰(RB)、1,4-重氮二环辛烷(DABCO)以及2-甲基丁烯-2均为Aldrich产品,未作进一步纯化。

在光降解实验中,将PIP溶于体积比为9:1的苯和甲醇混合溶剂内,加入不同量的DCA,用500瓦溴钨灯为光源进行光照,然后在特制的粘度计中,于30℃测定其流出时间的变化。在同样条件下用典型的单线态氧敏化剂孟加拉玫瑰进行对照试验,结果如图1所示。图中可见DCA和RB一样,具有明显的敏化降解PIP的能力,但其敏化降解的效率较RB为低,此外还可看到随着DCA浓度的增大,PIP的降解速度也随之增大。

用Hitachi MPF-4型荧光光谱仪测定体系的荧光光谱和荧光淬灭,可知聚异戊二烯链节的模型化合物2-甲基丁烯-2可以淬灭DCA的荧光(图2)。用荧光淬灭判断电子转移过程是一种简单可行的方法。比较发光体的能量与受体单线态激发态能量 E_r 的差别,如受体的 E_r 大于发光体的 E_r 值而仍发生荧光淬灭时,则该淬灭很可能是通过电子转移而实现的^[8]。由于2-甲基丁二烯-2具有较高的激发单线态能量(类似的顺丁烯-2 $E_r \approx 138$ kcal/mol),因此二氰蒽($E_r \approx 66$ kcal/mol)的荧光淬灭不可能通过能量转移而发生,这里的淬灭应是发光体和淬灭剂间发生了电子转移所致。但十分有趣的是,在我们的实

* 1982年9月14日收到。

** 齐鲁石化总公司炼油厂。

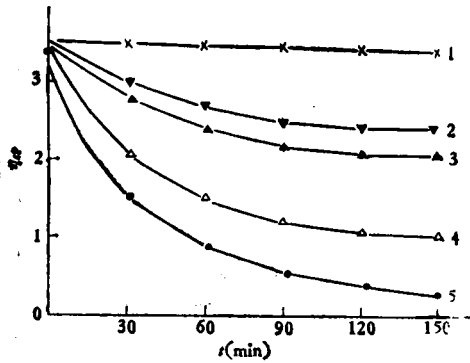


图1 PIP 敏化降解曲线

× 无敏化剂；● RB 为敏化剂；▼ 敏化剂 DCA 浓度 $1 \times 10^{-3} M$ ；▲ 敏化剂 DCA 浓度 $2 \times 10^{-3} M$ ；△ 敏化剂 DCA 浓度 $5 \times 10^{-3} M$ 。

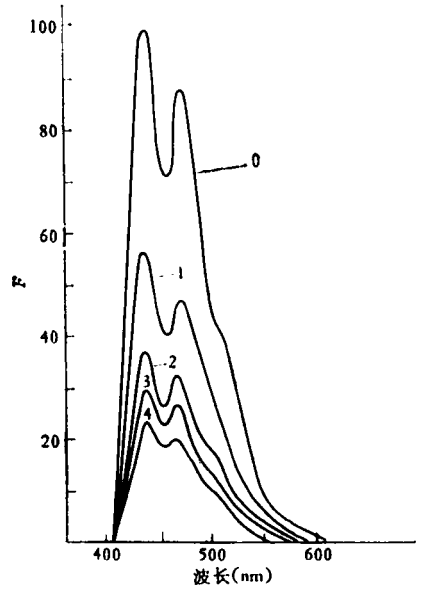


图2 2-甲基-丁烯-2 对 DCA 的荧光淬灭图
DCA 浓度： $1 \times 10^{-3} M$ ；2-甲基-丁烯-2 浓度：0—0、1— $1 \times 10^{-2} M$ 、2— $2 \times 10^{-2} M$ 、3— $3 \times 10^{-2} M$ 、4— $4 \times 10^{-2} M$ 。

验中发现 PIP 本身不能淬灭 DCA 荧光，而且降解后的 PIP 碎片也不能对 DCA 荧光发生淬灭，表明 PIP 以 DCA 光敏氧化降解过程中不可能发生电子转移过程，可以认为这里起主要作用的不是负氧离子而是单线态氧(DCA 激发态的能量足以敏化生成单线态氧^[10])。

为了进一步证实 PIP 溶液在 DCA 和 RB 为敏化剂时光敏降解系 1O_2 作用，故分别在上述二种体系中加入典型的单线态氧淬灭剂 DABCO 以观察其淬灭效应，发现 DABCO 对两种体系的降解行为有不同的影响(图 3)。图中可见，在 DCA 体系中加入 DABCO 后 PIP 的降解速度大大变缓；相反在 RB 体系中加入 DABCO 后，PIP 的降解速度减缓不大，表明 DABCO 的引入对 DCA 体系有较大的影响。为进一步考察其原因，研究了 DABCO 对 DCA 荧光的淬灭，发现无论 DCA 溶液中是否存在 PIP，DABCO 都能对 DCA 荧光发生淬灭作用。并且所有淬灭结果都能满足 Stern-Volmer 公式(图 4)，按 Stern-Volmer 图所得的 K_{sv} 值如表 1 所示。

表1 两种不同体系中的 Stern-Volmer 常数 K_{sv}

体系	DCA 溶液	DCA-PIP 溶液
$K_{sv}(M^{-1})$	140	164

从 DABCO 的主要吸收峰值 ($<270nm$) 及其分子中存在两个氮原子的事实，可以认为 DABCO 对 DCA 荧光的淬灭为电子转移性质。值得注意的是在 PIP 存在的高粘度溶液中， K_{sv} 值反而比无 PIP 存在的体系为大。它与一般扩散控制的规律相违背，表明

