

研究简报

利用荧光光谱研究聚苯乙烯光氧化的初始过程*

吴世康 刘鲁生 姜永才 戴光松
(中国科学院感光化学研究所)

近年来利用荧光光谱研究高分子光氧化降解过程,由于方法本身具较高的灵敏度,因而受到较多的注意^[1]。但由于高分子化合物所含发色团种类的局限性,以及生成的氧化产物不易在荧光光谱中检出,因此在一定程度上限制了该法的发展。最近 Tovborg Jensen^[2] 利用能量转移的办法研究高分子光氧化问题时指出:体系在氧化过程中生成的

微量氧化产物有可能通过能量转移来淬灭所研究的高分子体系原有的荧光。这一现象的利用可能对某些高分子体系特别是那些含有能发射荧光基团的高分子、光氧化降解初始过程的研究有所帮助。本工作即利用此对聚苯乙烯光氧化问题进行了初步研究。

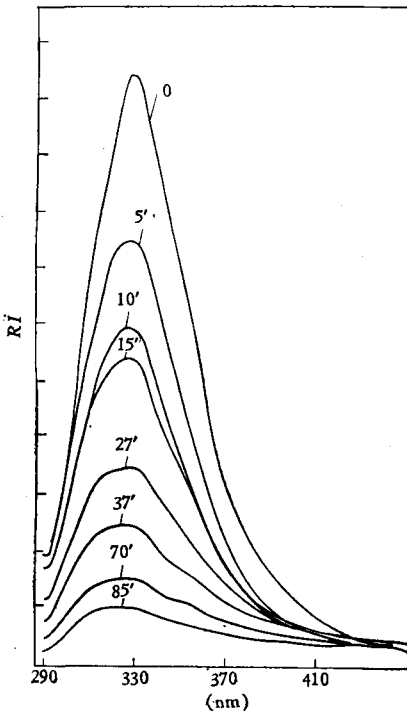


图1 经不同时间光照后聚苯乙烯薄膜的荧光淬灭

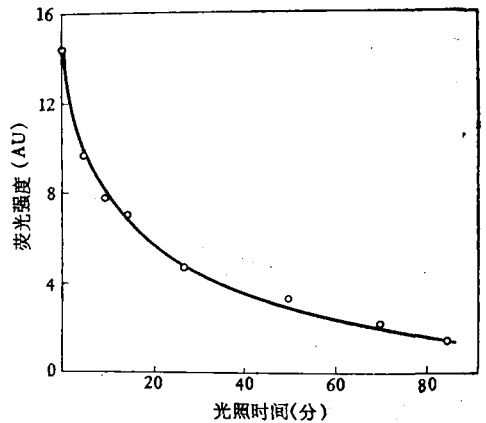


图2 经不同时间光照后聚苯乙烯薄膜荧光强度的变化

实验所用聚苯乙烯为上海高桥化工厂出品,分子量 $\bar{M}_n \approx 60,000$ 。将样品溶于甲苯中,用甲醇沉淀析出进行纯化,再经真空烘箱干燥 24 小时备用。纯化后的聚苯乙烯用甲苯配成约 5% 的溶液,在水平放置的盖玻片上成膜,膜厚约 7 微米。实验中所用试剂和溶剂均为分析纯试剂。荧光光谱及荧光淬灭实验在 Hitachi MPF-4 型荧光光谱仪上进行。

