

讲 座

聚合物光老化、光稳定机理与光稳定剂(下)

吴茂英

(广东工业大学轻工化工学院, 广州 510090)

摘要:大多数聚合物材料,包括塑料、橡胶、纤维、涂料等,在户外使用时会发生光老化而使使用寿命缩短。为有效防止聚合物材料的光劣化,人们已对聚合物的光老化和光稳定机理进行了广泛的研究并先后研发出了几个类型的光稳定剂。但由于户外应用范围不断扩大和环境不断恶化正使聚合物的光老化变得越来越复杂而光防护难度也日益加大,因此国内外有关聚合物光老化、光稳定机理的研究和光稳定剂的研发一直十分活跃。本文下篇阐述光稳定剂的作用机理并综述光稳定剂的研发进展。

关键词:聚合物;光稳定机理;光稳定剂

2 光稳定剂及其作用机理

根据上述聚合物光老化机理,大多数常用聚合物光老化是由于含有微量杂质发色团引起的。原理上,解决这些聚合物耐光性问题的根本方法是改进合成、加工和储存工艺及条件以避免或减少引进杂质发色团。但是,由于这种方法的实际实施难度很大,因此直到目前所能达到的效果是非常有限的。在实践中实际行之有效的聚合物光稳定方法是使用各种称之为“光稳定剂”的添加剂。通过以上对聚合物光老化机理的分析可以看出,一种添加剂如果具有下列功能之一,它将是一种有效的光稳定剂:(1)阻止或减少聚合物对紫外线吸收;(2)以非自由基方式分解聚合物中的氢过氧化物;(3)猝灭激发态聚合物分子或单线态氧;(4)钝化重金属离子;(5)捕获自由基。其中,(1)~(4)阻止光引发,而(5)切断自由基反应链增长。同时具备多种功能的光稳定剂,由于协同效应,将具有更为突出的光稳定效能。目前已开发的光稳定剂按其作用机理不同可分为:(1)光屏蔽剂、(2)紫外线吸收剂、(3)激发态猝灭剂、(4)氢过氧化物分解剂、(5)自由基捕获剂等五类。但是,根据有关研究已获得的认识,大多数光稳定剂实际上是多功能的。

2.1 光屏蔽剂

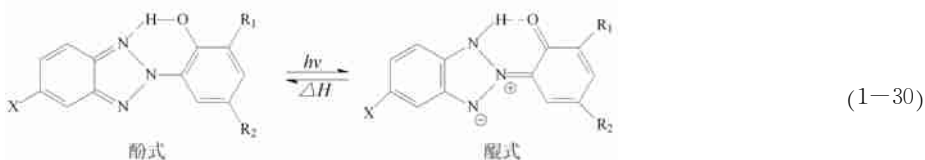
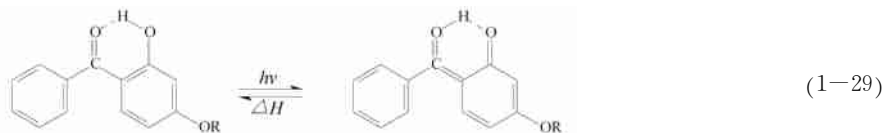
光屏蔽剂又称遮光剂,主要是碳黑、二氧化钛、氧化锌、二氧化铈等无机颜料,它们能反射或吸收太阳光紫外线,像是在聚合物与光源之间设置一道屏障,阻止紫外线深入聚合物内部,从而可使聚合物得到保护^[40~42]。碳黑具有独特的多核共轭芳烃结构,同时还含有邻羟基芳酮、酚、醌等基团以及稳定的自由基^[43~45],因此,对聚合物同时具有紫外线屏蔽、激发态猝灭以及自由基捕获等作用^[45,46]。碳黑作为聚合物的光稳定剂具有很高的效能,仅由于其黑色才限制了它的更广泛的应用。

2.2 紫外线吸收剂

紫外线吸收剂(UVA)是一类能选择性地强烈吸收对聚合物有害的太阳光紫外线而自身具有高度耐光性的有机化合物。文献报道的具有这种特性的化合物有多种类型,包括邻羟基二苯甲酮、邻羟基苯并三唑、邻羟基苯并三嗪、水杨酸酯、苯甲酸酯、肉桂酸酯、草酰苯胺等^[47,48]。但是,由于实用的光稳定剂还需同时满足多方面其它性能要求,因此目前工业上广泛应用的主要是二苯甲酮、苯并三唑等类型邻羟基芳香化合物。邻羟基二苯甲酮和邻羟基苯并三唑紫外线吸收剂的分子结构通式如下图中(1)、(2)所示。



