

UVA-HALS 复合型光稳定剂的合成及表征

程羽君^{1b}, 崔志华^{1a,b}, 陈美芬², 陈维国^{1a,b}, 王超^{1b}

(1. 浙江理工大学, a. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室;

b. 生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018; 2. 浙江吉华集团股份有限公司, 杭州 311234)

摘要:以邻硝基苯胺为重氮组分,对羟基苯磺酸钠为偶合组分,氯化亚砷为酰氯化试剂,4-氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶胺为胺组分,通过重氮化、偶合、还原闭环、酰氯化等化学反应合成了一只分子内含有苯并三唑紫外吸收片段和受阻胺光稳定片段的 UVA-HALS 复合型光稳定剂 UVH-1,使其具有吸收紫外线和捕获自由基等多种光稳定功能,从而提高其光稳定性和紫外线防护效果。并通过红外、质谱和核磁等手段,对中间体和最终产物进行了结构表征,表明其结构与设计相符。

关键词:光稳定剂; 紫外线吸收剂; 受阻胺; 合成; 磺酰胺

中图分类号: TQ610.491

文献标志码: A

0 引言

随着生活质量不断提高,加上臭氧空洞的出现,人们对紫外线防护意识也逐渐加强,相应的光稳定剂的发展日益受到重视。橡胶、塑料、化学合成纤维等产品在日光的照射下,因吸收紫外线而引发自动氧化,导致高聚物的降解,使产品的外表和物理性能恶化,这一过程称为光氧化或光老化。随着高分子合成材料的迅速发展,其在户外应用也愈加广泛。目前,光稳定剂已成为一类重要的塑料添加剂^[1],广泛应用于门窗、管材、农用薄膜等多种塑料材料中^[2]。

引起材料光氧化降解的主要因素是太阳光谱中的近紫外波段,因此合成能吸收大量近紫外波段的光稳定剂来提高材料的抗紫外性能成为光稳定剂的研究重点^[3]。光稳定剂是抑制或减缓由于光氧化作用而使高分子材料发生降解的助剂,按照作用的机理可以分为以下四类^[4]:(1)自由基捕获剂;(2)紫外线吸收剂(UVA);(3)光屏蔽剂;(4)猝灭剂。UVA是一种能强烈地、选择性地吸收紫外线的化合物,利用分子内质子转移机理,将光能转化成热能或无害

的低能辐射方式释放,避免材料发生光氧化而起到光稳定作用。受阻胺类光稳定剂(HALS)属于一类高效的自由基捕获剂,该类化合物在有氧环境中能够被氧化形成稳定的自由基,该自由基能很好地捕获聚合物受光氧化降解产生的活性自由基,从而抑制光氧化反应的发生,并且该自由基具有再生功能,具有长效的光稳定能力^[5]。

研究发现,紫外线吸收剂与受阻胺类光稳定剂复合使用会产生协同效应,复合使用的效果优于光稳定剂单独使用的效果,可大幅提高光稳定剂性能^[6]。紫外线吸收剂与受阻胺光稳定剂单独使用时因其分子量相对较小,与聚合物相容性差,在加工或使用中易挥发、迁移、渗出,被介质抽提,一方面污染环境,另一方面增加成本。为了克服这些缺陷,光稳定剂向高分子量化、分子内多功能化方向发展。高分子量化能够有效降低稳定剂的挥发与迁移;分子内多功能化,使两个光稳定剂片段在同一分子中,既能增大光稳定剂的相对分子质量、提高原子的利用率,又能使两片段分子间距离更近,可实现分子内协同作用而有效提高光稳定效果^[7-8]。Bojinov 等^[9-11]

收稿日期: 2014-02-19

基金项目: 国家自然科学基金(21106135)

