

精细化工®

FINE CHEMICALS

- ✔ 入选中国科技期刊卓越行动计划
- ✔ EI、CSCD、中文核心、北大核心等权威数据库收录
- ✔ 国内精细化工行业创刊最早的权威期刊
- ✔ 中国化工学会精细化工专业委员会会刊

知网首发

稿件一经录用，中国知网可查询，并由编辑部与知网共同出具网络首发证书。

报道范围

涵盖当代中国精细化工科学与工业的众多新兴领域。如：功能材料、能源化工、生物工程、中药现代化技术、环境保护、食品化学品、油田化学品、表面活性剂、医药与日化原料等。



扫描二维码关注我们

《精细化工®》编辑部

地址：大连市高新区黄浦路201号

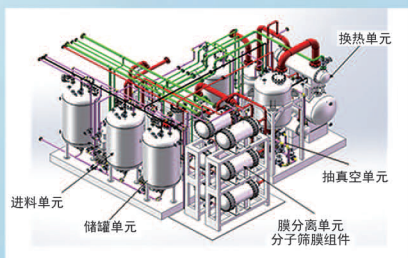
电话：0411-84699773/84685669

E-mail: jxhgjb@126.com



浙江汇甬新材料有限公司

微波合成第二代脱水膜

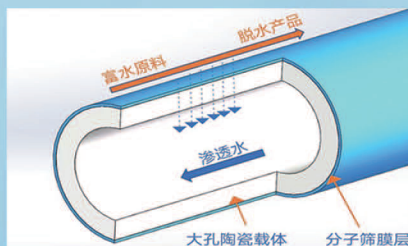


国家自然科学二等奖 成果转化

I ChemE全球 创新产品冠军

微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先

共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收

BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品

制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



固定电话：0574-87648996

电话：13396592011

网址：www.hymater.com

地址：浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

用于水性车漆的受阻胺光稳定剂的合成及性能

赵雪钦¹, 王博威^{1,2,3*}, 许文胜¹, 沈华伟⁴, 陈立功^{1,2,3}, 李 阳^{1,2,3*}

(1. 天津大学 化工学院, 天津 300350; 2. 天津大学浙江研究院, 浙江 绍兴 312300; 3. 天津功能精细化学品技术工程中心, 天津 300350; 4. 绍兴兴欣新材料股份有限公司, 浙江 绍兴 312369)

摘要: 设计、合成了一种受阻胺光稳定剂 (HALS) TM-3。首先, 三聚氯氰和 *N*-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺通过亲核取代反应合成了 *N*-丁基-4,6-二氯-*N*-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,3,5-三嗪-2-胺 (中间体 I); 中间体 I 再与 *N,N*-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,6-己二胺反应生成了 *N*2,*N*2'-(己烷-1,6-二基)双[*N*4-丁基-6-氯-*N*2,*N*4-双(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺] (中间体 II); 最后, 中间体 II 水解生成目标化合物 6,6'-{己烷-1,6-二基双[(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)氮二基]}双{4-[丁基(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)氨基]-1,3,5-三嗪-2-醇} (TM-3)。采用 ¹H NMR、¹³C NMR、HRMS 表征了 TM-3 的结构, 通过 UV-Vis、TGA 考察了其性能, 比较了 TM-3 和双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯 (HALS770) 在汽车清漆涂料中的光稳定性。结果表明, TM-3 在 210 nm 处具有强烈的 UV-Vis 吸收; 热稳定性良好, 在 400 °C 以前能保持热稳定, 可以耐受较高的温度; TM-3 在含水的有机溶剂中比 HALS770 具有更好的溶解性。加入 TM-3 的样品 (样品 4) 在模拟紫外光照射 800 h 后色差为 6.01, 光泽损失率为 4.6%; 而加入 HALS770 的样品 (样品 5) 色差达到 6.72, 光泽损失率为 6.7%, 说明 TM-3 的光稳定优于 HALS770。

关键词: 受阻胺光稳定剂; 三聚氯氰; 水解; 汽车清漆; 羟基; 功能材料

中图分类号: TQ630.496 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 04-0772-06

Synthesis and properties of a hindered amine light stabilizer used in automotive varnish

ZHAO Xueqin¹, WANG Bowei^{1,2,3*}, XU Wensheng¹, SHEN Huawei⁴,
CHEN Ligong^{1,2,3}, LI Yang^{1,2,3*}

