

二苯甲酮类聚乙二醇单甲醚基水溶型 紫外线吸收剂的合成与表征

于淑娟, 郑玉斌, 闫莉, 尚宏周, 梁爵

(大连理工大学高分子材料系, 辽宁大连 116012)

摘要:将2,4-二羟基二苯甲酮(UV-0)与氯乙酰氯反应合成2-羟基-4-氯乙酸酯基二苯甲酮(2H4CBP)中间体,然后利用氯乙酸酯基中活泼 α -氯与聚乙二醇单甲醚醇钠反应,合成了一种新型聚乙二醇单甲醚基水溶型紫外线吸收剂,并对产物进行了结构表征。产物有较好的光稳定性,其水溶液在243、290、322 nm处与UV-0有类似的3条特有吸收谱带,对波长200~400 nm的紫外光有良好的吸收作用。

关键词:紫外线吸收剂;水溶型;聚乙二醇单甲醚;2,4-二羟基二苯甲酮

中图分类号:TQ610.491

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)12-0038-03

Synthesis and characterization of polyethyleneglycol methyl ether-based ultraviolet absorbing with groups of benzophenon

YU Shu-juan, ZHENG Yu-bin, YAN Li, SHANG Hong-zhou, LIANG Jue

(Department of Polymer Materials, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract: A new type of water-soluble ultraviolet absorbers containing polyethylene glycol methyl ether derivatives was synthesized via the reaction of sodium alkoxide and α -chlorine of 2-hydroxy-4-chloroacetate benzophenone that was obtained by esterifying 2,4-dihydroxybenzophenone with chloroacetyl chloride, and characterized. The product has good photo-stability, and its aqueous solution have three typical intensive and broad absorption bands in ultraviolet region at about 243 nm, 290 nm and 322 nm, and shows effective ultraviolet absorptive ability in wavelengths between 200 nm and 400 nm.

Key words: ultraviolet light absorber; water solubility; polyethylene glycol methyl ether; 2,4-dihydroxybenzophenone

现有紫外线吸收剂大多为油溶性低分子量紫外线吸收剂,存在与高分子材料相容性差、难溶于水、易被皮肤吸收等缺点,人们往往在紫外线吸收剂母体上连接能与高分子材料相混容的长链烷基团改善其相容性^[1],或是接上具有水溶性的功能基团来改善其水不溶性。已有将UV-0接枝到聚硅氧烷上进行了油溶性高分子化改性的报道^[2-3],但水溶型高分子紫外线吸收剂的合成在国内还未见报道。聚乙二醇具有很好的生物相容性^[4],聚乙二醇单甲醚(mPEG)与聚乙二醇有类似的结构,有较好的水溶性,是低毒且无刺激性的聚醚类高分子化合物,现已应用于新型材料的合成和改性中^[5]。笔者将UV-0成功接枝到水溶性mPEG 2000大分子链上,合成了水溶型紫外线吸收剂。

1 实验部分

1.1 主要原料

UV-0,分析纯,湖北华阳化工有限公司;氯乙酰氯,化学纯,用前蒸馏;聚乙二醇单甲醚 2000,化学

纯,日本进口分装;无水乙醚、甲苯,分析纯,天津市宏宇精细化工有机化工分厂。

1.2 实验方法

1.2.1 2-羟基-4-氯乙酸酯基-二苯甲酮的合成^[6]

将21.4 g(0.1 mol)UV-0、14 mL(0.12 mol)三乙胺和40 mL四氢呋喃加入到带有搅拌电机、温度计、回流冷凝管的250 mL三口瓶中,在冰浴下滴加18 g(0.16 mol)氯乙酰氯和40 mL四氢呋喃的混合溶液,2 h内滴完,冰浴下反应6 h,结束后用冰水沉淀、饱和碳酸氢钠溶液洗涤,真空干燥后用95%乙醇重结晶,得淡黄色针状晶体,产率87.71%,熔点101~102℃。