作者简介: 程羽君(1988-),男,甘肃天水人,硕士研究生,主要从事纺织化学品的研究。

通信作者: 崔志华, E-mail: zhhcui@zstu.edu.cn

在光稳定剂的复合应用方面做了大量的研究,证明了复合型光稳定剂的优越性。他们以 2-羟基苯基苯并三唑和四甲基哌啶胺组成了复合化光稳定剂,测得其光稳定效果是这两种光稳定剂复配使用的 1.3~4.5 倍,是这两种光稳定剂单独使用的 2.5~11.8 倍。邵玉昌等^[12]和左洪亮等^[13]在烷基酚苯并三唑结构上引入四甲基哌啶胺或五甲基哌啶醇结构,合成了一系列结构的光稳定剂,同样具有良好的光稳定性能。本文设计合成了一只以磺酰胺基团作为桥基、分子中同时含有紫外线吸收片段和受阻胺片段的新型复合型光稳定剂 **UVH-1**,该化合物在单个分子中就兼具紫外吸收和捕获自由基两种功能。其中,UVA 片段能吸收紫外线,减少活性自由基的产生,保护 HALS 片段和有机材料;HALS 片段能够捕获自由基,同时能提高 UVA 片段和材料的耐光性。两种光稳定片段互相补充,互相保护,从而提高了其自身及其对材料的光稳定性^[14]。

1 试验

1.1 实验材料和仪器

实验材料:邻硝基苯胺、氢氧化钠、亚硝酸钠、浓盐酸、尿素、*N,N*-二甲基二酰胺、二氧化硫脲、丙酮、对羟基苯磺酸钠、氯化亚砷、四甲基哌啶胺(均为市售分析纯)。

仪器:傅立叶红外光谱仪(美国尼高力公司)、核磁共振仪(瑞士布鲁克公司)、液相色谱/质谱联用仪(美国安捷伦公司)、紫外/可见分光光度计(美国瓦里安公司)。

1.2 UVA-HALS 型光稳定剂的合成路线

本实验合成了单分子内同时含紫外线吸收片段与受阻胺片段的 UVA-HALS 型光稳定剂,简称为 **UVH-1**。其合成路线见图 1,具体为:

(1) 合成中间体 **A1**:分别以对羟基苯磺酸、邻硝基苯胺为偶合组分、重氮组分,将制好的重氮盐加入到偶合组分中进行反应得到中间体 **A1**。

(2) 合成中间体 **UV1**:在碱性环境中,控制反应温度为 80℃,用二氧化硫脲(TD)作为还原剂将 **A1** 还原闭环得到 **UV1**。

(3) 合成中间体 **UV1-SO₂Cl**:分别用氯化亚砷(SOCl₂)、*N,N*-二甲基甲酰胺为氯化试剂、催化剂,反应得到磺酰氯化物(**UV1-SO₂Cl**)。

(4) 合成产物 **UVH-1**:把制取的 **UV1-SO₂Cl** 与 4-氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶胺反应,得到具有双光稳定片段的 UVA-HALS 型光稳定剂 **UVH-1**^[15-16]。

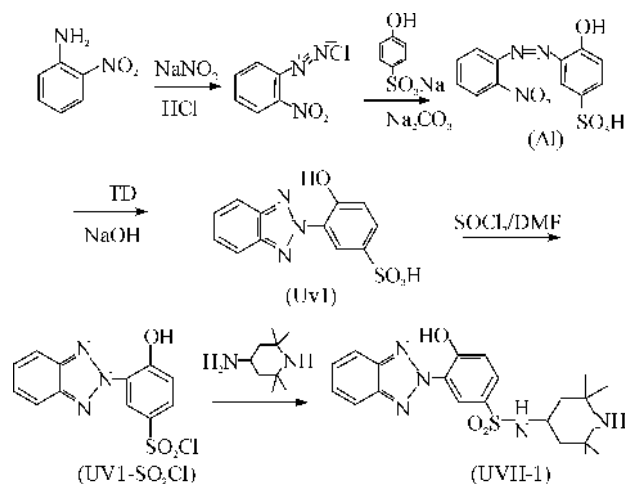


图1 复合型光稳定剂 **UVH-1** 的合成路线

2 结果与讨论

2.1 UVH-1 的合成

2.1.1 重氮盐的制备

取邻硝基苯胺、浓盐酸、水分别为 4.8 g(0.06 mol)、20 mL、40 mL 加入到 250 mL 的三口瓶中,升温至 70℃并搅拌使之溶解,完全溶解后降温至 0~5℃并保持在这个温度下。将剩有 10 mL 水的烧杯中加入 4.2 g(0.06 mol)的亚硝酸钠,溶解后迅速加入到上述三口瓶中反应,反应液澄清后用碘化钾试纸检验亚硝酸的量,若过量则加适量尿素来除去,制得重氮盐溶液。

