

# 高分子量紫外线吸收剂 UV-1009 的合成

75-77  
朱绪恩 虞红

TQ320.4

(西北大学化工系, 710069, 西安太白北路1号, 第一作者 55岁, 男, 教授)

摘要 从 TEPIC(异氰尿酸三环氧丙酯)和高蚁脂肪酸及 DHB(2,4-二羟基二苯甲酮)为原料, 在催化剂作用下, 分步反应合成高分子量紫外线吸收剂 UV-1009。在确定的最佳合成工艺条件下, 收率为 89.9%, 高于文献值 69.3%。

关键词 紫外线吸收剂; UV 1009; 合成

分类号 O625.42

高聚物, 光稳定剂, 助剂

众所周知, 高分子材料在阳光、灯光、空间高能射线的照射下, 会迅速发生老化, 引起外观、机械性能和电性能等的显著变化, 这是一个多种因素综合作用的复杂过程, 其中最重要的是阳光中的紫外线和大气中氧的影响。为了延长高分子材料的使用寿命, 提高其抗老化能力, 人类研制出一类重要助剂——光稳定剂, 它或能屏蔽紫外线光波, 减少紫外线的透射作用; 或能强烈吸收高能量的紫外线, 进行能量交换, 以热能或其他无害的形式释放能量; 或能迅速地使已经被紫外线激发的高分子激发态猝灭返回基态; 或能极有效地捕捉因紫外光引发高聚物而产生的游离基, 从而达到保护高分子材料免受紫外线破坏的作用。

目前光稳定剂工业发展最快的是美国, 其次是日本、瑞士等, 这与这些国家合成材料工业比较发达有密切关系。在我国, 光稳定剂的研究和生产较发达国家晚, 始于 60 年代初期。截止 80 年代, 我国研制的光稳定剂有 50 多个品种, 但真正实现工业化生产的品种还不多, 而且都属于低分子量型的光稳定剂, 同时它们还存在着迁移性、相容性和耐热性等加工应用性能欠佳的缺点。国外发展比较先进的产品克服了以上缺点, 并向高分子方向发展。笔者研制的紫外线吸收剂 UV-1009 是在考虑以上性能的基础上设计出来的。研制结果表明 UV-1009 具有紫外吸收范围广、吸收系数大、热稳定性好、相容性优良, 有较强的耐水浸出性和无毒等特点, 而且原料立足国内, 合成工艺简便, 成本低廉, 有广泛的应用前景<sup>[1]</sup>。

## 1 UV-1009 的合成

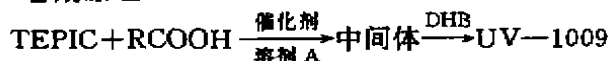
### 1.1 主要试剂和仪器

主要试剂: TEPIC(工业品提纯), DHB(CP), 脂肪酸(CP), 甲苯(CP), 甲醇(CP)等

仪器: PE2400 碳氢氮元素分析仪; Nicolet 60 SxR-FI 红外光谱仪(KBr 压片);

PERKIN-ELMER LAMBDA 17 紫外-可见分光光度计。

### 1.2 合成原理



### 1.3 合成方法

向装有冷凝器、电动搅拌器和温度计的 250 mL 四颈圆底烧瓶中加入 150 mL 溶剂 A, 6.0 g TEPIC, 5.7 g 高级脂肪酸和 0.54 mL 催化剂, 加热回流一段时间后, 再加入 8.5 g 提纯的 DHB, 继续加热回流。反应完成后, 在减压下蒸出溶剂 A, 得到黄色粘稠液体, 冷却后凝成固体。用甲醇对其进行重结晶, 得黄白色的粉状固体, 过滤晾干后称重为 18.1 g, 熔点 55~60℃, 收率 89.0%。

## 2 结果与讨论

2.1 红外吸收光谱和紫外吸收光谱见文献 2

2.2 元素分析结果见表 1

表 1 UV-1009 元素分析结果(%)

元 素	C	H	N
实测值	65.84	8.15	4.18
理论值	66.57	6.80	4.16

\* 为 3 次测定之平均值。

由表 1 看出实测值的 C 小于理论值, H 大于理论值。造成这种误差的原因可能是 TEPIC 平均环氧值为  $0.88 \times 10^{-2} \text{N/g}$ , 相当于每个 TEPIC 分子上平均只有 2.6 个环氧基, 所以我们在合成中难以得到纯粹的每分子光稳定剂含两个二苯甲酮基和一个酰氧基的理想化合物。

2.3 用甲苯作溶剂, 反应在 110℃ 下进行, 收率为 74.6%, 产品颜色为淡黄色。改用溶剂 A 后, 降低了反应温度, 收率为 89.9%, 产品外观为奶白色。实验结果表明, 用溶剂 A 代替甲苯, 既可以提高收率, 又可以改善产品外观。

