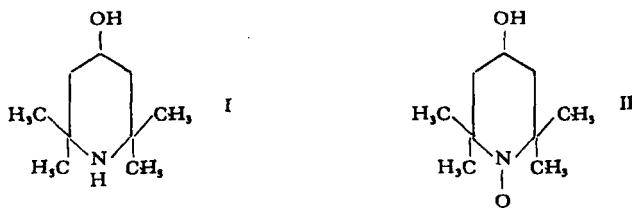




苯乙烯-4-(甲基丙烯酸)2,2,6,6-四甲基哌啶醇酯 共聚物光稳定能力的初步评价*

吴世康 戴光松 刘鲁生
(中国科学院感光化学研究所)

2,2,6,6四甲基哌啶类受阻胺化合物是一类新型的光稳定剂。由于它们都有较低的离子化电位^[1],因此有着较强的猝灭单线态氧的能力^[2]。在猝灭单线态氧的过程中哌啶基可氧化生成稳定的氮氧自由基,这种稳定自由基可以进一步在分子光稳定中起到作用。它能清除高分子降解或氧化过程中产生的能引起高分子进一步降解的活性自由基,以及通过其它途径起到稳定作用。



最近吕起镛^[3]等报道合成了苯乙烯和4-(甲基丙烯酸)-2,2,6,6-四甲基哌啶醇酯共聚物(简称哌啶共聚物)作为一种新的高分子化的稳定剂。小分子化合物实现高分子化往往可引起小分子原有性能发生某些变化。本工作拟就上述哌啶共聚物的光稳定能力进行初步评价。

实 验 部 分

四甲基哌啶醇 I、哌啶共聚物和单线态氧反应是通过光敏氧化进行的。以亚甲蓝为敏化剂($10^{-5}M/L$),苯-甲醇(9:1)为溶剂,分别加入 I 和哌啶共聚物($10^{-2}M/L$)。在不断通氧和光照条件下进行氧化反应,所用光源为 1300 瓦碘钨灯,光源和反应器间隔一12 厘米厚的水池以滤去热线,达到反应器表面的光强为 160Lux。光氧化产物的 ESR 谱由中国科学院化学研究所三室测定。实验中所用亚甲蓝为 Merck 产品,经重结晶后使用。2,2,6,6-四甲基哌啶醇为北京化工三厂产品,未作进一步纯化。哌啶共聚物为北京化工三厂实验室赠送,元素分析结果如下: N-2.31%; C-83.02%; H-8.73%; O-5.94%,计算表明共聚物内苯乙烯和哌啶单体之克分子比为 4:1。

为避免氧化后体系中存在的敏化剂对以后的实验带来影响,氧化产物必须和敏化剂

* 本刊于 1980 年 8 月 23 日收到。

完全分离。我们采用薄层色谱法进行分离纯化, 所得结果如下: 具较大 R_f 值的红色斑点有 ESR 信号, 并有强烈猝灭芳香化合物荧光能力。经用化学法^[4] 制得的化合物 II 验证, 确系四甲基哌啶氮氧自由基。 R_f 较小的蓝色斑点经验证为亚甲蓝。实验中采用硅胶板并以三氯甲烷-甲醇(9:1) 混合液为展开剂(见图 1)。

化合物 II 和哌啶共聚物的氮氧自由基对苾荧光的猝灭实验是在日本日立出品 MPF-4 荧光光谱仪上测定的, 实验在无氧条件下进行, 激发波长为 334nm, 第一、二单色器狭缝分别为 10 和 4nm。苾为上海化学试剂公司出品, 未作进一步纯化。溶剂为无水乙醇, 经纯化后在 334nm 下激发无荧光出现。