2.1.2 合成中间体 A1

取对羟基苯磺酸钠、氢氧化钠、水分别为 11.8 g(0.06 mol)、7.0 g、200 mL 加入到 500 mL 烧杯中并快速搅拌,反应温度为 0~5℃,向其中缓慢加入 2.1.1 制得的重氮盐溶液,反应中加氢氧化钠来维持反应体系的 pH 值为 9~10,反应时间为 2 h,并用渗圈法来检测重氮盐是否反应完全。反应结束后再加入适量的氯化钠、稀盐酸将染料盐析、酸析出来,真空抽滤、烘干得到中间体 **A1**,收率为 91.8%。

2.1.3 合成中间体 UV1

取中间体 **A1**、氢氧化钠、水分别为 12.9 g(0.04 mol)、17.6 g、320 mL 加入到 500 mL 的三口烧瓶中,在 70℃下溶解,再取 21.6 g(0.2 mol)的二氧化硫脲(TD)分多次在 30 min 内加入到三口烧瓶中,升温至 80℃进行反应,用薄层色谱检测反应终点。反应结束后将反应液快速倒入到含冰水混合物的烧杯中,加稀盐酸调 pH 值为 5.0~7.0,再加入少量氯化钠并搅拌至白色颗粒析出,真空抽滤,烘干,得到白色固体 **UV1**,其收率 95.3%。

2.1.4 合成中间体 UV1-SO₂Cl

取中间体 UV1、氯化亚砷、*N,N*-二甲基甲酰胺(催化剂)分别为 5.8 g(0.02 mol)、40 mL、0.4 mL 加入到 250 mL 的三口烧瓶中并快速搅拌,在 60℃ 下进行反应,反应时间为 2 h,用薄层色谱来检测反应终点,反应结束后减压蒸馏蒸出多余的氯化亚砷并回收,将蒸馏后的物质倒入含冰水混合物的烧杯中,再将混合液进行抽滤,用水洗涤滤饼至中性,将滤饼干燥后用甲苯重结晶,得中间体 UV1-SO₂Cl。

2.1.5 合成产物 UVH-1

取中间体 UV1-SO₂Cl、碳酸钾、丙酮、四甲基哌啶胺分别为 3.1 g(0.01 mol)、1.4 g(0.01 mol)、50 mL、3.2 g(0.02 mol)加入到 250 mL 的三口烧

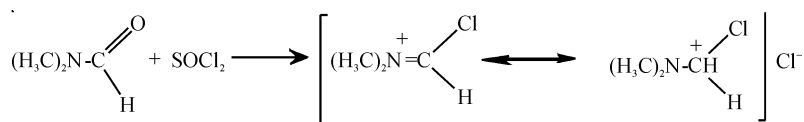


图2 Vilsmeier-Hacck 中间体的形成

在反应体系中加入少量的 *N,N*-二甲基甲酰胺,体系中的氯化亚砷与 *N,N*-二甲基甲酰胺作用很快生成 Vilsmeier-Hacck 试剂,可快速地使-SO₃H 向-SO₂Cl 转化,来加快反应速率。

2.2.2 UV1-SO₂Cl 与四甲基哌啶胺的摩尔投料比

在四甲基哌啶胺的分子结构中具有伯氨基和仲氨基,伯氨基和仲氨基都会和 UV1-SO₂Cl 中的-SO₂Cl 反应,但仲胺基受空间位阻的影响,使其反应活性低于伯氨基,即 UV1-SO₂Cl 优先和哌啶胺中的伯氨基反应。当 UV1-SO₂Cl 与四甲基哌啶胺的量比为 1:1 时,伯氨基和仲氨基都与 UV1-SO₂Cl 反应,生成的产物复杂,当 UV1-SO₂Cl 与四甲基哌啶胺的量比为 1:2 时,UV1-SO₂Cl 过量,会优先和哌啶胺中的伯氨基反应,在体系中多出一倍当量的四甲基哌啶胺相当于缚酸剂,可以中和反应中生成的盐酸以加快反应速度。

