

高分子受阻胺对顺 1,4-聚丁二烯溶液 光敏降解过程的稳定作用*

杨永源 李广祥 高志民 冯树京 吴世康

(中国科学院感光化学研究所, 北京)

摘 要

本文研究了高分子受阻胺光稳定剂苯乙烯-4-(甲基丙烯酸)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇酯共聚物在用罗丹明 6G 光敏氧化降解顺 1, 4-聚丁二烯过程中的稳定作用。它具有淬灭单线态氧、分解过氧化氢以及捕获大分子自由基的能力, 对其光稳定机理也进行了初步的讨论。

关键词 光稳定、受阻胺稳定剂、聚丁二烯、聚丁二烯的单线态氧氧化和降解

多年来在高分子光化学研究领域, 聚双烯烃的光氧化降解和光稳定的研究一直是十分活跃的课题^[1-10]。作者曾报道过小分子受阻胺 Tinuvin 144、292、770 对顺 1, 4-聚丁二烯 (PB) 光氧化降解过程中光稳定作用的研究^[1,2]。但是, 由于小分子稳定剂与高聚物相容性差以及热稳定性不佳等缺点, 因此, 近几年对高分子稳定剂的研究引起重视。我国曾对苯乙烯-4-(甲基丙烯酸)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇共聚物受阻胺稳定剂的合成以及对聚丙烯的光稳定作用进行了研究^[11,12]。本文是使用该光稳定剂, 对它在 PB 敏化氧化降解过程中光稳定作用及其机理进行了初步探讨。

实 验 部 分

原料

苯乙烯-4-(甲基丙烯酸)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇酯共聚物 (PDS) 由北京化工三厂提供, 其分子量 1 万左右, 根据元素分析结果, PDS 分子中, 苯乙烯与 4-(甲基丙烯酸)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇酯的组成比为 1:1。罗丹明 6G 为 Merck 产品。Tinuvin 770, 双(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶醇)-癸二酸酯为 Ciba-Geigy 产品。顺-1, 4-聚丁二烯 (PB) 为 Amcrpol CB200, Goodrich 产品。在使用前必须进行纯化, 其方法是将 PB 溶于丁苯, 然后在氮气保护下, 滴加乙醇使其沉淀, 过滤, 真空干燥。

粘度测试

所研究的体系, PB 苯-甲醇(9:1 体积比)溶液的浓度为 0.4mol/l; 罗丹明 6G 的浓度为 2.5×10^{-3} mol/l; 稳定剂的浓度为 4×10^{-3} mol/l (均按每个受阻胺单元的摩尔浓度)。用文献[13]方法进行 PB 溶液粘度随光照时间变化的动力学测定。光照灯源为 Philips

* 1986 年 11 月 24 日收到。

500W Argaphoto BM, 并用 OG515 滤色片滤去波长小于 515nm 的光, 照射距离为 25cm, 粘度测试在 30℃ 下进行。

凝胶渗透色谱测定

将染料敏化氧化降解后的 PB 溶液经三氧化二铝层析柱, 除去染料后, 用甲醇沉淀出 PB, 真空干燥 12 小时, 然后配成 0.35% 的 PB 四氢呋喃溶液, 用 Waters ALC/GPC201 型凝胶色谱测定其光降解过程中分子量及分布变化。

红外光谱测定

将光敏氧化后的 PB 溶液, 经三氧化二铝层析柱分离去染料后的溶液, 直接滴在氯化钠盐片上, 冷风吹干, 用 Perkin Elmer 577 型红外光谱仪测定。

顺磁共振 (ESR) 测定

在罗丹明 6G (1×10^{-2} mol/l) 苯-甲醇(9:1)溶液中, 加入 PDS (1×10^{-2} mol/l), 经不同时间光照后, 用天津矿山实验仪器厂生产的顺磁共振仪测定氮氧自由基的 ESR 信号。

