

聚酮类高分子材料的光降解*

冯亚凯** 孙经武

(天津大学应用化学系, 天津, 300072)

提要 对聚酮类高分子材料的光降解机理作了概括性论述。着重讨论了由一氧化碳和烯烃形成的在主链中含有羰基的聚酮类材料的光降解机理。它们一般按照 Norrish I 和 Norrish II 型发生光降解反应, 而对于没有 γ -氢的聚酮则不能发生 Norrish II 型反应。

关键词 聚酮, 光降解, 一氧化碳共聚物

1 前言

为了减少废弃塑料造成的严重环境污染, 必须向可降解高分子材料方向发展。目前已有光降解和生物降解两类可降解高分子材料。国内虽有许多文献报道光降解高分子材料, 但大部分局限于淀粉接枝或淀粉共混改性塑料和在塑料中添加光敏剂的研究, 这两类塑料虽然都可以光降解, 但不能完全光降解。而聚酮类高分子材料尤其是在主链中含有羰基的聚酮能够完全光降解成小分子, 不会给环境带来污染。

聚酮分子链中含有大量的羰基, 能够发生和小分子酮类相似的光化学反应。聚酮的最大吸收波长范围在 280 nm~290 nm, 太阳光中恰好存在该波长的紫外光。室内因玻璃门窗的吸收作用, 该波长的紫外光大为减少, 所以聚酮类高分子材料在室外容易发生光降解, 而在室内比较稳定。各种聚酮发生光降解反应都是因为分子中的羰基, 但是它们的具体机理不相同。下面具体讨论 6 种聚酮类高分子材料的光降解机理。

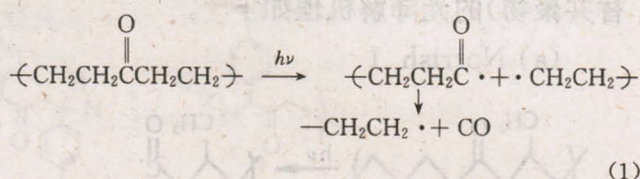
2 光降解机理

2.1 一氧化碳与乙烯无规共聚物

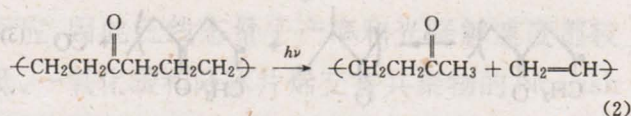
一氧化碳与乙烯经自由基聚合生成无规共聚物(E/CO)。Dow Chemical 和 Dupant 等公司

已经工业规模的生产该聚酮, 但条件苛刻, 必须在高温高压下才能将 CO 引入高分子链中。对 E/CO 降解机理研究较为成熟, 一般认为是按 Norrish I 和 Norrish II 型反应^[1]。

(a) Norrish (I)



(b) Norrish II



这两个反应都引起断链, 导致分子量降低, 通常温度下主要发生 Norrish II 型反应。Norrish I 型反应有很强的温度依赖性, 室温时它仅占 10%, 在 120℃ 时它的量子产率与 Norrish II 型反应基本相同。光降解过程中, 碳碳双键数目起初增加、然后减少, 这是因为 Norrish I 型反应产生的自由基引发双键聚合的缘故。



冯亚凯 讲师, 1966 年生。1985 年被保送南开大学化学系, 1992 年获得理学硕士学位后, 于天津大学应用化学系任教。1993 年起于本校化工系攻读博士学位, 主要从事于利用一氧化碳合成聚酮类高分子材料及其光降解性能的研究。现已发表 10 余篇论文, 获科研成果 1 项, 为天津市 21 世纪青年基金承担人。

