

一种新型的高聚物的光稳定剂

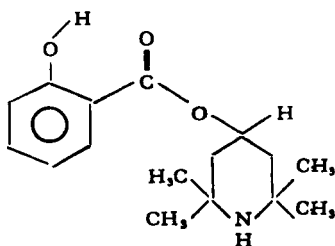
——4-(水杨酸)2,2,6,6-四甲基哌啶醇酯的合成及其光稳定能力的评价*

戴光松 刘鲁生 吴世康

(中国科学院感光化学研究所, 北京)

自 1967 年日本 Sankyo 公司发现 2,2,6,6-四甲基哌啶化合物具有良好的光稳定能力以来, 对该类化合物的研究与开发工作已取得很大的进展^[1,2,3]。不同结构的衍生物作为正式商品不断问世, 同时作为添加剂已在许多大品种烯类聚合物制品中得到广泛的应用。然而它作为一种光稳定剂其稳定效能某些方面仍不能令人满意, 如对紫外辐射屏蔽作用, 由于它在 300—350 nm 波长范围内只有较小的克分子吸收系数, 因此是不够理想的。本工作合成了一种新型的四甲基哌啶类衍生物, 试图在保持其原有的诸功能外进一步提高它对光的吸收能力, 以期获得一种具有更为全面性能的光稳定剂。工作中除对合成化合物进行详细的物理表征外, 还对它的光稳定能力进行了初步研究。

本工作合成的新型光稳定剂——4-(水杨酸)2,2,6,6-四甲基哌啶醇酯 (TMPS) 有如下结构:



系参照 4-(甲基丙烯酸)2,2,6,6-四甲基哌啶醇酯的合成方法, 以水杨酸甲酯和四甲基哌啶醇在甲醇镁催化下进行酯交换反应合成。产物为白色结晶固体, 熔点为 208℃。红外光谱(KBr): 3400 cm^{-1} ($\nu_{\text{N-H}}$), 1670 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O-H}}$), 1480 cm^{-1} ($\nu_{\text{-C=C-C=C-}}$ 苯), 1180 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$ 酯)。核磁(氢)谱 (D_2O): 1.30 ppm (S, 12H, 4, CH_3), 1.9—2.1 ppm (M, 4H, 2, CH_2), 6.8—7.8 (M, 4H, C_6H_4)。

元素分析: $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}_2$,

计算值: C: 69.31, H: 8.30, N: 5.05;

实测值: C: 66.31, H: 8.79, N: 4.71。

* 1984 年 10 月 18 日收到。

紫外-可见吸收光谱系在日立 (Hitachi) 340 型吸收光谱仪上测定, 荧光光谱则用日立 (Hitachi) MPF-4 型荧光光谱仪。测定均在室温下进行。

光稳定能力评价中以聚(丁二烯)为试样, 测定加入不同光稳定剂(包括 TMPS)后, 该高聚物溶液粘度经不同光照时间后的变化。顺式聚(丁二烯)样品在使用前先经苯、醇溶解重沉淀纯化。溶液中所用溶剂为苯及四氢呋喃的混合物(10:1), 粘度测定在 30°C 恒温下进行。实验中所用光源为 Philips HPK-125W 中压汞灯。测定在大气中进行。

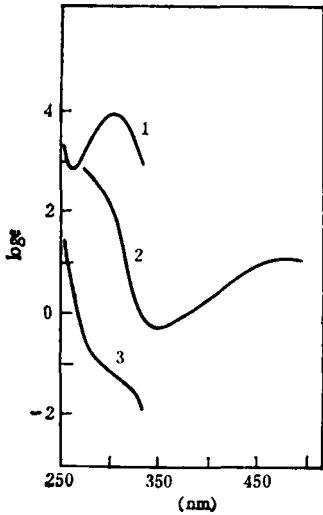


图1 几种不同受阻哌啶类光稳定剂的克分子吸收系数

1. TMPS 2. 四甲基哌啶氮氧自由基
3. 四甲基哌啶

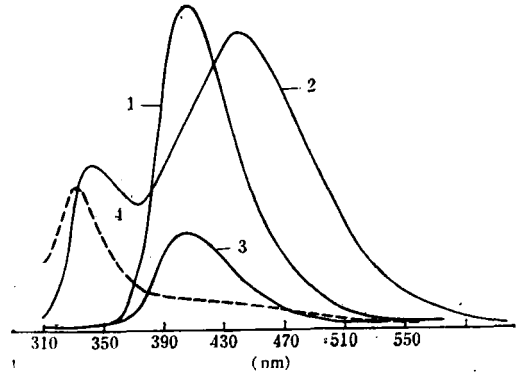


图2 TMPS 与水杨酸甲酯 ($1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{THF}$ 溶液) 的荧光发射光谱

1. TMPS ($\lambda_{\text{ex}} = 305 \text{ nm}$, $\times 0.1$)
2. 水杨酸甲酯 ($\lambda_{\text{ex}} = 305 \text{ nm}$, $\times 3$)
3. TMPS ($\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$, $\times 0.3$)
4. 水杨酸甲酯 ($\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$, $\times 3$)