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China; 2. Zhejiang Institute of Tianjin University, Zhejiang 312300, Shaoxing, China; 3. Tianjin Engineering Research Center of Functional Fine Chemicals, Tianjin 300350, China; 4. Shaoxing Xingxin New Materials Co., Ltd., Shaoxing 312369, Zhejiang, China)

Abstract: A hindered amine light stabilizer (HALS) TM-3 was designed and synthesized. *N*-butyl-4,6-dichloro-*N*-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)-1,3,5-triazine-2-amine (intermediate I) was firstly synthesized from nucleophilic substitution reaction of cyanuric chloride and *N*-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl, which was then reacted with *N,N*-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-hexane-1,6-diamine to produce *N*2,*N*2'-(hexane-1,6-diyl)bis[*N*4-butyl-6-chloro-*N*2,*N*4-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-1,3,5-triazine-2,4-diamine] (intermediate II). Finally, target compound 6,6'-{hexane-1,6-diylbis[(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)azanediy]}bis{4-[butyl(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)amino]-1,3,5-triazin-2-ol} (TM-3) was obtained by hydrolyzation of intermediate II, and characterized by ¹H NMR, ¹³C NMR, HRMS, UV-Vis absorption spectra and TGA for structure and property analyses. The light stability of TM-3 and bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacate (HALS770) in automotive varnish coatings was further evaluated. The results showed that TM-3 displayed strong UV-Vis absorption at 210 nm and good thermal stability by maintaining thermal stability below 400 °C and withstanding higher temperatures. TM-3 exhibited better solubility in aqueous organic solvents compared with HALS770. After 800 h of simulated ultraviolet

收稿日期: 2023-04-13; 定用日期: 2023-05-25; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230304

作者简介: 赵雪钦 (1998—), 男, 硕士生, E-mail: 2020207526@tju.edu.cn。联系人: 王博威 (1986—), 男, 副教授, E-mail: bwwang@tju.edu.cn; 李 阳 (1968—), 男, 副教授, E-mail: liyang777@tju.edu.cn。

irradiation, sample 4 with TM-3 added showed a chromatic aberration of 6.01 and a gloss loss rate of 4.6%, while sample 5 with HALS770 added displayed a chromatic aberration of 6.72 and a gloss loss rate of 6.7%, indicating that TM-3 had better light stability than HALS770.

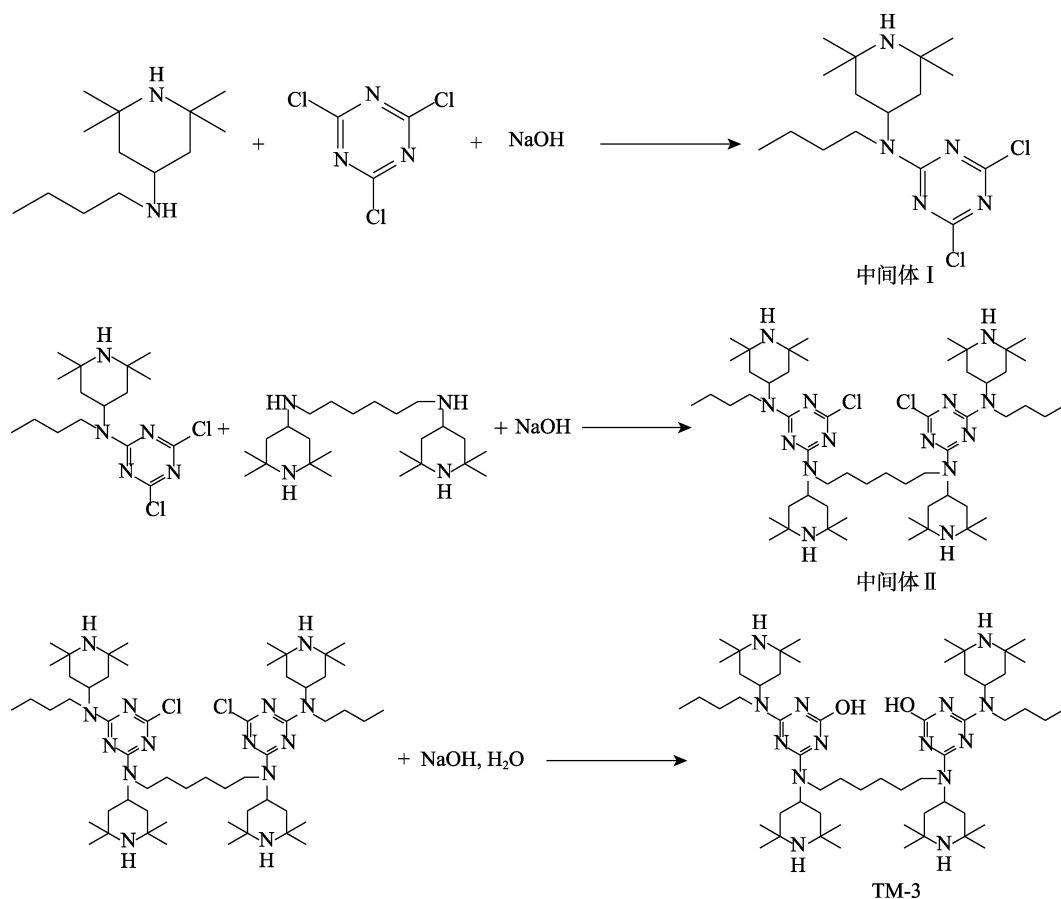
Key words: hindered amine light stabilizers; cyanuric chloride; hydrolysis; automotive varnishes; hydroxyl; functional materials