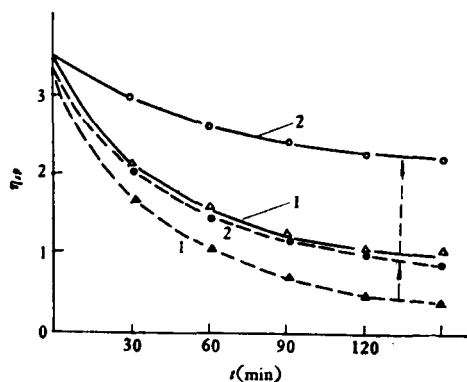


图3 PIP-DCA 体系和 PIP-RB 体系加入 DABCO 后的降解曲线

—PIP-DAC 体系: 1 未加 DABCO, 2 加入 DABCO $5 \times 10^{-2} M$; ---PIP-RB 体系: 1 未加 DABCO, 2 加入 DABCO $5 \times 10^{-2} M$.

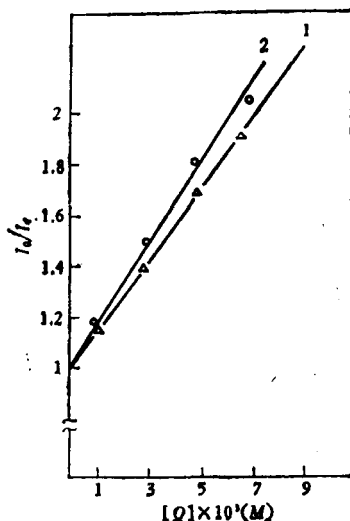
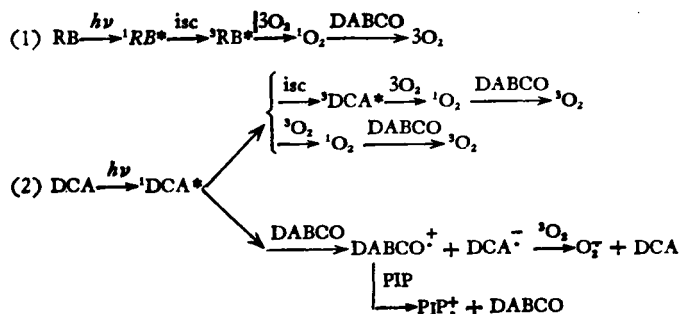


图4 DABCO 对 DCA 荧光淬灭的 Stern-Volmer 图

1. DCA 体系; 2 DCA-PIP 体系

体系中 PIP 有可能起到一定的作用,直接或间接地参与了电子转移的过程。

由于 DABCO 具有淬灭激发 DCA^* 的能力,因此 DABCO 的引入对于 DCA 和 RB 两种不同敏化体系的作用可以分别用下式表示。



在 DCA-PIP 体系中, DABCO 的引入不仅能起到如式 (1) RB 体系中对 1O_2 的淬灭作用,还存在着如式 (2) 的电子转移过程。使激发的 DCA^* 处于能量转移或电子转移相竞争的局面,引起 1O_2 的生成量减少。在竞争反应中虽可能生成负氧离子,但一般认为 O_2^- 的氧化能力较 1O_2 为弱^[11]。因而在 DCA-PIP 体系中加入 DABCO,使 PIP 的降解速度变缓。

以上的讨论中可以看到,在 DCA-PIP 溶液的光敏降解中,主要是通过能量转移产生 1O_2 而使 PIP 发生氧化降解,但在 DABCO 的淬灭实验中也可看到可能存在有 O_2^- 作用的迹象。此外 DABCO 具有给电子的能力,因此它对于一些具电子转移性质的敏化剂有着良好的稳定作用。

参 考 文 献

- [1] Eriksen, J., Foote, C. S., Parker, T. L., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, 99, 6455.
[2] Spada, L. T., Foote, C. S., *ibid.*, 1980, 102, 391.
[3] Manring, L. E., Eriksen, J., Foote, C. S., *ibid.*, 1980, 102, 4275.
[4] Eriksen, J., Foote, C. S., *ibid.*, 1980, 102, 6083.
[5] Steichen, D. S., Foote, C. S., *ibid.*, 1981, 103, 1855.
[6] Osawa, Z., Moriyama, C., Nakano, H., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1981, 19, 1887.
[7] Osawa, Z., Nakano, H., Mitsui, E., Nakano, M., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1979, 17, 139.
[8] Ranby, B., Rabek, J. F., "Photodegradation, Photooxidation, and Photostabilization of Polymers", Wiley-Interscience, New York, 1975.
[9] Eriksen, J., Foote, C. S., *J. Phys. Chem.*, 1978, 82, 2659.
[10] Gollnick, F. A., Berg, H., *Photobiol.*, 1968, 7, 471.
[11] Foote, C. S., 教授在中国科学院感光化学研究所做学术报告, 1982.

PHOTOSENSITIZED DEGRADATION OF POLYISOPRENE SOLUTION BY USING DICYANOANTHRACENE AS SENSITIZER

Zhang Qiming, Yu Guowen and Wu Shikang
(*Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

In this paper, the photodegradation of polyisoprene (PIP) with 9,10-dicyanoanthracene (DCA) as a photosensitizer has been studied. In the photodegradation process, it was found that the reaction proceeds according to the singlet oxygen mechanism. The DABCO-singlet oxygen quencher was used to quench $^1\text{O}_2$. It was found that in the quenching process, the electron transfer between DABCO and DCA occurred and the photostabilization of DABCO in the DCA-PIP system was promoted.