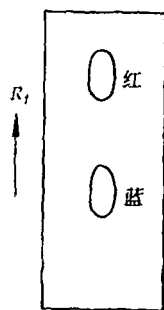


图 1

结果与讨论

1. 化合物 I 及哌啶共聚物的光敏氧化和稳定氮氧自由基的生成

在图 2, 3 中列出了四甲基哌啶醇和哌啶共聚物在亚甲蓝染料的苯-甲醇溶液内进行

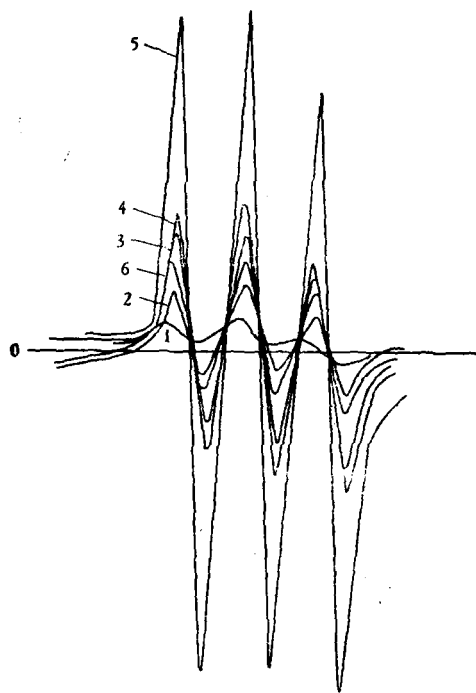


图 2 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇溶液光照敏氧化后的 ESR 谱
光照时间: 0.-0'; 1.-15'; 2.-30'; 3.-45';
4.-60' 5.-80' 6.-100'.

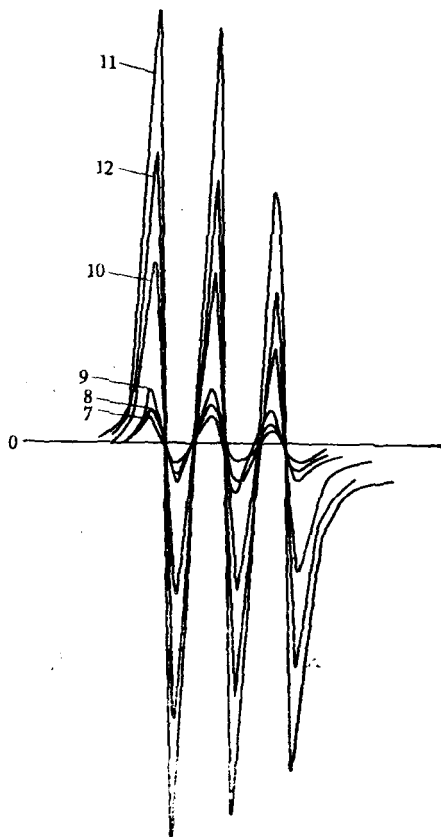


图 3 苯乙烯-4-(甲基丙烯酸)2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇酯共聚物光照敏氧化后的 ESR 谱
光照时间: 0.-0'; 7.-15'; 8.-30'; 9.-45';
10.-60'; 11.-80'; 12.-100'.

光敏氧化时氮氧自由基生成的 ESR 谱。从图中可见：实验中所用敏化体系具有良好的敏化效率。随着光照时间的延长，ESR 信号越来越强，表明体系内自由基浓度不断提高。两个体系自由基形成的动力学过程列于图 4。从图中可见：两个体系自由基含量，在光氧化开始阶段无太大差别。但随着光照时间延长，大分子自由基增长的趋势明显地比小分子为大。大分子自由基大量的积累其原因可能是大分子中苯基的附加敏化作用促使有较多单线态氧的生成^[5]，于是得到了较多的氧化产物。或大分子自由基不易发生失活而使自由基得以不断积累。大分子易于氧化的事实可以看作是一种好的结果，因为一方面，它表示有较强的抓氧能力，同时又能大量地形成有良好稳定能力的氮氧自由基。从图 4 还可看到在光照 100 分钟后，二个体系的自由基浓度都有较大幅度的下降，而小分子体系尤为突出，这一现象最近在 [Lion^[6] 等工作也得到类似的结果，其原因尚不清楚。