邻羟基芳香化合物紫外线吸收剂可形成分子内氢键(IMHB)螯合环,其耐光性来自于它们能通过非常快速的激发态分子内质子转移(ESIPT)和高效无辐射去活过程(IC)进行可逆酚式-醌式互变异构转换循环而有效地将激发能转化为无害的热能^[13, 49~57]。邻羟基二苯甲酮和苯并三唑的光致可逆酚式-醌式互变异构过程分别见式(1-29)和(1-30)。



不断深入的光谱实验研究和量子力学计算分析已揭示,虽然通过激发态分子内质子转移(ESIPT)进行可逆酚式-醌式互变异构转换是邻羟基芳香化合物紫外线吸收剂耐光性的基本光物理机理(见图 1-2),但不同类型化合物体系的具体过程有所不同^[11]。根据文献^[58~60]报道,邻羟基二苯甲酮(*o*-hydroxy BP)UVA 可能通过多种渠道消散激发能,除图 1-2 所示的基本过程外,还包括形成三线态(图 1-3)在内的其它路径。

根据目前已经得到的实验数据尚难确定哪种过程是起主要作用的。

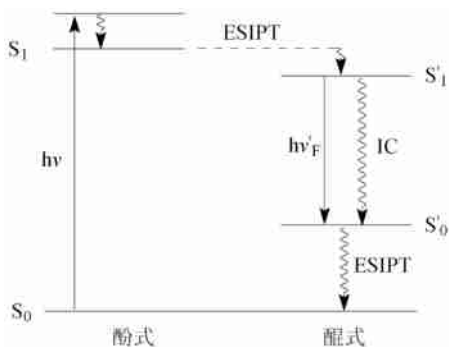


图 1-2 邻羟基芳香化合物 UVA 消散激发能基本模式

Figure 1-2 Basic mode of excited state energy dissipation in *o*-hydroxy aromatic UVA

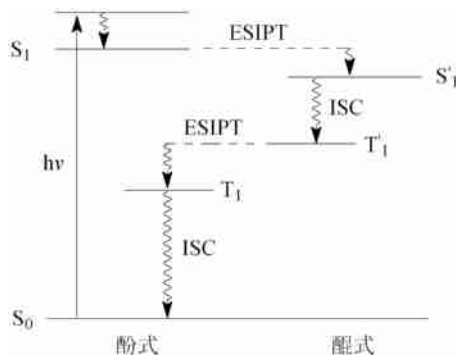


图 1-3 邻羟基二苯甲酮 UVA 通过三线态的激发能消散模式

Figure 1-3 Excited state energy dissipation mode via triplet in *o*-hydroxy BP UVA

直到到目前为止,有关的研究均显示邻羟基苯并三唑(*o*-hydroxy TA)UVA 仅通过图 1-2 所示的光物理途径消散激发能^[61~74]。但是,最近有文献^[63, 67]指出在激发态 S_1 和 S_1' 之间可能存在一个激发态中间体 X^* , 推测它可能是一个绕 C—N 中心键扭曲(角度 $<90^\circ$)和/或 IMHB 内氢原子发生面外弯曲的构象,相应的能级图见图 1-4(a);也有研究^[75, 76]表明, S_1' 可能要经中间态 $S_1' \rightarrow S_0''$ 过渡后再转换到 S_0' , S_0'' 是由 2 号 N 原子重新杂化形成的折迭型醌式构象,相应的能级图见图 1-4(b)。

然而,邻羟基芳香化合物 UVA 用作添加剂比用作表面屏蔽剂时具有更高的光稳定效能的实验事实说明它们兼具紫外线吸收作用以外的其它光稳定功能^[49, 77]。许多研究者根据这些紫外线吸收剂能使聚

程有效发生,猝灭剂与发色团之间的距离不能大于 1.5nm ^[61,85]。在假设猝灭剂和发色团呈随机分布的情况下所作的计算表明,在猝灭剂与发色团的间隔 $\sim 1\text{nm}$ 时要达到 50% (wt)猝灭所需的猝灭剂浓度必须 $\geq 10\%$,由此看来这种过程对聚合物光稳定作用重要性不大^[61,86,87]。但是,如果猝灭剂与发色团之间存在某种缔合时,这一结论将不成立。另外,当发色团为单线态氧时,由于它寿命较长且活动性强,上述结论也失效。

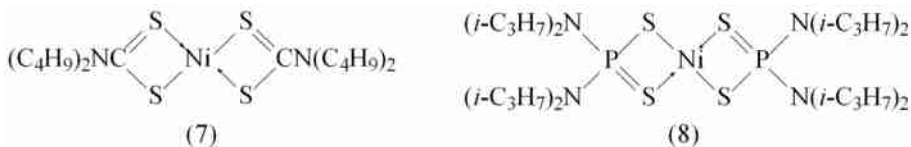
许多早期的研究已经证实过渡金属配合物对脂肪族^[88]和芳香族^[89]羰基及稠环芳烃^[83]的光活性激发单线态和三线态具有猝灭作用。