* 1983 年 1 月 28 日收到。

测定薄膜荧光时采用了固体附件。测定在室温下进行。测得的均为校正荧光光谱。

将制得的聚苯乙烯薄膜在室温下、空气中以中压汞灯 (Philips HPK-125W) 进行照射。测定不同照射时间下薄膜荧光强度的变化, 结果见图 1 和 2。从图中可见, 未经光照的聚苯乙烯薄膜, 当以 260nm 的光激发时, 在 325nm 处出现强烈的激基缔合物 (Excimer)^[3] 荧光。然而经光照后的薄膜、随光照时间的延长, 325nm 处发光的强度很快减弱。光照 30 分钟后, 薄膜在 325nm 处的荧光强度仅为原有强度的 1/3。荧光强度的减弱、由于不存在着除了氧以外的其他杂质的引入, 因此可以认为淬灭是因聚苯乙烯试样在光氧化初期形成的氧化产物的作用所致。在聚苯乙烯光氧化的初始阶段, 一般认为^[4] 可生成氢过氧化物和苯基烷基酮。因此我们在上述聚苯乙烯试样中引入氧化过程中可能生成产物的模型化合物, 如苯基乙基酮、异丙苯过氧化氢等观察聚苯乙烯样品荧光的变化。图 3、4 列出了含有模型化合物聚苯乙烯薄膜的荧光光谱和荧光强度的变化曲线。由图可见, 随

着模型化合物含量的增大, 聚苯乙烯薄膜的荧光不断变弱, 其趋势和纯聚苯乙烯薄膜经光照后荧光强度减弱的情况相仿。说明纯聚苯乙烯薄膜经光照后荧光强度的变弱, 可能确和光照时生成的氧化产物淬灭作用有关。将上述结果按 Stern-Volmer 公式作图, 得到很好的线性关系。其中苯基乙基酮有着比异丙苯过氧化氢较强的淬灭聚苯乙烯荧光的能力。

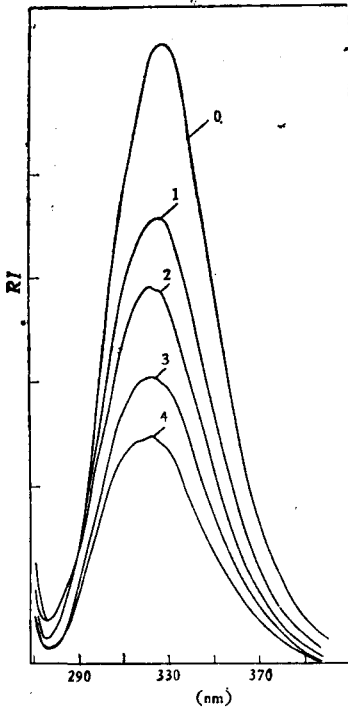


图 3 含不同量异丙苯过氧化氢聚苯乙烯薄膜的荧光光谱

制膜溶液中异丙苯过氧化氢浓度:
1, $1.7 \times 10^{-3} M$ 2, $5.2 \times 10^{-3} M$
3, $10.3 \times 10^{-3} M$ 4, $4.1 \times 10^{-2} M$

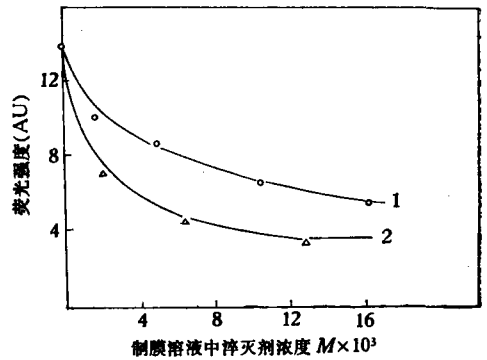
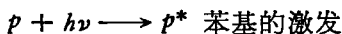
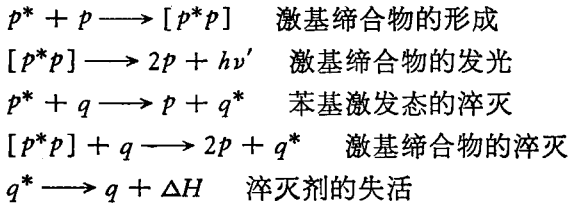


图 4 聚苯乙烯薄膜中引入模型化合物后荧光强度的变化
1, 异丙苯过氧化氢; 2, 苯乙酮

关于模型化合物对聚苯乙烯荧光的淬灭机理, 根据苯基乙基酮和异丙苯过氧化氢的吸收光谱, 虽然它们在短波如 236, 240nm 处有较强的吸收系数, 但在较长波长如 285, 290, 320nm 处也有相当可观的吸收值。因此可以认为上述模型化合物对聚苯乙烯荧光的淬灭, 是通过能量转移的方式而实现的, 如下式所示:





为了进一步验证上述模型化合物对聚苯乙烯荧光的淬灭，我们还对聚苯乙烯环己烷溶液的荧光淬灭进行了研究，得到了和薄膜荧光淬灭相同的结果。即两种模型化合物都能同时淬灭聚苯乙烯溶液的两个荧光发光峰（280及325nm）（图5），并满足 Stern-Volmer 关系，表明在薄膜中荧光淬灭所得结果的可靠性。

要指出的是在模型实验中模型化合物的浓度均在 10^{-3}M 左右时，方能观察到明显的淬灭现象。因此聚苯乙烯薄膜经短期光照氧化是否能将产物积累到上述的浓度水平、致使聚苯乙烯荧光得以淬灭，是一个值得注意的问题。我们从两方面解释：一是在成膜的条件下，外加淬灭剂能和溶剂一起共同挥发，因此在薄膜中淬灭剂的实际浓度应比加入的浓度为低。二是模型实验中加入的淬灭剂和实际光氧化产物的淬灭作用有较大的差别。在模型实验中外加的淬灭剂要实现淬灭作用由于要满足淬灭临界距离的要求，因而必须有较高的临界浓度^[5]。但在实际的光氧化产物由于它和聚苯乙烯大分子紧密地联在一起，特别通过能量迁移的作用使能量能方便地移向淬灭作用点（氧化产物处），使它能在远低于模型实验所用浓度的条件下，使聚苯乙烯荧光发生淬灭。因此它就能在远低于 10^{-3}M 浓度下使聚苯乙烯荧光发生淬灭。

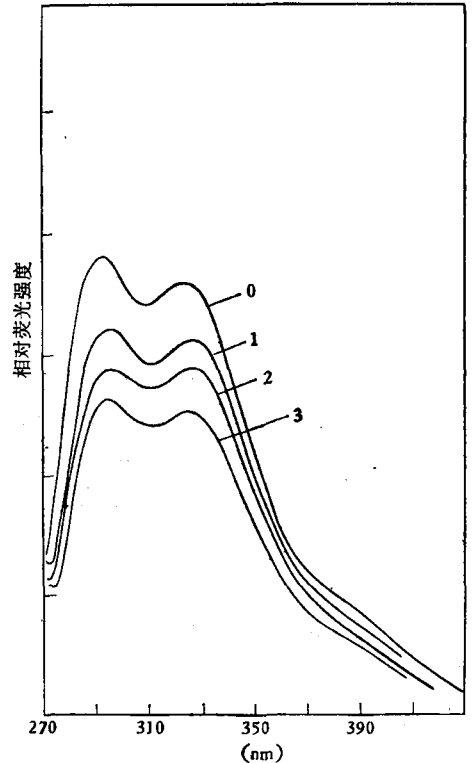


图5 异丙苯过氧化氢对聚苯乙烯溶液荧光的淬灭
淬灭剂浓度：(0) 0；(1) $1.7 \times 10^{-3}\text{M}$ ；
(2) $5.2 \times 10^{-3}\text{M}$ ；(3) $10.3 \times 10^{-3}\text{M}$

此外我们还用荧光光谱仪中的 260nm 光源分别对聚苯乙烯溶液及含有一定量异丙苯过氧化氢的聚苯乙烯溶液进行照射。然后，在不同照射时间分别测定其荧光光谱，发现在这样的条件下，纯聚苯乙烯溶液的荧光强度经照射后变化甚微，而含有异丙苯过氧化氢的体系则有着较大的变化，包括荧光峰值位置的移动和发光强度有较大程度的降低等，显然这是因异丙苯过氧化氢经光照分解、形成另一种有较大淬灭能力的芳酮化合物有关。这对弄清聚苯乙烯光氧化降解历程，有一定的佐证作用（图6）。

本工作中还将涂在氯化钠盐片上的聚苯乙烯薄层，用相同的光源进行照射，然后在与测定荧光相同的时间内，测定其红外光谱（Perkin-Elmer 577）。然而在较短的光照时间内（30分钟以内）我们不能在红外光谱中观察到如荧光光谱中那样明显的变化（Ranby 等^[6]

