

· 研究简报 ·

一种新型的紫外光吸收剂

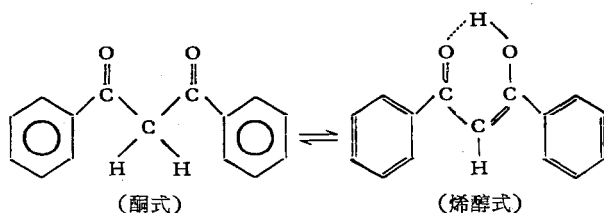
—— α -取代十六烷基二苯甲酰甲烷*

时永莉 吴世康

(中国科学院感光化学研究所, 北京)

关键词 紫外吸收剂、 β -二酮化合物、光稳定剂、互变异构化、混溶能力

二苯甲酰甲烷 (DBM) 由于其互变异构平衡强烈地趋向烯醇, 因而存在着稳定的分子内六元环氢键结构, 具有较强吸收紫外辐射的能力。



关于它的光化学行为已有详细报道^[1]。但作为高分子材料的一种优良的光稳定剂, 除要求化合物有一定的抑制光化学反应能力外, 还要求稳定剂能和高分子间具有良好的混溶能力^[2], 以保证稳定剂分子不会因材料加工或贮存过程中, 以及气候变化等因素影响而和高分子分离、从材料体内逸出。解决这一问题的方法之一是在稳定剂分子中引入长链烷基, 如著名的紫外吸收剂 UV-531, 即是在邻羟基二苯甲酮分子中引入辛氧基而成。本工作采用对 DBM 分子中 α -位氢原子以长链烷基进行取代的方法, 合成了 α -取代的十六烷基二苯甲酰甲烷, 并对其光稳定能力进行了初步研究。

将二苯甲酰甲烷 5 克溶解于 200 毫升丙酮内, 依次加入碳酸钾 9.3 克, 溴代十六烷 16.2 克, 在 78°C 下反应 72 小时, 冷却后滤去无机盐, 即有大量固体析出。用柱色谱法进行分离、纯化, 得白色针状结晶产物。元素分析结果如下: C: 83.4%; H: 10.17%; O: 6.43% (计算值: C: 82.97%; H: 9.90%; O: 7.13%)。质谱分析为: M/Z: 449(M⁺); 343; 224; 105。其中 449 为分子离子峰, 其余则为相应的碎片峰值。

图 1 中列出了二苯甲酰甲烷和 α -取代十六烷基二苯甲酰甲烷 (HDDBM), 经短时间照射光烯醇化 (photo enolization) 后^[3], 在环己烷溶液中的紫外吸收光谱, 可以看到: 两种化合物在 340 nm 处均有较强吸收, 表明两者在溶液中均形成了较强的分子内氢键结构, 为了考察经 α -取代后化合物的光稳定能力, 我们以聚顺 1, 4-丁二烯 (PB) 为模型高分子化合物, 观察在加入或不加光稳定剂的条件下, 模型高分子化合物溶液在光照时粘度

* 1988 年 12 月 6 日收到; 国家自然科学基金会资助项目。

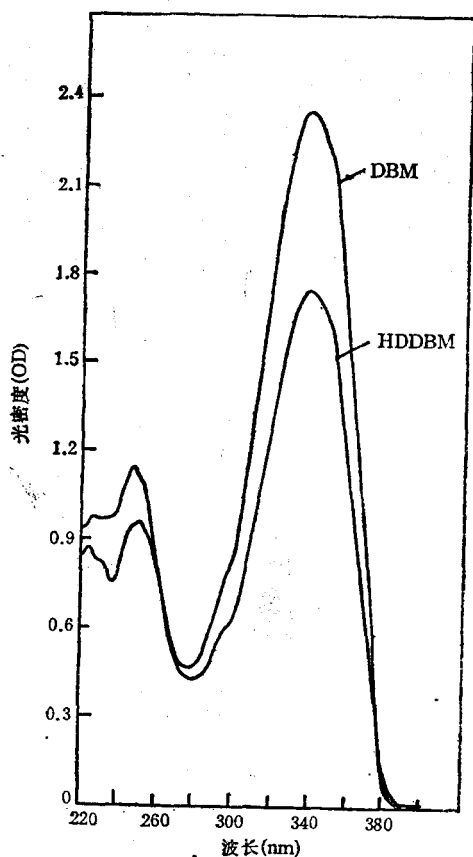


图1 DBM 和 HDDBM 在环己烷中紫外吸收光谱图(浓度 1.0×10^{-4} mol)