汽车清漆长期暴露于光、热、潮湿和氧气中会造成老化, 其中, 光照是最主要的因素^[1-3]。近年来, 热固化丙烯酸树脂作为罩光清漆的主要成分, 因其优异的抗氧化能力和可延缓光氧化反应的速率已被广泛使用^[4-5]。为了延长汽车清漆的使用寿命, 通常在涂料中添加适量的光稳定剂来延缓光老化进程^[6-7]。在各种类型的添加剂中, 受阻胺光稳定剂 (HALS) 因其高光稳定性效率而备受关注^[8-10]。HALS 是一类具有优异抗老化性能的光稳定剂, 能够捕获自由基^[11]、分解过氧化物^[12]和猝灭单线态氧^[13-15]。因此, HALS 在汽车清漆中的应用可以有效延长清漆的使用寿命^[16]。

常见的商用 HALS 添加剂如 HALS123、HALS770 和 HALS144 是用于汽车涂料中的常见组分^[17]。其中, HALS770 添加到丙烯酸树脂中具有良好的相容性、非着色性、低毒性和优异的光稳定性, 可有效延长清漆的使用寿命, 因此已广泛应用于汽车涂料领域^[18]。然而, HALS770 由于相对分子质量

低, 在耐迁移、耐挥发和耐抽提方面存在缺陷; 其热稳定性也较差, 限制了其在高温条件下的应用; 而且, HALS770 不耐受水环境, 使其在部分水性车漆中的应用受限。因此, 针对目前应用受限的问题, 开发新型受阻胺光稳定剂是非常必要的。三嗪环具有很好的热稳定性, 在光稳定剂分子中引入三嗪环可有效地提高其热稳定性和酸碱稳定性。此外, 三聚氯氰的 3 个氯可以被不同的亲核试剂取代, 生成多功能基团化合物, 拓宽了三嗪受阻胺光稳定剂的应用范围。近年来, 已经开发了一些源自三聚氯氰或三聚氰酸的具有三嗪结构的抗氧化剂^[19]。

本文拟通过引入三嗪环, 与受阻胺功能基团相结合来得到新的化合物, 以期获得具有良好的紫外吸收性能、热稳定性能以及光稳定性能的受阻胺光稳定剂产品, 增加受阻胺功能基团密度的同时增大相对分子质量, 拓宽受阻胺光稳定剂的应用领域。将其添加到氨基丙烯酸高温清漆中, 考察其光稳定性能。目标化合物的合成路线如下所示。



1 实验部分

1.1 试剂与仪器

N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺、HALS770、*N,N*-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,6-己二胺、紫外吸收剂 UV-928、氨基丙烯酸高温清漆、灰色中涂(双组分丙烯酸聚氨酯体系涂料)、白色底漆(丙烯酸氨基体系),分析纯,天津利安隆新材料股份有限公司;己二胺哌啶,分析纯,南宫盛华化工有限公司;间二甲苯、三聚氯氰、甲醇、氨水(质量分数 20%)、无水乙醇,分析纯,凯玛特(天津)化工科技有限公司;1,4-二氧六环,分析纯,上海美瑞尔化工科技有限公司;乙二醇丁醚醇,分析纯,天津希恩思奥普德科技有限公司;二甲苯,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;丙酮、乙酸乙酯,分析纯,天津市江天化工技术股份有限公司;实验用水为去离子水,所有试剂均直接使用,无需进一步纯化。