* 天津市 21 世纪青年基金资助课题。

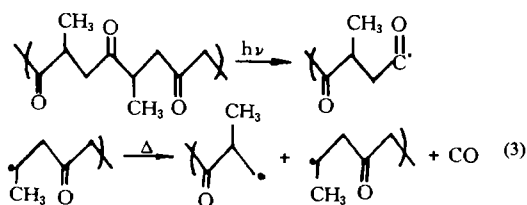
** 联系人。

由上述机理可知, E/CO 的光降解依赖于分子链中羰基的链断裂, 因此均聚物与 E/CO 共混物光降解性能没有 E/CO 的效果好^[2]。但是利用 E/CO 共混的方法(例如 E/CO 与聚丙烯、SBS 橡胶、氯化聚乙烯等共混)可以赋予非光降解高分子材料制品光降解性能^[3,4]。为了提高光降解速度, 可在共混物中加入二氧化钛和 2-乙基己酸铁等^[5]。与生物降解材料(如淀粉、纤维素等)共混可得光和生物降解高分子材料^[6]。然而 E/CO 分子链较为规整、熔点高, 对共混加工不利, 因此在共聚时引入第三种共聚单体(如丙烯)可降低共聚物的熔点, 而对光降解性能无影响^[7]。

2.2 一氧化碳与 α -烯烃交替共聚物

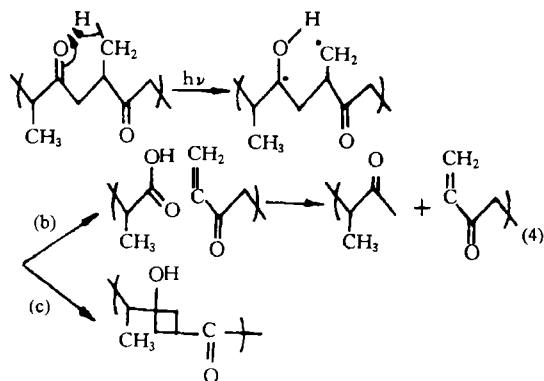
2.2.1 CO/P 的光降解 CO/P(CO 和丙烯交替共聚物)的光降解机理如下^[8]。

(a) Norrish I



(b) Norrish II

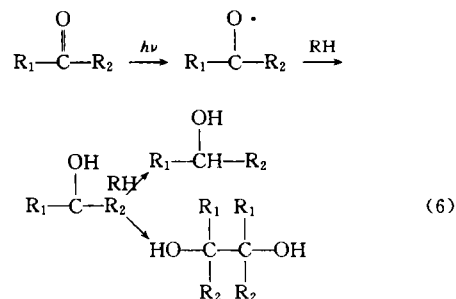
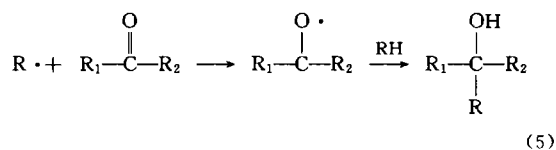
(c) 环化反应



CO/P 的光降解反应导致分子量降低和重量减少; Norrish II 型反应产生双键端基, 它和相邻的羰基构成 α, β -不饱和酮结构(即 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-$), 该共轭结构使得羰基吸收峰发生

红移现象; 红外光谱中 912 cm^{-1} 和 3480 cm^{-1} 吸收峰增强。笼蔽效应导致 Norrish I 型反应对主链的光降解贡献较小。随着介质粘度的增加, 光降解反应产生的自由基对偶合所占的比例增加, 所以在本体 CO/P 和高结晶态 CO/E 中, 自由基对偶合效率较高。