1.2.2 醇钠的合成

按照文献^[7]的方法,略有改动,将一定量的聚乙二醇单甲醚与甲苯放入三口瓶中,在氮气保护下加热到115℃,用甲苯带水后加入足量金属钠反应12~14 h,直至溶液变为深褐色,即为醇钠溶液,储存备用。

1.2.3 紫外线吸收剂的合成

将一定量的2-羟基-4-氯乙酸酯基-二苯甲酮

和甲苯溶液放入带有电动搅拌、温度计、回流冷凝管的三口瓶中,升温至 90℃,搅拌溶解后,在氮气保护下滴加上述醇钠溶液,反应 8~12 h,有固体物析出,倾去上层甲苯溶液,用无水乙醚反复洗涤,真空干燥,产物为黄色松软固体。其合成路线如图 1。

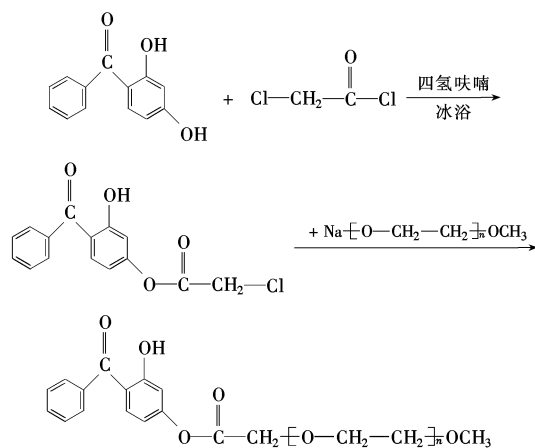


图 1 合成路线

1.3 分析测试

在 Nicolet-20DXB 型红外光谱仪(美国 Nicolet 公司)上,采用液体涂膜法测得红外(FT-IR)光谱;在 HP 8453 型紫外分光光度仪测定紫外光谱(UV)光谱,以水作溶剂及参比液,浓度 2.5×10^{-5} mol/L,

(上接第 37 页)

3 结语

以活性半焦为载体,金属氧化物为活性组分的脱硫剂,能有效脱除汽油中加氢过程难以脱除的噻吩类含硫化物。经改性的活性半焦,特别是经高温增湿煅烧的活性半焦,脱硫性能大大优于原料半焦;在非临氢条件下,负载氧化铜比负载氧化锌脱硫效果好一些。

(本研究得到了江苏宜兴鲸鲤化工厂的资助,特此鸣谢。)

参考文献

- [1] AAMA/ACEA/EMA/JAMA. Worldwide Fuel Charter[M]. 1998.
- [2] European Union, EU Directive 98/70/EC, 1998. Quality of Petrol and Diesel Fuel[S].
- [3] 郑来昌,赵渊杰,邓永生,等. 利用 FCC 汽油的特点改善我国汽油的烃类组成[J]. 当代石油石化, 2003(11): 14-19.
- [4] SONG Chunshan. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline diesel fuel and jet fuel[J]. Catalysis Today, 2003, 86: 211-263.

UV-0 以 95% 乙醇为溶剂及参比液,浓度 1×10^{-4} mol/L。在 Varian VXR 300 傅里叶变换核磁共振仪上测得核磁共振($^1\text{H-NMR}$)谱图,测试条件:共振频率 300.0 MHz,以氘代氯仿为溶剂、四甲基硅(TMS)为内标。

利用紫外分光光度计,将接枝产物水溶液(2.5×10^{-5} mol/L)与原料 UV-0(1×10^{-4} mol/L)以及 2H4CBP(1×10^{-4} mol/L)的 95% 乙醇溶液在日光下暴露两周(日照射量 80 MJ)然后测试其在 200~400 nm 内紫外吸收光谱,求残存率,即照射后与照射前 200~400 nm 内紫外吸收光谱积分面积之比,来考察产物的光稳定性。