鉴于氢过氧化物是聚合物,尤其聚烯烃,光氧化的重要引发源,激发态 $-\text{OOH}$ 基团的猝灭显然对聚合物的光稳定具有重要作用。可惜的是,过氧基 $\text{O}-\text{O}-$ 吸收紫外线就会瞬即解离,因此通过通常的长程或碰撞能量转移过程直接猝灭氢过氧化物激发态是不可能的^[90],除非 $-\text{OOH}$ 基团通过氢键等相互作用与猝灭剂发生了缔合。但是有研究指出,在有羰基存在时 $-\text{OOH}$ 基的断裂速率增大,说明激发态羰基的能量可以转移给 $-\text{OOH}$ ^[91]。因此,猝灭剂对羰基的猝灭间接地也就降低了一 OOH 对聚合物光氧化的引发作用。

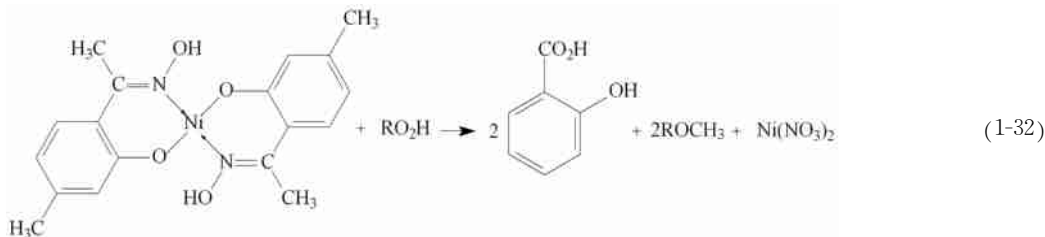
进一步的研究已发现,过渡金属配合物,尤其含硫配体配合物,也是单线态氧($^1\text{O}_2$)的有效猝灭剂^[92~94]。由于单线态氧只对不饱和键有较大的活性,因此,对于聚烯烃等饱和聚合物,单线态氧猝灭对光稳定作用的实际贡献不大,但对聚二烯等不饱和聚合物,单线态氧猝灭对其光稳定性将可能具有明显影响。

2.4 氢过氧化物分解剂

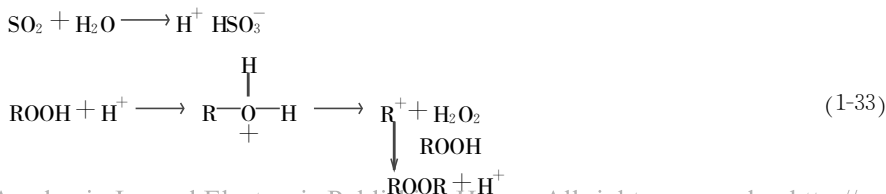
氢过氧化物分解剂是能以非自由基方式破坏聚合物中的一 OOH 基团的添加剂。氢过氧化物分解剂很早就用作聚烯烃的辅助抗氧化剂,但是这些辅助抗氧化剂通常不耐光,不能用作光稳定剂。可用于聚合物光稳定的氢过氧化物分解剂主要也是含硫或磷配体的镍配合物^[47,48],包括可用作激发态猝灭剂的化合物(3)~(6)以及下列化合物(7)和(8)。



氢过氧化物分解剂按作用机理不同可分为化学计量还原剂和催化氢过氧化物分解剂两类^[12]。第一类氢过氧化物分解剂在光作用下可与氢过氧化物发生快速的化学计量反应生成非自由基产物^[95],以化合物(6)为例,其反应如下:



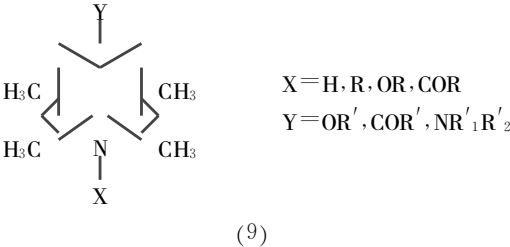
含硫配体的镍配合物属于第二类氢过氧化物分解剂,它们能还原氢过氧化物为相应的醇,而自身转化为一系列氧化值较高的硫化物,最终形成能有效催化氢过氧化物分解的 SO_2 (反应式(1-33))^[91,96,97]。



2.5 自由基捕获剂

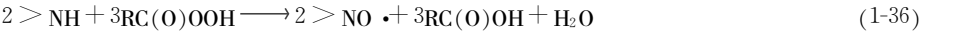
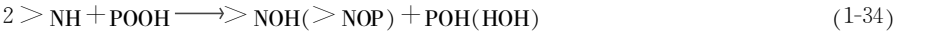
根据聚合物光老化机理,聚合物光稳定除可通过如上所述的光屏蔽、紫外线吸收、激发态猝灭、氢过