2.3 中间体及产物的结构表征与分析

2.3.1 中间体的结构分析

(1) FTIR(ATR)/cm⁻¹: 3 446.6(OH), 1 521.7、1 338.5(NO₂), 1 172.6、1 033.8(SO₃H)。

FTIR(ATR)数据可知:—OH 的伸缩振动吸收峰、—NO₂ 的反对称/对称伸缩振动峰、—SO₃H 的反对称/对称伸缩振动峰数据符合 A1 的结构特征。

(2) FTIR(ATR)/cm⁻¹: 3 483.2(OH), 1 188.0、1 039.6(SO₃H)。FTIR(ATR)数据可知:与中间体 A1 相比,—NO₂ 的反对称/对称伸缩振动峰消

瓶中并搅拌,在室温下进行反应,用薄层色谱来检测反应过程,反应后蒸出溶剂丙酮,用稀盐酸洗涤产物后将混合液抽滤,并用水洗涤滤饼至中性,真空干燥后得到产物 UVH-1。

2.2 UVH-1 合成过程中的影响因素

2.2.1 酰氯化试剂

在中间体 UV1-SO₂Cl 的合成中,氯化亚砷即为氯化试剂,又为反应介质,在 *N,N*-二甲基甲酰胺为催化剂的作用下,会使-SO₃H 转化为-SO₂Cl。*N,N*-二甲基甲酰胺是制备这类基团之间转化常用的催化剂。*N,N*-二甲基甲酰胺与氯化亚砷作用,生成的中间体,被称为 Vilsmeier-Hacck 试剂,如图 2 所示。

失,表明 A1 还原闭环反应生成中间体 UV1。ESI MS(*m/z*, %): 290.0(M-Na, 100)。UV1 的理论分子量为 291.0,经质谱分析,合成的中间体 UV1 在 *m/z* 为 290.0 处出现了很强的[M-H]⁻ 准分子离子峰,可推断出中间体 UV1 的相对分子质量为 291.0,这与中间体 UV1 的理论分子量相符合,从质谱测试方法表明中间体(UV1)已合成。

(3) FTIR(ATR)/cm⁻¹: 3 398.4(OH), 1 377.1、1 172.6(SO₂-Cl)。FTIR(ATR)数据可知:与 UV1 相比,—SO₂—的对称伸缩振动峰和反对称伸缩振动峰分别为 1 172.6 cm⁻¹ 与 1 377.1 cm⁻¹,是因为—Cl 取代了中间体 UV1 的—SO₃H 上的—OH,因—Cl 较强的吸电子能力,使—SO₂—的电子云密度降低,峰位向高频方向移动,符合 UV1-SO₂Cl 的结构特征。

2.3.2 产物 UVH-1 结构分析

(1) UVH-1 的红外谱图表征与分析

由图 3 可知,2 758.4、2 830.5、2 918.3 cm⁻¹ 和 2 996.7 cm⁻¹ 分别为四甲基哌啶胺片段上—CH₂—与—CH₃ 的对称伸缩振动峰和反对称伸缩振动峰;3 401.1 cm⁻¹ 为苯环上—OH 的伸缩振动吸收峰;而 1 162.4、1 334.9 cm⁻¹ 分别为—SO₂NH—的对称伸缩振动峰和反对称伸缩振动峰,与磺酰氯的红外数据相比,此图中—SO₂Cl 的吸收峰消失,—SO₂NH—、—CH₃ 与—CH₂—峰的出现,表明产物已合成。