3480 cm^{-1} 强吸收峰说明聚酮光降解产生羟基结构, 除机理(4)生成羟基外, 还有以下两种可能的机理。



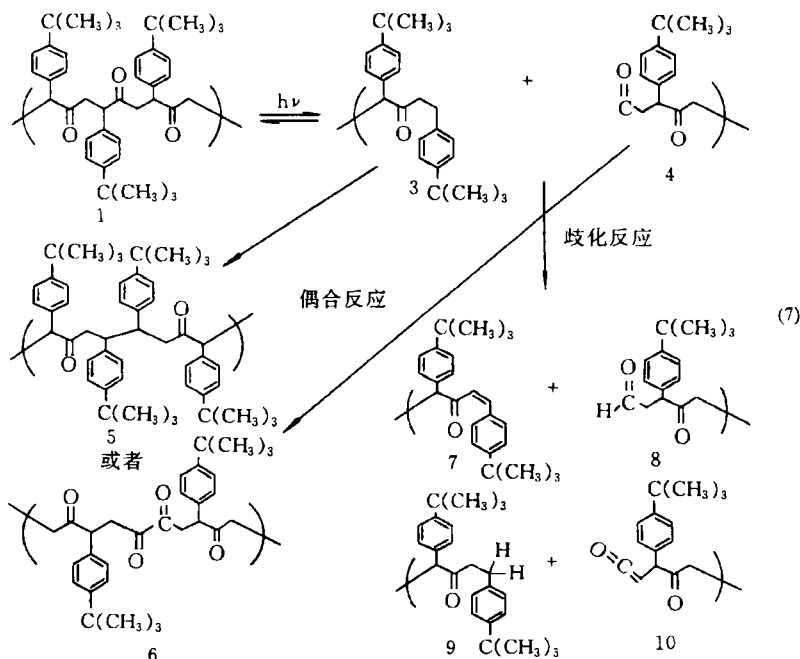
机理(5)和机理(4)的主要不同是, 机理(4)为分子内反应, 机理(5)是分子间的反应。在机理(6)中, 如果酮自由基浓度较高、寿命较长, 则互相结合为片呐醇。

2.2.2 CO/E 交替共聚物光降解机理 CO/E 交替共聚物的结构和 CO/P 的不同, 它没有 γ -H, 在紫外光照射时不能生成双键, 因此 IR 光谱中没有 900 cm^{-1} 吸收峰, 但是有 3480 cm^{-1} 峰, 这说明 CO/E 光降解时有羟基生成。但它不是按机理(4)发生反应的, 这是因为 CO/E 不含 γ -H。CO/E 受光照产生的自由基发生提取氢的非辐射松弛过程, 所以 CO/E 是按机理(5)生成羟基的^[9]。

CO/E 共聚物的重量减少的速度比 CO/P 的低 3 倍。这说明 CO/P 的 Norrish I 型反应速度比 CO/E 的大。CO/E 的结构规整度和结晶度比 CO/P 的高, 因此 CO/E Norrish I 型反应产生的初始自由基被包于高结晶的 CO/E 共聚物中, 笼内再偶合的几率大于 CO/P, 所以

导致 CO/E 聚合物的 Norrish I 型反应的量子产率低于 CO/P。

2.2.3 一氧化碳和对-叔丁基苯乙烯交替共聚物光降解机理



Norrish I 型断裂产生一对三线态自由基(即苄基自由基 3 和酰基自由基 4)。这些物种可能的反应有:(a) 偕自由基对再偶合为交替共聚物;(b) 与相同的自由基偶合为共聚物 5 或者 6;(c) 歧化为苯乙烯 7 和醛 8 或者苯酮 9 和乙烯酮 10。此外还会发生酰基自由基脱羰基反应^[10]。一氧化碳和对-叔丁基苯乙烯交替共聚物的分子结构和 CO/E 的类似,都没有 γ -氢,因此它也不能发生 Norrish II 型反应,所以它的光降解是以 Norrish I 型的 α 断裂为主的光化学反应过程。

2.2.4 一氧化碳和降冰片烯交替共聚物光降解机理

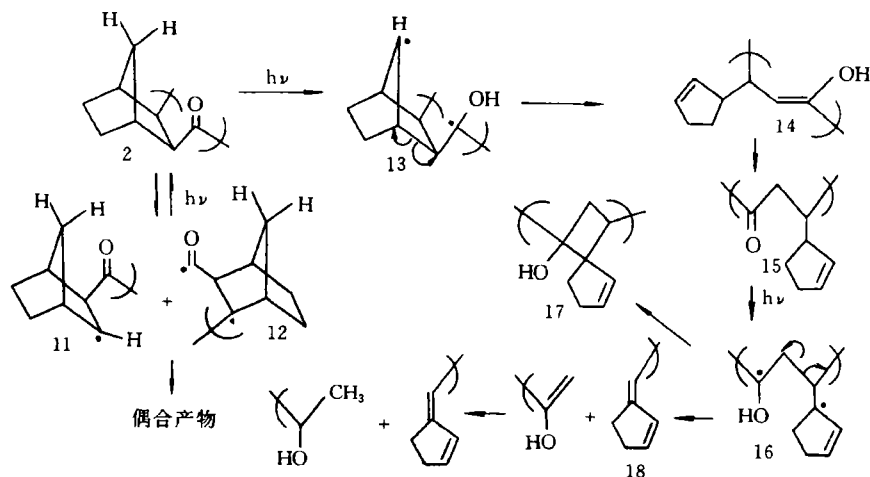
机理(8)为一氧化碳和降冰片烯交替共聚物 2 预期光化学反应过程。与一氧化碳和对-叔丁基苯乙烯交替共聚物的激发和系间越迁类似,一氧化碳和降冰片烯交替共聚物也产生被激发三线态。该聚合物刚性较大,易于发生荧光