氧化物分解等光引发阻止机理达到外, 还可通过捕获和清除自由基以切断自动氧化链反应的方式实现。能够有效捕获和清除聚合物自由基的一类光稳定剂称为自由基捕获剂。由于这类光稳定剂主要是具有空间位阻的 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶衍生物, 因此也称为受阻胺光稳定剂(HALS), 其主要结构可用通式表示如下^[13, 47, 48]:

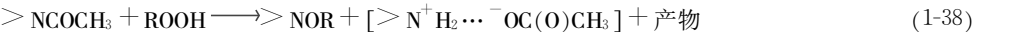
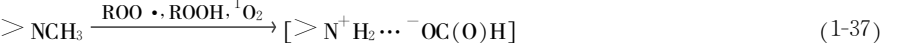


HALS 既不能吸收太阳光紫外线, 也不能有效猝灭激发态, 猝灭单线态氧的效能也很低。关于其光稳定机理, 现在被普遍接受的是它们可被聚合物基体因光氧化而产生的氧化性物质氧化为氮氧自由基($>NO\cdot$), 而 $>NO\cdot$ 正是 HALS 具有光抗氧性的关键^[98]。

在非极性聚合物体系, HALS 在其稳定机理的初始阶段可能形成了 $[HALS\cdots O_2]$, $[PH\cdots O_2]$, $[HALS\cdots POO\cdot]$ 等电荷转移配合物^[19]。仲 HALS 按反应式(1-34)~(1-36)被烷基氢过氧化物、烷基过氧自由基和过氧酸氧化为具有抗氧活性的 $>NO\cdot$ ^[98]。碱性 $>NH$ 与酸性 $POOH$ 之间的缔合 $[>NH\cdots HOOP]$ 有效地增加了反应(1-34)进行的可能性^[99]。



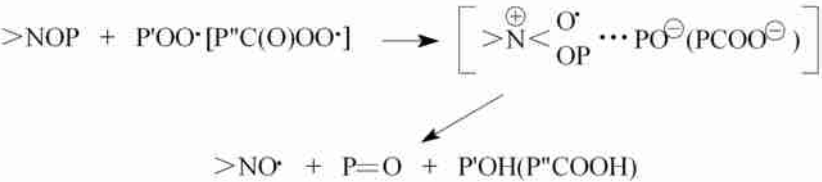
叔 HALS 被烷基过氧自由基、烷基氢过氧化物或单线态氧氧化成仲 HALS 的甲酸盐(反应式(1-37)), N -酰基 HALS 被烷基氢过氧化物氧化成仲 HALS 的乙酸盐(反应式(1-38)), O -烷基羟胺型 HALS 则按反应式(1-35)直接氧化成氮氧自由基^[100]。与有机弱酸形成盐并不影响 $>NH$ 被氧化为 $>NO\cdot$ ^[101]。



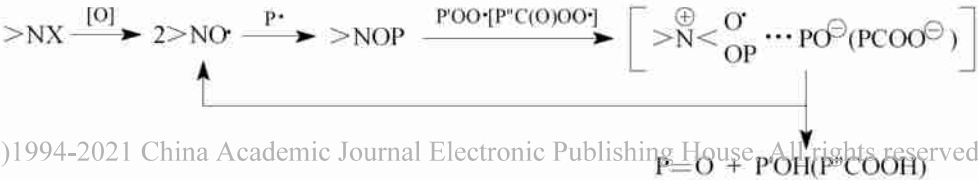
由此可见, 各类 HALS 均能在聚合物光氧化条件下转化为 $>NO\cdot$ 。 $>NO\cdot$ 是 HALS 光抗氧性的关键中间体, 它能去活大多数聚合物光氧化产物, 例如 $P\cdot$, $PO\cdot$, $POO\cdot$, $POOH$, $PC(O)OO\cdot$ 或 $PCOOH$ 。 $>NO\cdot$ 能非常快速地捕获大分子烷基自由基 $P\cdot$ 生成 $>NOP$ ^[102]:



而 $>NOP$ 又可被烷基过氧自由基和酰基过氧自由基氧化为 $>NO\cdot$, 而后者则还原为醇或羧酸^[103, 104]:



以上过程就构成了 HALS 光稳定作用的“循环再生机理”^[98, 103, 104]:



由于活性中间体 $>NO\cdot$ 是可循环再生的, 因此 HALS 具有类似于催化剂的高效性。

3 光稳定剂研发进展

3.1 光稳定剂研发目标

如前节所述按其主要作用机理的不同可分为光屏蔽剂、紫外线吸收剂、淬灭剂、氢过氧化物分解剂和自由基捕获剂的聚合物光稳定剂早在 20 世纪 70 年代初之前就已研究开发出来并获得实际应用。根据聚合物光老化和这些光稳定剂的光稳定作用机理,似乎这些光稳定剂的联用已可为聚合物构筑一个非常完善的光稳定体系。但是,直到目前已经开发的光稳定剂体系实际上只能适用于特定应用条件和环境下某些品种聚合物材料的光稳定。这主要是因为这些光稳定剂或多或少还存在以下技术问题而使其光稳定功能不能得到充分发挥^[13, 105~107]: (1) 相容性差,不能在聚合物中均匀分布; (2) 对热、光不稳定,在加工或使用过程降解; (3) 易挥发、迁移、渗出、被介质抽提,在加工或使用过程流失; (4) 可与聚合物、并用添加剂或环境化学物质反应,在加工或使用过程失效; 等等。与此同时,颜色、毒性、环境污染以及价格问题也影响了光稳定剂的推广应用。弄清影响光稳定剂应用性能的各种物理-化学因素及其规律性是光稳定剂基础研究的目标,而充分利用基础研究所获得的认识通过各种物理-化学手段开发出综合性能不断接近下述“理想”条件的新型光稳定剂(体系)则是光稳定剂开发研究的动向。理想光稳定剂可定义如下^[12, 47, 48, 108, 109]: (1) 与聚合物相容,能在其中均匀分布,不迁移,不渗出; (2) 能高效抑制聚合物光老化; (3) 不因加工或使用过程中的热、光作用而降解; (4) 在加工或使用过程不挥发,不被水或其它液体介质抽出,不向固体介质转移; (5) 不与聚合物、其它添加剂和环境化学物质反应; (6) 不影响聚合物的加工和使用性能; (7) 不吸收可见光,不使聚合物着色; (8) 无毒,不污染环境; (9) 价格便宜。

3.2 现有常用光稳定剂的性能特点

如前所述,光稳定剂可分为光屏蔽剂、紫外线吸收剂、淬灭剂、氢过氧化物分解剂和自由基捕获剂等五类,目前已有不少品种获得实际应用^[13, 47, 48],可惜的是现有常用品种的应用性能都还存在明显的美中不足之处: (1) 光屏蔽剂防护效果好、价格低,但具有遮光性和着色性,仅适用于不透明材料; (2) 紫外线吸收剂具有广泛的适用性,但由于其防护效果受制于朗伯一比耳定律,不能有效地保护制品表面和薄制品,与此同时,因属纯有机化合物,还存在易挥发、喷霜、迁移、被溶剂抽出等缺点,这不但影响了其效能发挥的持久性,同时也导致污染环境; (3) 激发态淬灭剂和氢过氧化物分解剂光稳定性能高、挥发性低、喷霜和迁移小并耐抽出,能有效地保护制品表面和薄制品,但色深、毒性和环污大、高温加工时会分解变色,与含硫添加剂存在对抗作用; (4) 自由基捕获剂色浅、光稳定效能突出、也能有效地保护制品表面和薄制品,但由于具有碱性,与酸性基质、添加剂存在对抗作用、酸性环境会使其性能受到影响,与此同时,与紫外线吸收剂一样,因属纯有机化合物,也存在易挥发、喷霜、迁移、抽出等缺点。

3.3 光稳定剂改进研究进展

鉴于常用光稳定剂尚存在明显的性能缺陷,为适应聚合物新品种不断涌现、户外应用领域不断扩大而使用环境又不断恶化(环境污染对臭氧层的破坏已导致到达地面的紫外辐射不断增强^[110])而提出的越来越高的技术、环保和经济性能要求,近年来国内外有关光稳定剂的研究正日趋活跃。从 CA 收录的情况可以看到,含镍配合物曾经是光稳定剂开发研究最热门的领域,但 20 世纪 80 年代以后,由于其毒性和环境污染问题引起关注,有关的研究已迅速降温。取而代之的是紫外线吸收剂和受阻胺光稳定剂的改性研究日趋活跃^[111]。目前国内外的主要研究方向是^[13, 112~119]: (1) 高分子量化(包括单体型和聚合型)、(2) 聚合物键合化(包括反应性光稳定剂共聚和接枝)、(3) 分子内多功能化、(4) 受阻胺低碱性化(即 N-酰基和 N-烷氧基化)。高分子量化可有效降低稳定剂的挥发、迁移和溶剂抽出性,从而可改进其效用持久性和使用安全性;聚合物键合化更可以实现稳定剂与聚合物基质的“永久性”结合,从而达到光稳定效能“永久性”发挥;分子内多功能化可实现分子内协同作用而有效提高稳定效能;受阻胺低碱性化则可降低其对酸性的敏感性,从而可扩大应用范围。遗憾的是这些改性措施也带来不少新的问题,例如:高分子量产品由于在基材中分散性差,其光稳定性能通常不如低分子量品种;反应性光稳定剂共聚难免影响聚合物的材料性能;聚合物键合化的较理想方式是表面接枝,这样可以大大减少光稳定剂用量,但接枝过程必须使