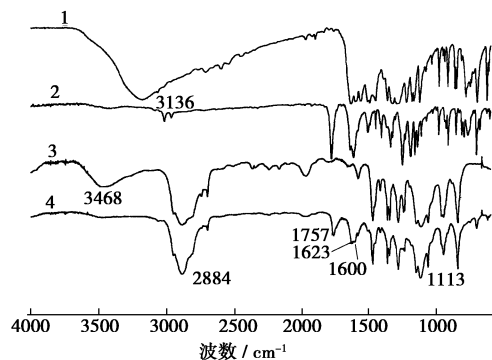
2 结果与讨论

2.1 FT-IR 表征

从图 2 可看出产物在 mPEG 2000 中 3468 cm^{-1} 处醇羟基吸收峰,以及 812 cm^{-1} 和 795 cm^{-1} 处的 C-Cl 吸收峰都已经消失;而在接枝产物红外谱图中 1757 cm^{-1} 处出现了酯基的 C=O 伸缩振动吸收峰, $2876\sim 3056\text{ cm}^{-1}$ 之间的宽峰为二苯甲酮中酚羟基 O-H、苯环的 C-H 伸缩振动吸收峰以及聚乙二醇($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$)中 C-H 的特征吸收峰;

- [5] MA Xiaoliang, SUN Lu, SONG Chunshan. A new approach to deep desulfurization of gasoline, diesel fuel and jet fuel by selective adsorption for ultra-clean fuels and for fuel cell applications[J]. Catal Today, 2002(77): 107-116.
- [6] Turk B S, Gupta R P. RTI's TREND process for deep desulfurization of naphtha[J]. Prepr Symp-Am Chem Soc, Div Fuel Chem, 2001, 46(2): 392-393.
- [7] Irvine R L, Benson B A, Frye R A. IRVAD process-low cost breakthrough for low sulfur gasoline[C]. San Antonio: NPRA Annual Meeting, 1999.
- [8] Sylvette B, Damien M, Guy P. On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: A review[J]. Applied Catalysis A: General, 2005, 278: 143-172.
- [9] Exxon Research and Engineering Company. Deep desulfurization of distillate fuels: US 5454933[P]. 1995-10-03.
- [10] ExxonMobil Research and Engineering Company. Removal of sulfur compounds from hydrocarbon feedstreams using cobalt containing adsorbents in the substantial absence of hydrogen: US 6579444[P]. 2003-06-17.
- [11] 张金昌,王艳辉,陈标华,等. 负载活性炭催化脱除油品中硫化物的研究[J]. 石化技术与应用, 2002, 20(3): 149-151.
- [12] 刘清雅,李春虎,赵法宝. 活性炭脱硫剂制备影响因素分析[J]. 煤炭转化, 2000, 23(3): 26-31.
- [13] Yosuke S, Kazuomi S, Ki-Hyouk C, et al. Two-step adsorption process for deep desulfurization of diesel oil[J]. Fuel, 2005, 84: 903-910. ■

在 $1\ 623\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了酮基 $\text{C}=\text{O}$ 振动吸收峰, $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 处为苯环 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动吸收峰, $1\ 580\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 446\ \text{cm}^{-1}$ 处出现苯环的骨架吸收峰; $1\ 113\ \text{cm}^{-1}$ 的宽峰是醚 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 基团的特征吸收峰, 同时也是酯中 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 基团的特征吸收峰; 以上这些可以间接证明在聚乙二醇单甲醚中引入了 UV-0 功能单体。



1—UV-0; 2—2H4CBP; 3—mPEG 2000;
4—mPEG 2000-g-UV-0

图 2 4 种物质的红外图谱

2.2 核磁分析

以氘代氯仿 (CDCl_3) 为溶剂、四甲基硅 (TMS) 为内标, 测得产物 $^1\text{H-NMR}$ 核磁谱图, 通过积分比计算, 归属其化学位移在 3.38 处 ($\text{PEG}-\text{OCH}_3$) 为 3.64 处为 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$), 6.48 处为 ($\text{CO}-\text{CH}_2-\text{O}$), 7.27 (CDCl_3 , 溶剂峰), 7.38、7.47、7.62、7.64、7.51、7.59 分别为对应苯环的 6 个氢, 12.58 为二苯甲酮中酚羟基 (OH)。核磁数据进一步证实了设计分子结构的正确性。