机理(7)表示一氧化碳和对-叔丁基苯乙烯交替共聚物光降解反应过程。初始光激发生成激发单线态,该单线态能够有效地经系间越迁为激发三线态。被激发的聚合物从三线态经过

反应,因此三线态量子产率和光降解速度都较低。一氧化碳和降冰片烯交替共聚物的 Norrish I 型断裂反应生成降冰片烯仲自由基 11 和酰基自由基 12。1,4-双自由基 13 经 β -消除生成烯醇 14,14 快速互变为酮式结构 15。15 在 308nm 波长光照下被激发,发生从烯丙位上 1.5-H 原子除去反应生成 1,4-双自由基 16。定域的 1,4-双自由基(例如 13 和 16)在溶液中不能使用电子顺磁共振方法测定^[11]。16 的最终反应是关环反应生成螺环丁烷结构 17 或者消去反应生成双烯 18。如果发生关环反应聚合物的分子量不会发生变化,只有消去反应才使聚合物分子量减小,因此一氧化碳和降冰片烯交替共聚物的分子量降低速度比一氧化碳和苯乙烯交替共聚物小得多^[10]。

2.3 含酯结构的聚酮

为了增加聚酮的生物降解性能和光降解性能,可采用双氧水或过氧酸等氧化剂将聚酮氧



化为含有酯结构的聚酮类高分子材料^[12]。此外,利用含有羰基的二元羧酸和二元醇反应可制备出另一类含酯结构的聚酮,例如聚酮式庚二酸丁二酯分子链中酯基和羰基呈交替结构,在 300 nm 紫外光照射时,能够发生典型的 Norrish I 型反应。Plooard 和 Guillet 发现酮二

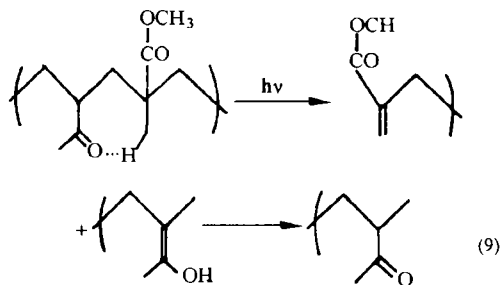
酯同系物 $\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_n-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_n-\text{COOCH}_3$ 和它们的共聚酯的光降解取决于 n 值。当 $n=2$ 时,主要发生 Norrish I 型反应或光还原反应;当 $n=3$ 时,发生 Norrish II 型反应的量子产率比通常的高;当 $n=4$ 时,Norrish I 型反应和 Norrish II 型反应都发生,它们的量子产率与在相同光降解条件下未被取代的脂肪酮相近。在分子主链中含有羰基的聚酮,无论是一氧化碳与乙烯、丙烯共聚物,还是含酯结构的聚酮,它们断链的量子产率均约为 0.01,这是该类聚酮的一般规律。

2.4 侧链含有羰基的聚酮

2.4.1 聚甲基乙烯基酮及其共聚物 在 80℃ 下,聚甲基乙烯基酮按 Norrish I 型反应光降解,生成的自由基可以从聚合物(PH)上夺取氢,生成乙醛和甲烷。甲基乙烯基酮和甲基丙烯酸甲酯共聚物光降解的断链反应要经过一个七元环中间产物,在这个七元环中,发生从甲基夺取氢的反应^[13](机理 9)。主链断裂的高量子产