2.4 该实验分两步进行, 即对加入高级脂肪酸和加入 DHB 后的两个反应阶段, 分别进行实验。实验方法为在溶剂 A 用量、催化剂用量和反应物投料比保持不变的条件下, 先固定第二步反应时间  $t_2$  为 5 h, 改变第一步反应时间  $t_1$ , 用基线校正的方法测定相应产品红外光谱中酯羰基峰( $1774 \text{ cm}^{-1}$ )和三嗪环羰基峰( $1696 \text{ cm}^{-1}$ )的峰高比  $H_1$ , 结果见表 2。

表 2  $t_1$  对  $H_1$  的影响

时间 $t_1/\text{h}$	2.5	3.0	3.5
峰高比 $H_1$	0.605	0.701	0.705

然后固定第一步反应时间  $t_1$  为 3 h 不变, 依次改变第二步反应时间  $t_2$ , 用基线校正法测定产品红外光谱中酯羰基峰( $1774 \text{ cm}^{-1}$ )和三嗪环羰基峰( $1696 \text{ cm}^{-1}$ )的峰高比  $H_2$ , 结果见表 3。

表 3  $t_2$  对  $H_2$  的影响

时间 $t_2/\text{h}$	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5
峰高比 $H_2$	0.623	0.721	0.740	0.784	0.780	0.771

由表 2 可以看出, 当保持  $t_2$  为 5 h 时, 在  $t_1=3\text{h}$  之前,  $H_1$  随时间变化较快; 而当  $t_1 \geq 3\text{h}$  时,  $H_1$  基本不变, 它表明 TEPIC 和高级脂肪酸的酯化反应已趋饱和。因此, 取  $t_1$  为 3 h 较好。由表 3 发现当  $t_1$  固定为 3 h 和  $t_2$  为 4.5~5.0 h 时, DHB 与 TEPIC 的反应程度最完全。为了进行对比, 将摩尔比分别为 1:1 和 1:2 的 TEPIC 和 DHB 充分混合均匀后, 测定其红外光谱, 并计算  $H_2$  值, 当 TEPIC:DHB=1:1 时,  $H_2=0.317$ ; 当 TEPIC:DHB=1:2 时,  $H_2=0.808$ 。由表 3 可以看到当  $t_2=4.5\text{h}$  时, 其产品的  $H_2$  接近 0.808, 而此时产品中三嗪环与二苯甲酮基团的比接近 1:2。

2.5 在溶剂用量、反应时间  $t_1$  (3 h) 和  $t_2$  (4.5 h) 保持不变的条件下,通过测定催化剂用量不同时反应物的反应程度,确定催化剂的最佳用量,反应物的反应程度由产品红外光谱的峰高比  $H_2$  来判断。结果见表 4。

表 4 催化剂用量对  $H_2$  的影响

Cet:TEPIC(摩尔比)	0	1:15	2:15	3:15
峰高比 $H_2$	0.517	0.621	0.701	0.784

由表 4 看出,不使用催化剂时,在同样条件下,TEPIC 和 DHB 只能部分反应;随着催化剂用量的增加,二者的反应程度也直线上升;当催化剂与 TEPIC 的摩尔数比达到 3:15 时,  $H_2$  最大,并接近于 TEPIC:DHB=1:2 时的理论值  $H_2=0.808$ 。如将表 4 作图可得一直线,将直线外推,当催化剂:TEPIC=0.21:1 时,  $H_2=0.808$ 。但按此添加量进行反应,却达不到此值,这是因为每个 TEPIC 分子平均只有 2.6 个环氧基,故 DHB 与 TEPIC 的反应不能按理想的 2:1 状态进行。

### 参 考 文 献

- 1 朱绪恩,虞红,李国钟. 紫外线吸收剂 UV-981 和 UV-1009 的性能和应用研究. 西北大学学报(自然科学版), 1994, 24(2), 127~132
- 2 朱绪恩,周海平,李国钟等. 紫外线吸收剂 2,4-二羟基二苯甲酮的合成和脱色(I), 西北大学学报(自然科学版)1992, 22(增刊), 161~167

## Synthesis of High Molecular Weight Ultraviolet Absorbent UV-1009

Zhu Xu'en Yu Hong

(Department of Chemical Engineering, Northwest University, 710069, Xi'an)

**Abstract** In the presence of catalyst, UV-1009, a high molecular weight ultraviolet absorbent, was synthesized from TEPIC, higher fatty acids and DHB as the raw materials in two stages of reactions. In the optimum synthetic condition, the yield of the synthesized product was 89.9% which was better than 69.3% of literature value.

**Key words** ultraviolet absorbent; UV-1009; synthesis