紫外吸收光谱

用日立-340 型紫外分光光度计测定。

结 果 与 讨 论

聚丁二烯由于分子链中存在双键, 所以对单线态氧非常敏感^[4,5]。从图 1 PB 的粘度随

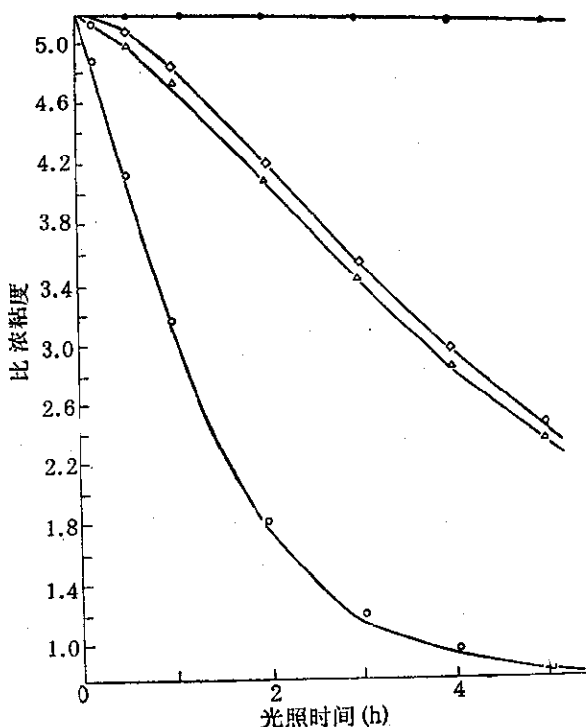


图 1 PB 粘度与光照时间的变化

--- 不加罗丹明 6G 和稳定剂; —△— 加 PDS; —□— 加 Tinuvin 770; —○— 不加稳定剂。

以上条件是在罗丹明 6G 2.5×10^{-3} (mol/l), 苯-甲醇(9:1)溶液中加入不同受阻胺下进行。

光照时间的变化曲线可见,不加稳定剂的 PB 溶液,由于体系中敏化剂罗丹明 6G 在光照下产生单线态氧,使 PB 发生光氧化降解,其粘度迅速下降;而不加罗丹明 6G 的溶液,在同样光照时间内几乎不发生降解。当加入受阻胺稳定剂后,光氧化降解受到很大抑制,从

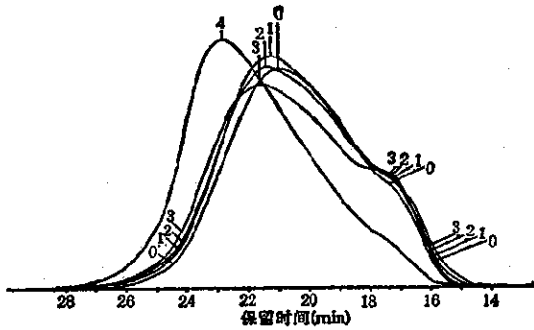


图 2 PB(0.4mol/l) 的凝胶渗透色谱
光照时间: 0,光照之前; 1, 0.5 时; 2, 1 时; 3, 2 时;
4, 不加 PDS(3 时).
以上条件是在罗丹明 6G 2.5×10^{-3} (mol/l) 苯-甲醇(9:
1) 溶液中,加 PDS 4×10^{-3} (mol/l) 后.

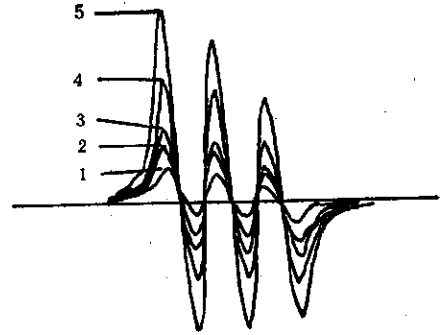


图 3. 受阻胺氮氧自由基信号强度随光照时
间的变化
1, 15 分; 2, 30 分; 3, 45 分; 4, 75
分 5, 135 分.
条件: 在罗丹明 6G 1×10^{-2} (mol/l), 苯-
甲醇(9:1)溶液中,在 PDS 1×10^{-2} (mol/l)
存在下.