用有机溶剂导致存在环境污染问题,而接枝层易被磨蚀又使材料存在丧失保护的危险;许多情况下分子内多功能化会在热稳定性、相容性、色泽等方面对应用产生不良影响;与仲胺和叔胺型 HALS 相比,由于 *N*-烷氧基化不能分解氢过氧化物或过氧酸而 *N*-酰基 HALS 转化为 $\text{>NO}\cdot$ 的速率减慢,它们的光稳定性能有所降低。如何调和这些矛盾以获得最佳的改性效果已成为有关研究的焦点。根据有关的研究结果,单就技术性能优化而言,精心设计和构建分子结构^[120,121]是重要的解决办法,例如将非聚合型和聚合型高分子量产品的分子量分别控制在 500~600 和 2700 左右。但这又导致这些本来就涉及较复杂合成过程的改性技术的实施难度进一步加大,成本提高,并且产品性能稳定性难于控制。可能正因为这些不足使许多情况下这些有机和高分子化学改性所能达到的综合技术经济性能改进并不令人满意,因此,虽然目前已发表的专利很多(据统计^[122],1977~1996 年间,有关受阻胺光稳定剂的专利就有 1100 多件),但实现工业化生产并得到较好推广应用的成果不多(比较成功的是几种低聚型 HALS,如 Tinuvin 622、Chimassorb 944 和 Cyasorb UV-3346)。

4 结语

经过近半个世纪的努力,目前对聚合物光老化和光稳定机理已有较清晰的认识,同时已成功开发出光屏蔽剂、紫外线吸收剂、淬灭剂、氢过氧化物分解剂和自由基捕获剂等五类光稳定剂。就光稳定功能而言,这些类型光稳定剂的联用已可为聚合物构筑一个非常完善的光稳定体系。可惜的是,现有的常用品种在相容性、配偶性、光热稳定性、抗流失性以及卫生环保性和价格等方面都各有不足。因此,近 30 年来国内外从高分子量化、聚合物键合化、分子内多功能化以及受阻胺低碱性化方向对光稳定剂改进进行了大量的研究。但是,从目前已经取得的结果看,这些有机和高分子化学方法所能达到的综合效果似乎并不令人满意,实现实用化的成果不多。由此看来,发展光稳定剂还需考虑探索新的途径。

参考文献:

- [40] Deanin R D, Orroth S A, Eliassen R W, et al. Polym Eng Sci, 1970, 10, 228~234.
- [41] 朗比 B, 拉比克 J F. 聚合物的光降解、光氧化和光稳定. 崔孟元, 潘江庆, 顾立莹, 等译. 北京: 科学出版社, 1986; 380~384.
- [42] Allen N S, McKellar J F. In Allen N S, McKellar J F. Eds. Photochemistry of Dyed and Pigmented Polymers. London: Applied Science Publishers, 1980.
- [43] Donnett J B, Bansal R C, Wang M-J, editors. Carbon Black, Science and Technology, 2nd ed. New York: Dekker(Marcel), 1993.
- [44] Studebaker M L, Rinehart R W Jr. Rubber Chem Technol, 1972, 45, 106~116.
- [45] Mwila J, Miraftab M, Horrocks A R. Polymer Degradation and Stability, 1994, 44, (3), 351~356.
- [46] Szwarc M. The action of carbon black in stabilizing polymeric materials. J Polym Sci, 1956, 19, 589~590.
- [47] 根赫特 R, 米勒 H 编. 塑料添加剂手册. 成国祥, 姚康德等译. 北京: 化学工业出版社, 2000; 144~151.
- [48] 吕世光. 塑料橡胶助剂手册. 北京: 中国轻工业出版社, 1995; 253~299.
- [49] Allen N S. Polym Photochem. 1983, 3, 167~187.
- [50] Omson S M, Brown R G. Prog React Kinet, 1994, 19, 45~91.
- [51] Le Gourrierec D, Omson S M, Brown R G. Prog React Kinet, 1994, 19, 211~75.
- [52] Kosower E M, Huppert D. Ann Rev Phys Chem, 1986, 37, 127~156.
- [53] Catalan J, Fabero F, Guijarro M S, et al. J Am Chem Soc, 1990, 112, 747~759.
- [54] Catalan J, del Valle J C. J Am Chem Soc, 1993, 115, 4321~4325.
- [55] Rieker J, Lemmert-Schmitt E, Goeller G, et al. J Phys Chem, 1992, 96, 10225~10234.
- [56] Flom S R, Barbara P F. Chem Phys Lett, 1983, 94, 488~493.
- [57] Woessner G, Goeller G, Rieker J, et al. J Phys Chem, 1985, 89, 3629~3636.
- [58] Calvert J G, Pitts J N Jr. Photochemistry. New York: Wiley, 1967; 534.
- [59] Klopffer W. J Polym Sci, Symp, 1976, 57, 205~212.
- [60] Pospisil J, Klemchuk P P. Oxidation Inhibition in Organic Materials Vol II. Boca Roton, FL: CRC Press, 1990; 29.
- [61] Heller H J, Blummann H C. Pure Appl Chem, 1973, 36, 141~160.
- [62] Otterstedt J E A. J Chem Phys, 1973, 58, 5716~5725.
- [63] Werner T. J Phys Chem, 1979, 83, 320~325.