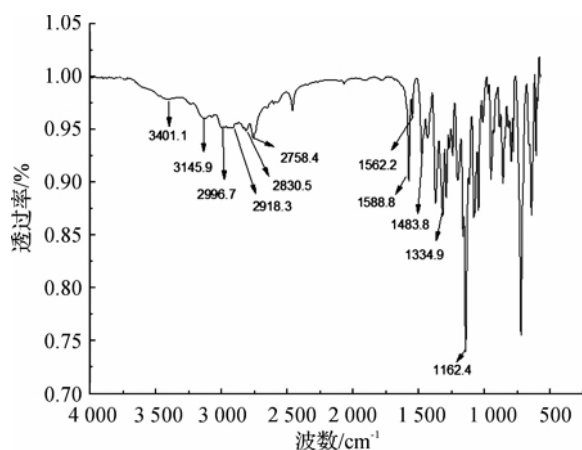


图3 UVH-1 的红外谱图

(2) UVH-1 的质谱谱图表征与分析

UVH-1 的理论相对分子量为 429.2, 由图 4 可知, 很强的准分子离子峰 $[M+H]^+$ 出现在 m/z 为 430.2 处, 这与 UVH-1 的理论分子量相符, 从质谱测试方法表明产物已合成。

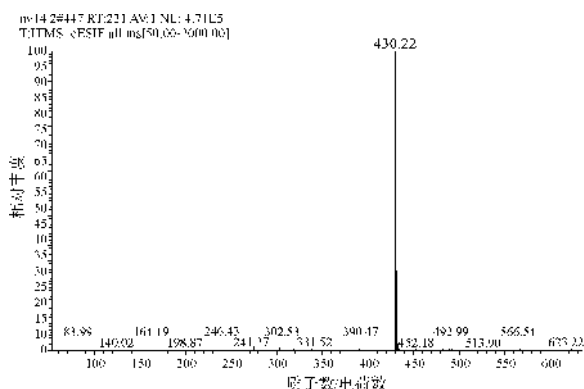


图4 UVH-1 的质谱谱图

(3) UVH-1 的核磁谱图表征与分析

由图 5 可知, δ 11.61 处出现了一个单峰, 是由于苯并三唑中的氮与苯环上羟基上的氢形成了了一

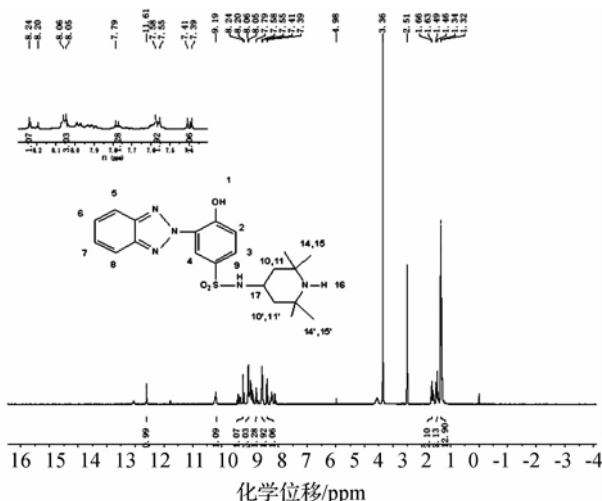


图5 UVH-1 的核磁谱图

个分子内六元环, 使其化学位移向低场方向偏移, 即 1 号位氢的质子归属在化学位移为 δ 11.61 处; 在 δ 9.19 处出现单峰, 是由于 9 号位氢受 $-\text{SO}_2\text{NH}-$ 的影响, 使其化学位移向低场方向偏移; 在 δ 1.34、 δ 1.32 处出现双峰, 是由于 14、15 与 14'、15' 号位氢的单峰及 16 号位的单峰重叠造成的, 其质子数为 13, 所以 14、15 与 14'、15' 号位氢及 16 号位上的 13 个氢的质子归属的化学位移在 δ 1.34、 δ 1.32 处, 这与理论分析相符。