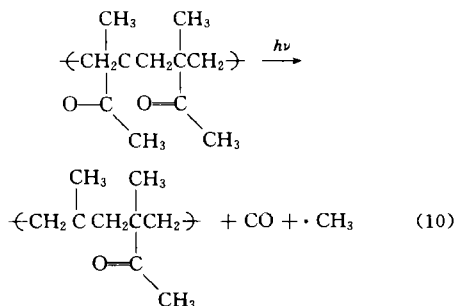
率(0.20 ± 0.02)表明酯羰基妨碍主链上激发能量的传递。

2.4.2 聚甲基异丙烯基酮 在较高的温度(150~190℃)下,聚甲基异丙烯基酮光降解析出大量的单体,反应机理如本节(a)~(c)所示^[14]。虽然有单体放出,但是分子量迅速降低主要是由于侧链的 Norrish I 型反应后接着发生的无规断链反应。

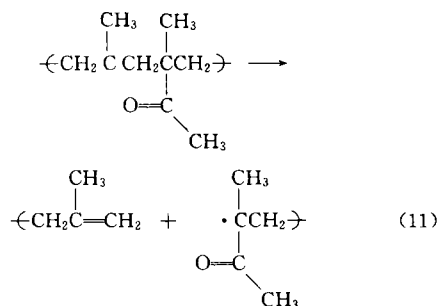


示^[14]。虽然有单体放出,但是分子量迅速降低主要是由于侧链的 Norrish I 型反应后接着发生的无规断链反应。

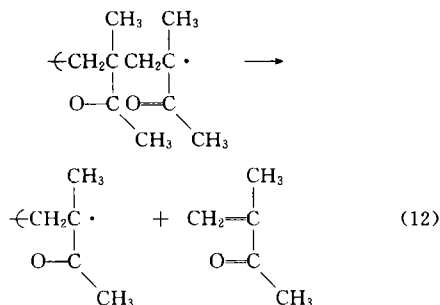
(a) Norrish I 型光降解



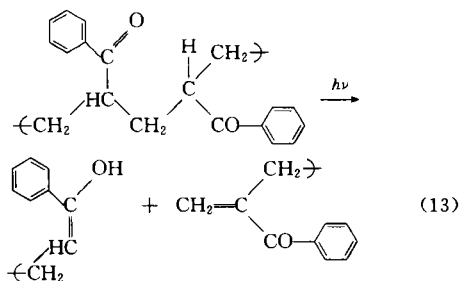
(b) 生成的大分子自由基的歧化反应



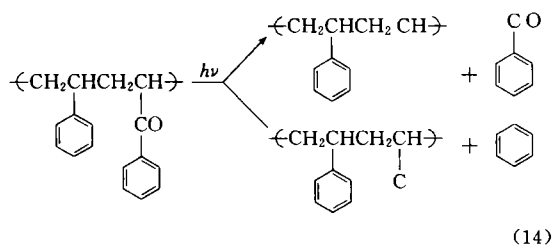
(c) 链末端自由基引起的“开拉链”反应



2.4.3 聚苯乙烯基酮及其共聚物 聚苯乙烯基酮有很宽的紫外吸收谱,骨架的叔碳原子上有一个电负性苯甲酰取代基,使得 Norrish II 型断裂速度增加,因此聚苯乙烯基酮主链断裂的主要反应是 Norrish II 型反应(机理 13)。



而对聚苯乙烯基酮和苯乙烯共聚物在固态或溶液中的光降解反应研究表明该共聚物的 Norrish I 型反应为机理(14)。



该反应生成的自由基从共聚物夺取氢,生成高

分子自由基。共聚物的 Norrish II 型反应和机理(13)类似^[13]。从机理(13)可知 Norrish II 型反应也必须有 γ -氢,所以 α -甲基苯乙烯和苯乙烯基酮共聚物的光降解速度比苯乙烯和苯乙烯基酮共聚物的要慢得多。