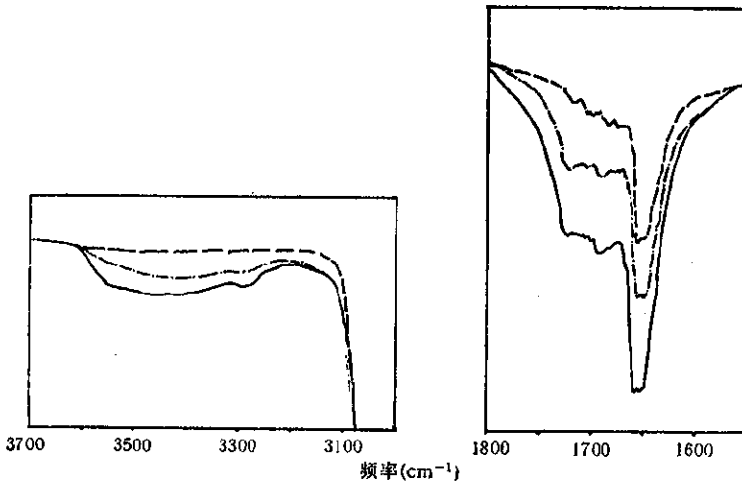


图 4 光照 5 小时后的红外光谱变化

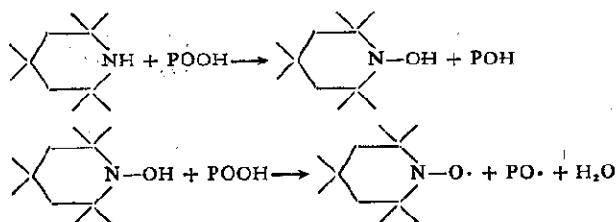
虚线为光照前; - · - 加 PDS 4×10^{-3} (mol/l); 实线为不加 PDS.
条件: 在罗丹明 6G 2.5×10^{-3} (mol/l), 苯-甲醇(9:1)溶液中.

曲线可以看出 Tinuvin 770 的稳定作用略好于 PDS, 其原因,大家知道受阻胺的光稳定作用主要是氮氧自由基对大分子自由基的终止反应,这显然与前两者自由基的碰撞机率有关, Tinuvin 770 分子量为 480, 而 PDS 分子量为 1 万, 分子量越大,越不易扩散;另外 PDS 大分子受阻胺由于相邻苯基的空间阻碍作用都给 PDS 氮氧自由基捕捉 PB 大分子自由基带来困难。不过从图 1 可见 PDS 仍有相当好的稳定作用。凝胶渗透色谱(见

图 2)也证实 PDS 对 PB 的染料光敏降解有较好的稳定作用。这与粘度测试结果相一致。从 GPC 曲线,发现 PDS 样品在保留时间为 17.2 分钟处出现一个肩部,随着光照时间的延长,肩部有所升高;而不加 PDS 的样品,当光照 3 小时后,上述肩部几乎完全消失,这可能是大分子 PDS 氮氧自由基终止大分子 PB 自由基,导致分子量局部增大所致。尤其当光照后的溶液将溶剂挥发干之后,甚至发生交联反应而产生凝胶,不再溶于四氢呋喃。当然也不能排除 O—O 桥、C—C 桥的交联反应。

受阻胺对单线态氧化学淬灭的实质是受阻胺的胺基被氧化为氮氧自由基。在罗丹明 6G 苯-甲醇溶液中加入 PDS 进行光照,通过顺磁共振测定,检测到典型 PDS 氮氧自由基三峰结构的 ESR 信号,见图 3 所示。氮氧自由基的浓度随光照时间的延长而增大,但光照到 270 分钟之后,氮氧自由基浓度反而开始减小。

正如上述,氮氧自由基终止大分子自由基这是受阻胺起光稳定作用的主要功能;受阻胺的另一功能,它能抑制和分解氢过氧化物。从 PB 光敏降解前后红外光谱图 4 中可以看到,(1)在 $3600-3100\text{cm}^{-1}$ 范围出现很强的吸收带,说明在染料敏化降解 PB 过程中产生了一OOH,—OH 基团所致;而加 PDS 后,此吸收峰得到抑制,这可能发生如下的反应:



(2) 在 $1650-1730\text{cm}^{-1}$ 范围吸收带也明显增大,这是光降解过程中生成 $>\text{C=O/}$ —CHO 基团所致^[5,8,9]。而加 PDS 后,此吸收峰同样得到抑制。