AVANCE III HD 全数字化超导核磁共振波谱仪,德国 Bruker 公司;MicrOTOF-Q II 液相色谱-高分辨四极杆飞行时间串联质谱联用仪,美国 Bruker Daltonics 公司;Agilent 1100 高效液相色谱仪,美国 Agilent 公司;L8 紫外-可见分光光度计,上海仪电分析有限公司;S-4800 场发射扫描电子显微镜,日本 Hitachi 公司;TG209 F3 热重分析仪,耐驰科学仪器商贸(上海)有限公司;SHK-B205 UV 紫外线老化试验箱,苏州检卓仪器科技有限公司;X-rite 色差仪、BYK 光泽仪,爱色丽(上海)色彩科技有限公司。

1.2 合成方法

1.2.1 *N*-丁基-4,6-二氯-*N*-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,3,5-三嗪-2-胺(中间体 I)的制备

将三聚氯氰(9.22 g, 50.0 mmol)和 100 mL 间二甲苯加到带有温度计的 250 mL 三口烧瓶中。在 0 °C 下搅拌 30 min,再将 *N*-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺(10.60 g, 50.0 mmol)缓慢滴加到上述混合物中,将反应液进一步搅拌 10 min,加入 NaOH(2.00 g, 50.0 mmol),继续反应 6 h。通过薄层色谱[TCL,展开剂为 *V*(二氯甲烷):*V*(甲醇)=10:1 的混合液]监测反应。反应结束后,依次使用饱和碳酸钠水溶液、饱和食盐水、去离子水进行洗涤,移至分液漏斗中静置分层,有机相用无水 Na₂SO₄干燥后浓缩,得到 17.9 g 白色固体中间体 I,产率 99.5%,高效液相色谱(HPLC)内标法[流动相为 *V*(甲醇):*V*(水)=3:1 的混合液,流速为 0.6 mL/min]测得纯度为 99.5%。¹HNMR (400 MHz, CDCl₃), δ: 5.10 (tt, *J* = 12.5、3.5 Hz, 1H), 3.46 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H),

2.08 (t, *J* = 12.7 Hz, 2H), 1.70 (d, *J* = 7.6 Hz, 17H), 1.36 (q, *J* = 7.4 Hz, 2H), 0.95 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H)。¹³CNMR (101 MHz, CDCl₃), δ: 169.99, 164.60, 47.23, 43.46, 39.05, 31.16, 25.72, 20.24, 13.87。HRMS (ESI), *m/z*: [M+H]⁺计算值 360.3270;测试值 360.2869。

1.2.2 *N*2,*N*2'-(己烷-1,6-二基)双[*N*4-丁基-6-氯-*N*2,*N*4-双(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺](中间体 II)的制备

向 500 mL 四口圆底烧瓶中加入 *N,N*-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,6-己二胺(17.40 g, 44.0 mmol),中间体 I(31.70 g, 88.0 mmol)和 200 mL 间二甲苯,将混合物在 60 °C 下搅拌 4 h。之后缓慢滴加质量分数为 20% 的 NaOH 水溶液(18 mL),再将反应混合物搅拌约 4 h,用 TLC 监测反应进行[展开剂为 *V*(二氯甲烷):*V*(甲醇)=10:1 的混合液]。反应结束后用分液漏斗分液,有机相用质量分数为 10% 的 NaCl 溶液进行洗涤并分离,然后放在冰箱中冷冻 12 h 后过滤,并在 80 °C 真空烘箱中干燥 12 h,得 41.00 g 白色固体,即为中间体 II,产率 95%。