3 结束语

聚酮类高分子材料的光降解具体机理不尽相同,但是它们的光降解本质是一致的,都是因为该材料中含有羰基,紫外光或太阳光照射导致羰基 $n-\pi^*$ 跃迁,随即发生 Norrish I 和 Norrish II 型光化学反应;对于没有 γ -氢的聚酮光降解则不能发生 Norrish II 型反应,所以降解速度较慢。到目前为止,聚酮光降解机理的报道仅限于纯聚合物,而没有涉及共混物,所以利用可降解性聚酮的共混物究竟能否完全降解还有待于今后的研究。开展聚酮类高分子材料的合成及其光降解的研究对开发碳一资源和减少环境污染具有重大意义。

4 参考文献

- 1 Saleh A J, Elizabeth A L. J Appl Polym Sci, 1994, 53: 411~423
- 2 Harlan, G M. Proceedings of Symposium on Degradable Plastics. Washington, D. C. : Society of Plastics Industry, 1987. 14
- 3 Hirose K, Inoue T. JP, 0436350. 1992
- 4 Yasuda N, Kokani K. JP, 04146948. 1992
- 5 Masatoshi K, Hirose K. JP, 0441558. 1992
- 6 Markovich R P, Hdah B A, Pichnic D I, et al. WO, 918944. 1991
- 7 Sakurada T, Yamamoto A. JP, 04230602. 1992
- 8 Davidson N S, et al. EP, 392759. 1990
- 9 Frank Y X, Jame C W Chien. Macromolecules, 1993, 26: 3485
- 10 Forbes M D E, et al. Macromolecules, 1994, 27: 1020
- 11 Closs G L, et al. J Chem Soc, 1992, 114: 3285
- 12 Chang B. US, 5140080. 1992
- 13 Kato M, Yoneshige Y. Makromol Chem, 1973, 164: 159
- 14 Shultz A R. J Polym Sci, 1960, 47: 267

Photodegradation of Polyketones Polymeric Materials

Feng Yakai, Sun Jingwu

(Applied Chemistry Department, Tianjin University, Tianjin 300072)

Summary In this paper photolysis mechanisms of polyketones polymeric materials are discussed in general. Photolysis mechanisms of polyketones with carbonyl in main chain, such as CO/E, CO/P, Co/St, random and alternating copolymers from carbon monoxide and olefins are discussed with emphasis. Norrish type I and II reactions always take place in photodegradation, but Norrish type II reaction does not occur for polyketones without γ -H.

Key words Polyketone, Photodegradation, Carbon monooxide copolymer

=====

1995 年度中国化学会高分子学科诸项奖励获奖者简介

1. 高分子化学育才奖

经中国化学会高分子委员会推荐, 中国化学会授予 1995 年度中国化学会高分子化学育才奖的同志为:

何炳林 南开大学高分子研究所

杨士林 浙江大学化学系

2. 高分子科学创新奖

创新奖的候选论文取自在《高分子学报》、“Chinese J. Polym. Sci.”和《高分子通报》期刊上已发表的创造性的优秀论文。经中国化学会委托《高分子学报》编委会评定, 获 1995 年度中国化学会高分子科学创新奖的同志为:

(1) 高分子化学获奖者

陈远荫 武汉大学化学系

获奖论文: 冠醚-聚硅氧烷功能高分子的合成和应用

(2) 高分子物理获奖者(两人共享)

王新久 北京大学化学系(原工作单位清华大学化学系)

获奖论文: 刚柔相嵌液晶高分子的二级相变温度

赵得绿 中国科学院化学研究所

获奖论文: 聚合物体系散射函数的热力学基础

(3) 高分子科学邀请报告荣誉奖(待评)

3. 高分子基础研究王葆仁奖

经中国化学会委托高分子委员会评定, 获 1995 年度中国化学会高分子基础研究王葆仁奖的同志为:

(1) 杨小震 中国科学院化学研究所

获奖项目名称: 用分子模拟法研究高分子链的构象局部运动与高分子链的性质

(2) 李 强 中国科学院化学研究所

获奖项目名称: 聚合物共混体脆韧转变及断裂非平衡统计理论

(3) 陈晓农 北京化工大学高分子系

获奖项目名称: C-NMR 波谱法研究丁苯共聚物的序列结构、分布及其应用

以上诸项奖励已于 1995 年全国高分子学术论文报告会闭幕式上颁发。

(中国化学会)