- [64] Woessner G, Goeller G, Kollat P, et al. J Phys Chem, 1984, 88, 5544~5550.
- [65] Kramer H E A. Farbe Lack, 1986, 92, 919~924.
- [66] Giggino K P, Scully A D, Leaver I H. J phys Chem, 1986, 90, 5089~5093.
- [67] Giggino K P, Scully A D, Bigger S W, et al. J Polym Sci; Polym Chem Ed, 1987, 25, 1619~1631.
- [68] Giggino K P, Scully A D, Bigger S W. ACS Symp Ser, 1988, 381, 57~79.
- [69] Goeller G, Rieker J, Maier A, et al. J Phys Chem, 1988, 92, 1452~1458.
- [70] Femoshino S J, Arnaut L J. J Photochem Photobiol A, 1993, 75, 21~48.
- [71] Arnaut L J, Femoshino S J. J Photochem Photobiol A, 1993, 75, 1~20.
- [72] Stueber G J, Lieninger M, Schettler H, et al. J Phys Chem, 1995, 99, 10097~10109.
- [73] Giggino K P. Photostabilization of Polymeric Materials. J Macromol Sci; Pure Appl Chem, 1996, 33, 1541~1553.
- [74] Keck J, Stuber G J, Kramer H E A. Angew Makromol Chem, 1997, 252, 119.
- [75] Hass K C, Schneider W F, Estevez C M, et al. Chem Phys Lett, 1996, 263, 414~422.
- [76] Estevez C M, Bach R D, Hass K C, et al. J Am Chem Soc, 1997, 119, 5445~5446.
- [77] Allen N S, Mudher M, Green P. Polym Degrad Stab, 1984, 7, 83~94.
- [78] Werner T, Kramer H E A, Kuster B, et al. Angew Makromol Chem, 1976, 54, 15~29.
- [79] Allen N S, Homer J, Mclellar J F. Makromol Chem, 1978, 179, 1575~1579.
- [80] Hutson G V, Scott G. Eur Polym J, 1974, 10, 45~50.
- [81] Chakraborty K B, Scott G. Eur Polym J, 1977, 13, 1007~1013.
- [82] Allen N S, Gardette J L, Lemaire J. Polym Degrad Stab, 1981, 3, 199~208.
- [83] Briggs P J, McKellar J F. J Appl Polym Sci, 1968, 12, 1825~1833.
- [84] Lamolla A A. In Lamolla A A, Turro N J. Eds. Techniques of Organic Chemistry, Vol 14. New York: John Wiley, 1969; Chapter 2.
- [85] Beavan S W, Phillips D J. J Photochem, 1975, 3, 349~363.
- [86] Felder B, Schumacher R. Angew Makromol Chem, 1973, 31, 35~54.
- [87] Carlsson D J, Wiles D M. J Macromol Sci, Rev Macromol Chem, C, 1976, 14, 155~192.
- [88] Chien J C W, Conner W P, J Am Chem Soc, 1968, 90, 1001~1006.
- [89] Crowan D O, Foss R P, Hammond G S. J Phys Chem, 1964, 68, 3747~3752.
- [90] Lissi E. Can J Chem, 1974, 52, 2491~2492.
- [91] Carlsson D J, Garton A, Wiles D M. In Scott G Ed. Development in Polymer Stabilization⁻¹. London: Applied Science Publishers Ltd, 1979, 219~259.
- [92] Guillory J P, Cook C F. Energy Transfer Process Involving Ultraviolet Stabilizers, Quenching of Excited States of Ketones. J Am Chem Soc, 1973, 95, 4885~4891.
- [93] Flood J, Russell K E, Wan J K S. Macromolecules, 1973, 6, 669~671.
- [94] Henderson W A, Zweig A. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1975, 13, 717~736.
- [95] Ranaweera R P, Scott G. Eur Polym J, 1976, 12, 591~597.
- [96] Al-Malaika S, Chakraborty K B, Scott G. In Scott G Ed. Development in Polymer Stabilization⁻⁶. London: Applied Science Publishers Ltd, 1983, 73~120.
- [97] Laver H S. In Scott G Ed. Development in Polymer Stabilization⁻¹. London: Applied Science Publishers Ltd, 1979, 167~196.
- [98] Pospisil J. Adv Polym Sci, 1995, 124, 87~189.
- [99] Sedlar J, Petruj J, Pac J, et al. Eur Polym J, 1980, 16, 663~669.
- [100] Kurumada T, Ohsawa T, Oda O, et al. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1985, 23, 1477~1491.
- [101] Carlsson D J, Zhang C, Wiles D M. J Appl Polym Sci, 1987, 33, 875~884.
- [102] Bowry V W, Ingold K U. J Am Chem Soc, 1992, 114, 4992~4996.
- [103] Klemchuk P P, Gande M E. Makromol Chem, Macromol Symp, 1989, 28, 117.
- [104] Step E N, Turro N J, Gande M E, et al. Macromolecules, 1994, 27, 2529~2539.
- [105] Luston J. In Scott G. Ed. Development in Polymer Stabilization⁻². London: Applied Science Publishers Ltd, 1980, 185~240.
- [106] Vink P. In Scott G. Ed. Development in Polymer Stabilization⁻³. London: Applied Science Publishers Ltd, 1980, 117~138.
- [107] Billingham N C, Calvert P D. In Scott G. Ed. Development in Polymer Stabilization⁻³. London: Applied Science Publishers Ltd, 1980, 139~190.
- [108] Malik J, Ligner G, Avar L. Polym Degrad Stab, 1998, 60, 205~213.
- [109] Girois S, Delprat P, Audouin L, et al. Polym Degrad Stab, 1999, 64, 107~114.
- [110] Andradóttir A, Hamid S, H. Hu X, et al. J Photochem Photobiol B, 1998, 49, 96~103.
- [111] Kikkawa K. Polym Degrad Stab, 1995, 49, 135~143.
- [112] 舒万良, 申雄军. 精细与专用化学品, 2002, (5): 3~5.