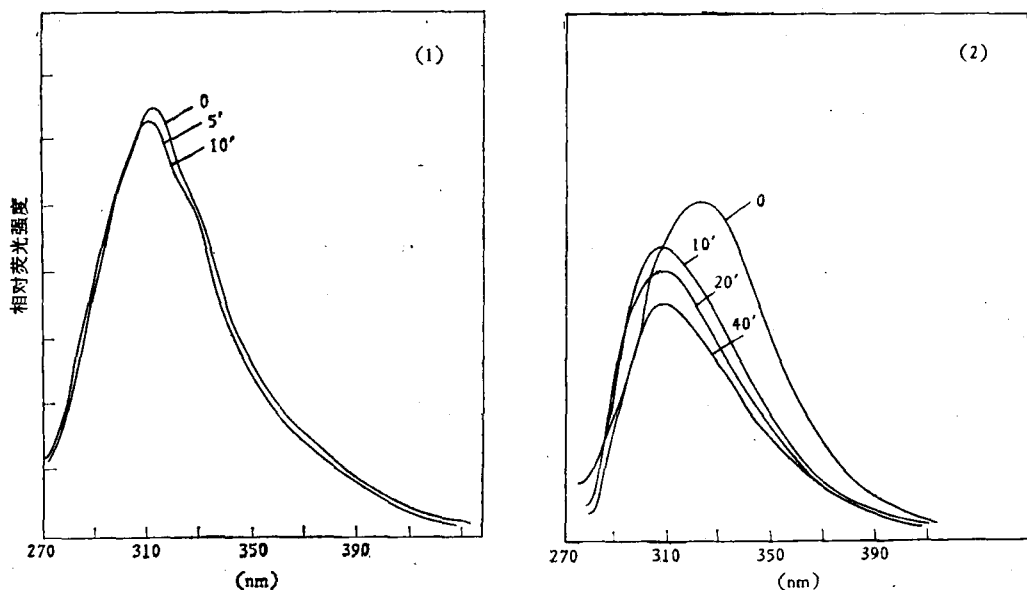


图6 聚苯乙烯(1)溶液及含有异丙苯过氧化氢的聚苯乙烯(2)溶液经不同时间光照后荧光光谱的变化

$$\lambda_{Ex} = 260\text{nm}, C_{\text{聚苯乙烯}} = 4.8 \times 10^{-4}\text{mol}, C_{\text{异丙苯过氧化氢}} = 1.9 \times 10^{-2}\text{mol}$$

曾报道聚苯乙烯薄膜,用相同光源照射,经2小时后能观察到明显的羰基和氢过氧化基团的形成)。表明利用荧光测定的办法确是能相当灵敏地反映出聚苯乙烯光氧化降解初始阶段所发生的变化,值得深入研究。

参 考 文 献

- [1] Weir, N. A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1973, 17, 401.
- [2] Tovborg Jensen, J. P., Kops, J., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1981, 19, 2765.
- [3] Vala, M. T., Haebig, J., Rice, S. T., *J. Chem. Phys.*, 1965, 43, 886.
- [4] Bånby, B., Rabek, J. E., "Photodegradation, Photooxidation and Photostabilization of Polymers" Wiley, London 1975.
- [5] Förster, T., *Discuss. Faraday soc.*, 1959, 27, 7.
- [6] Bånby, B., Lucki, J., *Pure Appl. Chem.*, 1980, 52, 295.

A PRELIMINARY STUDY ON THE ORIGINAL PROCESS OF PHOTOOXIDATION OF POLYSTYRENE BY FLUORESCENCE SPECTRA

Wu Shihkang, Liu Lusheng, Jiang Yongcai, Dai Guangsong
(Institute of Photographic Chemistry, Academy Sinica)

ABSTRACT

The original process of photooxidation of polystyrene has been studied by fluorescence spectra in this work. Some model compounds were applied to prove that the fluorescence quenching of polystyrene was related to the photooxidation products formed during the process of exposure.