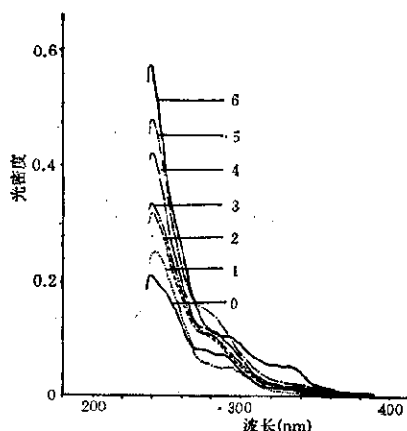


图 5 PB 的 (0.4mol/l) 紫外吸收光谱随光照时间的变化

0,光照前; 1, 0.5时; 2, 1时; 3, 1.5时; 4, 2时; 5, 3时; 6, 不加 PDS, 3 时。
条件: 在罗丹明 6G 2.5×10^{-3} (mol/l), 苯-甲醇(9:1)溶液中,在 PDS 4×10^{-3} (mol/l) 存在下。

我们还对 PB 溶液光照前后的紫外吸收光谱进行了研究, 发现不加 PDS 的 PB 溶液, 光照 3 小时后 240、260—300、320—350nm 范围吸收峰有很大的增高, 这是因为生成新的 >C=O/-CHO 基团和共轭双键所致^[10,9]。而加 PDS 后, 上述波长范围吸收峰的增强同样得到抑制, 如图 5 所示。综合上述研究结果, 高分子受阻胺 PDS 能淬灭单线态氧, 生成高分子受阻胺氮氧自由基, 而这种高分子受阻胺氮氧自由基象小分子受阻胺一样能终止 PB 光氧化降解过程中生成的大分子自由基以及抑制和分解氢过氧化物, 从而保护了 PB 的光氧化降解, 起到了稳定作用。

致谢 本工作得到北京大学化学系冯新德教授的支持, 中国科学院化学研究所付乐虞同志测试顺磁共振, 本所崔国柱同志测试 GPC, 在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Yang, Y. Y., Lucki, J., Rabek, J. F. and Ranby, B., *Polym. Photochem.*, 1983, 3, 47.
- [2] Yang, Y. Y., Lucki, J., Rabek, J. F. and Rånby, B., *Polym. Photochem.*, 1983, 3, 97.
- [3] Rabek, J. F., Lucki, J. and Rånby, B., *Europ. Polym. J.*, 1979, 15, 1089.
- [4] Golub, M. A., NASA Technical Memorandum 78604, June, 1979.
- [5] Rabek, J. F. and Ranby, B., *Photochem. Photobiol.*, 1978, 28, 557.
- [6] Rabek, J. F. and Ranby, B., *Photochem. Photobiol.*, 1979, 30, 133.
- [7] Lala, D., Rabek, J. F. and Ranby, B., *Europ. Polym. J.*, 1980, 16, 735.
- [8] Rabek, J. F., Rämme, G., Canbäck, G., Ranby, B. and Kagiya, V. T., *Europ. Polym. J.*, 1979, 15, 339.
- [9] Lucki, J., Ranby, B. and Rabek, J. F., *Europ. Polym. J.*, 1979, 15, 1101.
- [10] Lala, D. and Rabek, J. F., *Europ. Polym. J.*, 1981, 17, 7.
- [11] 吕起镛、郑国秀、梁文忠、冯汉保、孙若讷、后晓淮、周祥凤、苏炳录、赵瑞年、沈德康, 高分子通讯, 1979, 5, 285.
- [12] 吴世康、戴光松、刘鲁生, 高分子通讯, 1981, 3, 234.
- [13] Carlsson, D. J., Chan, K. H., Durmis, J. and Wiles, D. M., *J. Polym. Sci.*, 1982, 20, 575.

PHOTOSTABILISING EFFECT OF POLYMERIC HINDERED AMINE STABILIZER IN PHOTOSENSITIZED DEGRADATION OF CIS-1,4-POLY (BUTADIENE)

YANG Yongyuan, LI Guanxiang FENG Shujiing GAO Zhimin and WU Shikang

(Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

The photostabilising effect of polymeric hindered amine stabilizer (styrene-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl methacrylate copolymer) have been investigated in rhodamine 6G photosensitized degradation of cis-1,4-poly (butadiene). It have been found that the polymeric hindered amine stabilizer have properties of quenching singlet oxygen, decomposing hydroperoxide and scavenging macro-radicals produced during photooxidation and effectively protects cis-1,4-poly (butadiene) against singlet oxygen oxidation.

The mechanism of photostabilization has been discussed.

Key words Photostabilization, hindered amine stabilizers, Polybutadiene, Singlet oxygen oxidation and degradation of polybutadiene