[113] Pospisil J. Angew Makromol Chem. 1988, 158/159: 221~231.
[114] Lau W W Y, Pan J Q. Desk Ref Funct Polym, by Arshady R. Washington D C: ACS, 1997. 621~634.
[115] 潘江庆. 高分子通报, 1992, (3): 138~146.
[116] 田丰涛, 黄德音, 张青. 中国塑料, 2000, 14(12): 12~15.
[117] 马洪玺. 金山油化纤, 2000, (2): 36~40.
[118] Minagawa M, Kikkawa K. Mackromol Chem, Macromol Symp, 1993. 70, 433~443.
[119] Vogl O, Stoeber L, Sustic A, Crawford J. ACS Symp Ser, 1999, 722: 298~311.
[120] Vogl O, Xi F, Jaycox G D, et al. Prog Pac Polym Sci, Proc Pac Polym Conf, by Anderson B, Imanishi Y. Berlin: Springer, 1989. 39~49.
[121] Pospisil J, Habicher W-D, Nespurek S. Polym Polym Comps, 2000, 8(8): 519~528.
[122] 张泽明. 精细石油化工, 1998, (2): 51~55.

Photo-aging and Photostabilization of Polymers and Light Stabilizers(II)

WU Mao-ying

(Faculty of Chemical and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090, China)

Abstract:Most polymeric materials, including plastics、rubbers、fibers、coatings and so on, underwent photo-aging when used outdoors and their services lifes were thus cut down. In order to protect effectively the polymeric materials from photo-deterioration, the mechanisms of photo-aging and photostabilization of polymers had been studied widespreadly and several types of light stabilizers developed successively. But since the photo-aging of polymers had been being made more and more complicated by the continuously extended ranges of use and deteriorated environment and their photo-protection becoming more and more difficult, the study of the mechanisms of photo-aging and photostabilization of polymers and development of light stabilizers were very active all the way at home and abroad. In the second part of this paper, the action mechanisms of light stabilizers were expounded and the advances in development of light stabilizers were reviewed.

Key words:Polymer; Light stabilizer; Photostabilization; Mechanism

(上接第 81 页)

Advances in the Research of Polymers for DNA Separation by Capillary Electrophoresis

ZHANG Wen-long, WANG Yan-mei

(Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract:This paper reviews the advances in the research of polymers for DNA separation by capillary electrophoresis. The separation ability of these polymers, which has different molecular architecture, such as homopolymers, random copolymers, block copolymers, graft copolymers, quasi-interpenetrating network and sparsely cross-linked “nanogels” polymers are discussed.

Key words:Capillary electrophoresis; Microchip-based capillary electrophoresis; DNA separation; DNA sequencing