3 结 论

通过重氮化、偶合、还原闭环、酰氯化以及胺化反应, 将紫外线吸收片段和受阻胺片段引入到同一分子中, 合成了 UVA-HALS 型光稳定剂 UVH-1。采用液相、质谱、红外、核磁氢谱等手段, 对合成的中间体及最终产物都进行了表征, 证明了它们分子结构的正确性, 这种光稳定剂在单分子中同时具有紫外线吸收功能和自由基捕获功能, 具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] 王海鹰, 张玉杰. 光稳定剂在 PVC 中的应用[J]. 塑料科技, 2009, 37(12): 68-73.
- [2] 李 杰, 夏 飞, 孙书适, 等. 国内塑料光稳定剂开发与生产概述[J]. 塑料助剂, 2006(5): 5-8.
- [3] 朱福海. 高分子材料光降解和光稳定[J]. 合成材料老化与应用, 1999 (1): 24-26.
- [4] 吕咏梅. 我国光稳定剂生产现状与发展趋势[J]. 化工新型材料, 2002, 30(5): 8-10.
- [5] 孙德帅. 受阻胺类光稳定剂[J]. 塑料工业, 2007, 35 (B06): 297-299.
- [6] 石 魏, 张 军. 聚氯乙烯紫外光稳定性研究进展[J]. 塑料科技, 2007, 35(2): 88-95.
- [7] 李 杰, 刘 芳, 夏 飞. 受阻胺光稳定剂在 PVC 中的作用与应用[J]. 聚氯乙烯, 2005 (6): 27-29.
- [8] 郭振宇, 云高杰, 丁著名. UV-P 衍生的新型光稳定剂研究进展[J]. 塑料助剂, 2009 (4): 23-28.
- [9] Bojinov V. Novel addnets of a hindered amine and a blue-emitting flnorophore for "one-step" flnorescent brightening and stabilization of polymer masterials[J]. Photochem Photobiol A: Chem, 2004, 162(1): 207-212.
- [10] Bojinov V, Panova I. Synthesis of novel flnorophores-combination of hinderd amine and UV absorber in the molecule of benzo[de] isoquinoline-1, 3-dione[J]. J Univ Chem Technol Metall, 2006, 41(3): 277-284.

- [11] Bojinov, Vladimir B, Synthesis of bifunctional hinderd amine-UV absorber polymer stabilizers [J]. Polymer Degradation Stability, 2006, 91(1): 128-135.
- [12] 邵玉昌, 左洪亮. 含受阻胺机构的苯并三唑光稳定剂的合成及表征[J]. 精细化工, 2007, 24(12): 1163-1167.
- [13] 左洪亮, 邵玉昌, 姜佳一. 含受阻胺机构的苯并三唑光稳定性和热稳定性研究[J]. 塑料助剂, 2008(5): 25-28.
- [14] Pospíšil J, Nešpurek S. Photostabilization of coatings. Mechanisms and performance [J]. Progress in Polymer Science, 2000, 25(9): 1309-1311.
- [15] 郭振宇, 王红梅, 丁著名. 紫外线吸收剂的研究进展 [J]. 甘肃石油和化工, 2007, 21(3): 14-22.
- [16] 崔志华. 磺酰胺染料的合成与应用性能研究[D]. [博士学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2007.

Synthesis and Characterization of UVA-HALS Composite Light Stabilizer

CHENG Yu-jun^{1b}, CUI Zhi-hua^{1a,b}, CHEN Mei-fen², CHEN Wei-guo^{1a,b}, WANG Chao^{1b}

(1a. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education;

1b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education,

Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. Zhejiang Jihua Group Co., Ltd., Hangzhou 311234, China)

Abstract: This study synthesizes a UVA-HALS composite light stabilizer UVH-1 with benzotriazole ultraviolet absorption segment and hindered amine light stability segment in one molecule through chemical reactions such as diazotization, coupling, reduction and ring closure and acylating chlorination with ortho-nitroaniline as diazo component, p-hydroxybenzenesulfonic acid sodium salt as coupling component, thionyl chloride as acyl chloride reagent and 4-amidogen-2, 2, 6, 6-tetramethyl piperidine amine as amine component, thus providing it with multiple light stability functions such as ultraviolet absorber and radical trap and improving its light stability and ultraviolet protection effect, and conducts structural characterization of intermediates and final product through infrared, mass spectrum and nuclear magnetism. It shows that its structure is consistent with the design.

Key words: light stabilizer; ultraviolet absorber; hindered amine; synthesis; sulfonamide

(责任编辑: 许惠儿)