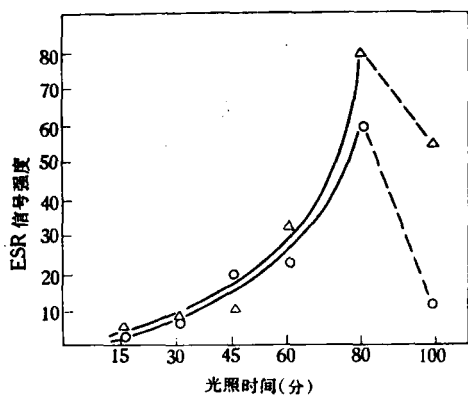


图 4

▲ 哌啶共聚物；○ 化合物。

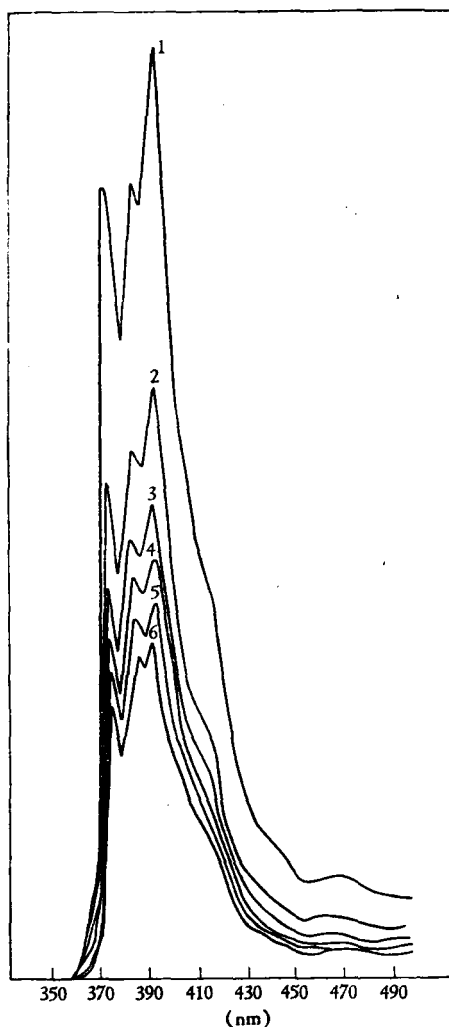


图 5 化合物 II 对苝荧光猝灭图

II 的浓度：1.-0； 2.- $3 \times 10^{-4}M$ ；
3.- $5 \times 10^{-4}M$ ； 4.- $7 \times 10^{-4}M$ ；
5.- $8 \times 10^{-4}M$ ； 6.- $9 \times 10^{-4}M$ 。

2. 哌啶醇氮氧自由基对苝荧光的猝灭

从图 5, 6 中可见化合物 II 对苝荧光有强烈的猝灭作用(哌啶共聚物氮氧自由基的猝灭效应相似, 图略), 而化合物 I 则基本上无猝灭苝荧光能力。从图 7 Stern-Volmer 关系的直线斜率和已知的苝在乙醇中的荧光寿命^[7] (397×10^{-9} 秒) 可以算出哌啶醇氮氧自由基的猝灭常数 $k_q = 4.8 \times 10^9$ 秒⁻¹克分子⁻¹这和前人报道的结果十分接近。至于哌啶