图1中列出了 TMPS 光稳定剂与其他几种受阻哌啶化合物的吸收光谱图。图中可见, 2,2,6,6-四甲基哌啶化合物在 300 nm 处原仅有极其微弱的吸收, 而 TMPS 光稳定剂在此处则有极为强烈的吸收, 两者相差达 4—5 个数量级, 它比经过氧化后形成的有着较高吸收能力的四甲基哌啶氮氧自由基的吸收系数高约两个数量级, 充分说明经过改进后的新稳定剂具有良好的紫外吸收能力。图2列出了 TMPS 的荧光发射光谱, 图中可见, 当以 305 nm 波长的光进行激发时, TMPS 的荧光发射光谱的极大值在 410 nm 附近, 其 Stokes 位移达 100 nm 以上, 说明该化合物仍保持着优良紫外吸收剂——水杨酸甲酯的良好功能。值得提出的是当以相同波长光波对水杨酸甲酯激发时, 可在 350 nm 和 450 nm 两处观察到发射极大值, 然而对于水杨酸四甲基哌啶醇酯仅在 410 nm 发射荧光。由于 350 nm 波长的发光仍有足够大的能量使高聚物发生破坏, 因此十分显然 TMPS 有着比水杨酸甲酯更为理想的使高聚物光稳定的能力。在荧光发射光谱测定中, 我们还以 TMPS 中哌啶发色团的吸收波长 (220—240 nm) 为光源波长对它进行激发, 发现所得荧光发射光谱的极大值仍在 410 nm 处, 说明存在于 TMPS 中的两个发色团间可发生能量转移, 这表明该稳定剂对于远紫外辐射也有良好的稳定能力(图3)。

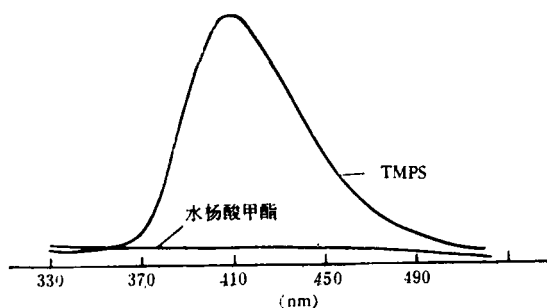


图3 TMPS 与水杨酸甲酯 ($1 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{THF}$ 溶液) 的荧光发射光谱
 $\lambda_{\text{ex}} = 220 \text{nm}$

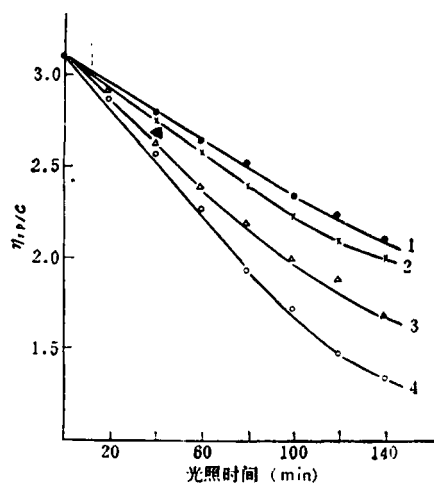


图4 PB 苯-四氢呋喃 (10:1) 溶液 ($1.364 \text{g}/100\text{ml}$) 在不同光稳定剂 ($9.09 \times 10^{-4} \text{mol}$) 存在时, 粘度随光照时间的变化
 1. TMPS 2. Tinuvin 770
 3. PDS 4. 无光稳定剂

图4列出了加入不同稳定剂的聚(顺丁二烯)溶液经光照后粘度变化的动力学曲线。图中可见,当聚(顺式丁二烯)溶液中未加入光稳定剂时溶液的粘度在光照下迅速变低,表明高聚物分子的光降解以较快速度进行。然而在溶液中加入不同品种的稳定剂后,光降解的速度变慢,但不同光稳定剂的光稳定能力是不同的,其次序为 $\text{TMPS} > \text{Tinuvin 770} > \text{PDS}$ (苯乙烯和甲基丙烯酸四甲基哌啶醇酯的共聚物)。表明经改性后的新型受阻哌啶光稳定剂 TMPS 对于紫外辐射确有较优的光稳定能力,值得进一步研究及推广。

参 考 文 献

- [1] Sedlar, J., Marcha, J. and Petruj, J., *Polym. Photochem.* 1982, 2, 175.
- [2] Yang, Y. Y., Rabek, J. F., Lucki, J. and Ranby, B., *Polym. Photochem.* 1983, 3, 47, 97.
- [3] Allen, N. S., *Makromol. Chem.*, 1980, 181, 2413.

**SYNTHESIS AND EVALUATION OF THE NEW
PHOTOSTABILIZERS OF POLYMERS—
2, 2, 6, 6-TETRAMETHYL-4-
PIPERIDINYLSALICYLATE**

DAI Guangsong, LIU Lusheng and WU Shikang
(Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

In this work, a new photostabilizer—2, 2, 6, 6-tetramethyl-4-piperidinylsalicylate (TMPS) has been synthesized by ester-exchange reaction between 2, 2, 6, 6-tetramethyl-4-piperidinol and methylsalicylate. Its physical characteristics including data of nitrogen content, infrared spectrum and NMR spectrum were shown. The photostabilizing effect of TMPS and Tinuvin 770, PDS on the photodegradation of cis-1, 4-polybutadiene has been investigated for comparison. The results observed show that the most effective stabilizer of the three is TMPS. The reason of the good photostabilizing effect of TMPS was discussed by fluorescence spectra.