2.3 紫外分析

从原料 UV-0 与 mPEG 2000-g-UV-0 的紫外图得出产物与原料 UV-0 在 240、288、323 nm 处有类似的紫外吸收, 与 UV-0 相比紫外吸收强度有所增大, 并且发生了红移, 这是由于 UV-0 与氯乙酰氯反应后生成了酯基, 与 mPEG 接枝后产物以大分子形式

存在, 大分子的链缠结, 致使二苯甲酮中酚羟基与二苯甲酮中羰基氧或醚键中氧形成分子内或分子间氢键, 聚乙二醇单甲醚大分子链起到了协同增效的作用, 从而增加了紫外吸收。

2.4 产物的光稳定性

表 1 产物及其原料 (UV-0) 的光稳定性评价结果

| 产物及原料 | mPEG 2000-g-UV-0 | 2H4CBP | UV-0 |
|-------|------------------|--------|------|
| 残存率 | 100 | 100 | 90.9 |
| 颜色变化 | 无 | 无 | 无 |

通过紫外分光光度计测试考察了产物的光稳定性, 即通过紫外光吸收效果的残存率来评价产物的光稳定性, 通常残存率在 95% 以上为光稳定性较好, 在 95% 与 90% 之间为光稳定性一般, 在 90% 以下为光稳定性不好。表 1 可看出产物的光稳定性好于原料的光稳定性, 这可能是与引入大分子 PEG 有一定关系, 大分子链的链缠结对紫外线吸收剂功能单体的协同作用, 引起光稳定性也发生了变化。

参考文献

- [1] Shimanaka H, Kaneno M, Nakamura M. Macromolecular ultraviolet absorber: JP 200554183[P]. 2005-03-03.
- [2] 安秋凤, 路德待, 李明涛. 二苯甲酮类紫外线吸收基聚硅氧烷的合成与表征[J]. 精细化工, 2005, 22(10): 724-727.
- [3] 安秋凤, 路德待, 李临生, 等. 侧链中含有二苯甲酮基的聚硅氧烷的合成与结构表征[J]. 功能高分子学报, 2005, (18): 47-51.
- [4] 常军, 郑玉斌, 段久芳, 等. 含 5-氟尿嘧啶的聚乙二醇酯的制备与表征[J]. 现代化工, 2006, 26(3): 40-42.
- [5] 刘焜, 王蔚茹, 高彦芳, 等. 侧链为聚乙二醇单甲醚的高接枝率水溶性梳状接枝共聚物的合成与表征[J]. 石油化工, 2005, 34(10): 980-985.
- [6] Gaudour K, Rahobitsutsu A, Efiguraa G. Production of acryloyl carbamate or acryloylurea: JP 912529[P]. 1997-01-14.
- [7] Xie Z, Li M, Chen X, et al. Studies on water-swelling elastomer. I. Synthesis and characterization of amphiphilic polymer[J]. Appl Polym Sci, 1996, 61: 495-499. ■

阿特拉斯·科普柯赢得中国石化市场巨额订单

阿特拉斯·科普柯 (Atlas Copco) 集团近日宣布赢得一份来自中国石化市场的巨额订单, 进一步巩固了其在亚洲市场的地位。此项价值 1.18 亿瑞典克郎 (1.27 亿人民币) 的订单, 来自大唐国际发电股份有限公司。阿特拉

斯·科普柯工艺气体部门将在接下来的 15 个月中, 为大唐国际发电股份有限公司提供三台六期涡轮增压器, 用于煤的气化过程, 这也是该公司首次向中国企业提供壳牌公司授权的气化压缩机。(周心怡)