共聚物氮氧自由基的猝灭常数, 由于氧化形成的高分子内氮氧自由基浓度的准确性和粘度效应等影响不能简单地从图 7 中算出。

但是可以认为它在数量级上仍和小分子氮氧自由基相同, 即哌啶醇在分子化后并未对其猝灭能力带来重大影响。

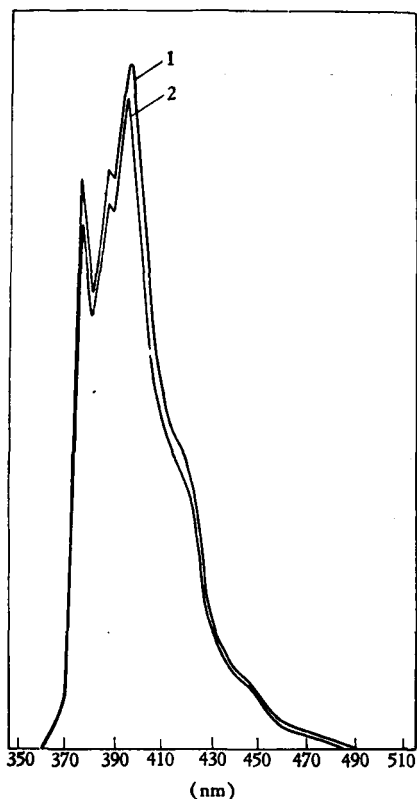


图 6 化合物 I 对苝荧光猝灭图
I 的浓度: 1.-0; 2.- $10^{-3}M$ 。

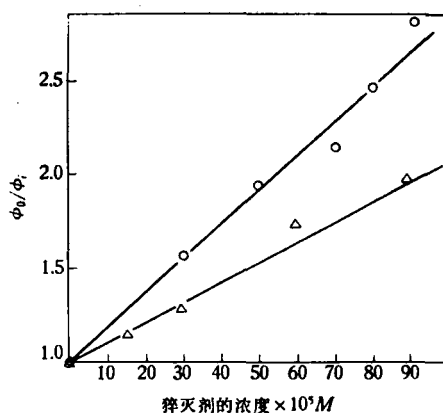


图 7 氮氧自由基猝灭苝荧光的 Stern-Volmer 图
○-化合物II; △-哌啶共聚物氮氧自由基

上述初步实验表明: 小分子哌啶醇经高分子化后, 易于氧化形成稳定的氮氧自由基, 而且在长期光照下其自由基去活趋势较小分子为小; 在猝灭芳基荧光上它具有和小分子氮氧自由基相近的猝灭能力。加上高分子化后在工艺上带来好处, 因此可以认为哌啶醇之高分子化是一种有益的改进。

本工作承北京大学冯新德教授热情关怀, 科学院化学所冯汉保同志提出宝贵建议, 作者等深表谢忱。

参 考 文 献

- [1] Heller, H. J., Blattmann, H. R., *Pure Appl. Chem.* **36**, 141(1973).
- [2] Young, R. H., Martin, E. L., Feriozi, D., Brewer, D., Kayser, R., *Photochem, Photobiol*, **17**, 233(1973).
- [3] 吕起镛, 郑国琇, 梁文忠, 冯汉保, 孙若讷, 后晓淮, 周祥风, 苏炳录, 赵瑞年, 沈德康, *高分子通讯*, No. 5, 285(1979).
- [4] Rabek, J. F., Ranby, B., *J. Polym. Sci., A-1*, **12**, 273(1974).
- [5] Karrer, F. E., *Makromol. Chem.* **181**, 595(1980).
- [6] Lion, Y., Gandin, E., Van de Vorst, A., *Photochem, Photobiol*, **31**, 305(1980).
- [7] Green II, J. A., Singer, L. A., Parks, J. H., *J. Chem. Phys.*, **58**, 2690(1973).

**A PRELIMINARY EVALUATION OF PHOTOSTABILIZATION
ABILITY OF POLY (STYRENE-CO-2,2,6,6 TETRA
METHYL-4-PIPERIDINYL METHACRYLATE)**

Wu Shikang, Dai Guangsong, Liu Lusheng
(*Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

In this study, the process of photosensitization oxidation of poly (styrene-co-2, 2, 6, 6 tetramethyl-4-piperidinylmethacrylate) and 2, 2, 6, 6 tetramethyl-4-piperidinol were compared. It was shown that, the copolymer stated above can accumulated more quantity of stable free radical than another one under same condition.

In the experiments of quenching effect for fluorescence of pyrene, the effect of copolymer is similar to the low molecular compound.