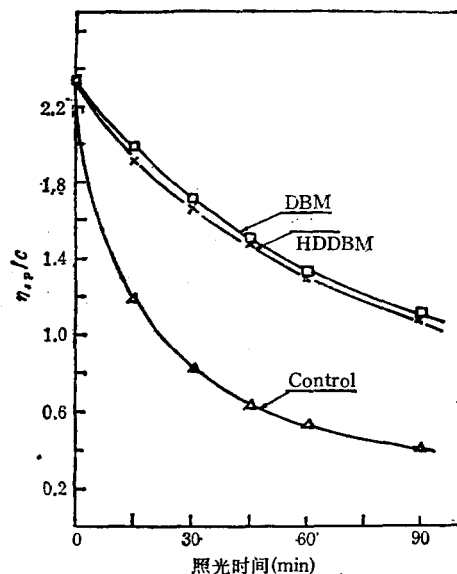
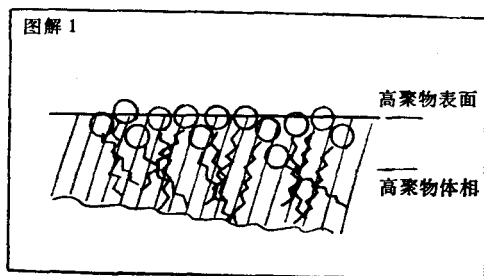


图2 DBM 和 HDDBM 对顺1,4-丁二烯光降解作用,粘度随光照时间的变化

变化的情况^[4],得到如图2的结果。图中可见和未加光稳定剂的空白 PB 溶液相比较,加有 DBM 溶液的粘度在光照时,下降速度变慢。说明是起到了稳定化的作用,而加入 HDDBM 的溶液其结果和 DBM 相接近。表明经 α -取代的二苯甲酰甲烷仍保持 DBM 原有的光稳定能力,仍为一种有效的紫外吸收剂。考虑到新化合物 HDDBM 存在着具极性的烯醇结构端和非极性的烷基长链,因此,当它和高聚物混溶时(特别是和非极性的聚烯烃相混溶),有可能出现类似于溶液吸附的状况,即极性端基可能富集于高分子材料的表面附近,而长链烷基则深入到材料体内,形成了如下图解排布:



应当指出,如果 HDDBM 分子确是以上列形式存在于高聚物内,则不仅有可能使紫外辐射在进入到高聚物表面层内不远处。由于表面层附近紫外吸收剂的高浓度,使辐射吸收殆尽,而且可能大大节省稳定剂用量,因为在这种情况下,高聚物体内已无紫外光通过,可不必在其中添加更多的光稳定剂。为考察上述设想是否合乎实际,我们在三个面积相同的铜片上(表面以金相砂纸打磨光洁)分别滴上相同体积的 PB、PB/DBM 以及 PB/HDDBM 的苯溶液(后两种溶液中 DBM 和 HDDBM 的摩尔浓度相等),待溶剂完全挥发后,用无水甲醇将制得的三种薄膜表面充分洗涤干净,再经真空干燥六小时后,进行 ESCA 实验,对上述三种薄膜表面的元素进行分析得到如下表的结果:

表 1 三种薄膜的 ESCA 结果

	PB	PB/DBM	PB/HDDBM
氧/碳比	0.44	0.58	0.78

从表 1 可见,加入 HDDBM 稳定剂的聚顺丁二烯薄膜表面,其含氧量确比其它两者为高,而未加稳定剂的 PB 膜表面含氧的原因,可认为是因表面氧化所致而加入 DBM 者其表面含氧量增大不多,则是因经无水甲醇洗涤后表面层上的 DBM 分子大部洗去,只有加 HDDBM 的 PB 薄膜,其富集于表面的 HDDBM 分子,一方面由于长链烷烃深入高聚物体内,不易被甲醇洗去,另一方面它们的极性烯醇端又为该薄膜表面具有较高含氧量作贡献,这一实验事实表明:上述设想是合乎实际的,进一步的研究工作正在进行中。

致谢 中国科学院化学研究所王殿勋同志协助测定 ESCA 数据,作者表示谢忱。

参 考 文 献

- [1] 戴光松、刘鲁生、吴世康,高分子学报,1987, (1), 40.
- [2] Heller, H. J. and Blattman, H.R., *Pure Appl. Chem.*, 1972, 30, 145.
- [3] 时永莉,中国科学院感光化学研究所硕士论文,北京, 1988.
- [4] Ranby, B. and Rabek, J. F., "Photodegradation, Photo-oxidation And Photostabilization of Polymers", Wiley, London, 1975.

A NEW KIND OF UV-ABSORBER- α -SUBSTITUTED HEXADECYL-DIBENZOYL METHANE

SHI Yongli and WU Shikang

(*Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica, Beijing*)

ABSTRACT

A new kind of UV-absorber- α -Substituted hexadecyl-dibenzoyl methane was synthesized in this work. Its protective efficiency and compatibility to polymers have been studied preliminarily.

Key words UV-Absorber, β -Diketone compounds, Photostabilization, Tautomerization, Compatibility