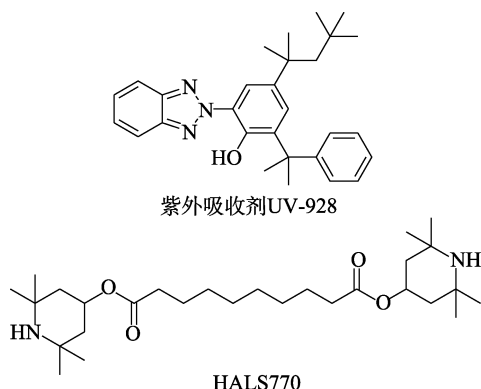
¹HNMR (400 MHz, CDCl₃), δ: 5.21~5.03 (m, 4H), 3.31 (dt, *J* = 14.5、5.0 Hz, 8H), 2.44~2.07 (m, 2H), 1.63~1.44 (m, 15H), 1.25 (s, 42H), 1.15 (d, *J* = 4.8 Hz, 25H), 0.91 (dt, *J* = 17.1、7.4 Hz, 6H)。¹³CNMR (101 MHz, CDCl₃), δ: 168.58, 164.54, 51.49, 42.40, 34.83, 28.19, 13.77。HRMS (ESI), *m/z*: [M+H]⁺计算值 348.5929, 522.3894;测试值 347.9435, 521.4064。

1.2.3 6,6'-{己烷-1,6-二基双[(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)氯二基]}双{4-[丁基(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)氨基]-1,3,5-三嗪-2-醇}(TM-3)的制备

在 50 mL 高压釜中加入中间体 II(4.10 g, 4.0 mmol)、NaOH(1.00 g, 25.0 mmol)、去离子水(5 g)、1,4-二氧六环 5 mL,密闭高压釜,用 N₂置换 3 次,在 240 °C 下搅拌反应 25 h。通过 TLC 监测反应进行[展开剂为 *V*(二氯甲烷):*V*(甲醇):*V*(氨水)=10:3:1 的混合液]。反应结束后,将反应混合物冷却至室温,减压蒸馏除去溶剂。将粗产物溶解在二氯甲烷中,去离子水洗涤 3 次,过滤除去杂质并浓缩,得到白色固体 TM-3,产率为 95%。¹HNMR (400 MHz, CDCl₃), δ: 5.22 (s, 4H), 3.53~3.16 (m, 8H), 1.56 (d, *J* = 18.0 Hz, 10H), 1.25 (s, 48H), 1.15 (s, 26H), 0.90 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H)。¹³CNMR (101 MHz, CD₃OD), δ: 167.99, 164.91, 157.53, 101.14, 52.56, 47.28, 43.39, 34.65, 28.07, 26.99, 21.35, 14.55。HRMS (ESI), *m/z*: [M+H]⁺计算值 335.9489, 503.4233;测试值 335.9652, 503.4373。

1.2.4 紫外吸收剂 UV-928 和 HALS770 结构式

紫外吸收剂 UV-928 和 HALS770 的结构式如下所示:



1.3 目标化合物的光稳定性测定

1.3.1 紫外吸收性能测定

室温下,采用紫外-可见分光光度计对浓度为 1×10^{-5} mol/L 的 HALS770 和 TM-3 的甲醇溶液进行紫外光谱测定。

1.3.2 热稳定性能测试

采用热重分析仪在 N_2 下对 HALS770 和 TM-3 进行热稳定性能测试,加热速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

1.3.3 光稳定性能测定

采用 UV 紫外线老化试验箱在紫外光照下对 HALS770 和 TM-3 进行光稳定性能测试。

1.3.3.1 测试板制作

样漆配制:首先,将 0.8 g 紫外吸收剂 UV-928 和 0.5 g TM-3 溶于 5.0 g 二甲苯中;然后,将其添加到 100.0 g 空白 1K (单组分漆,即氨基丙烯酸高温清漆)中,在转速为 600 r/min 下混合 15 min,得到紫外吸收剂 UV-928 添加量(以氨基丙烯酸清漆的质量为基准,下同)为 0.8%,TM-3 添加量为 0.5% 的样漆,记为样品 2。

其余样品的制备方法同上,固定其他条件不变,只需改变紫外吸收剂 UV-928、TM-3 或 HALS770 的添加量,具体配方见表 1。

表 1 不同样品的配方
Table 1 Formular of different samples

样品	氨基丙烯酸 高温清漆/g	紫外吸收剂 UV-928/g	HALS770 /g	TM-3/g	二甲苯/g
1	100.0	0	0	0	5.0
2	100.0	0.8	0	0.5	5.0
3	100.0	0.8	0.5	0	5.0
4	100.0	0	0	1.0	5.0
5	100.0	0	1.0	0	5.0

样板喷涂:在铁板(15 cm×7.5 cm)上先统一喷涂一层灰色中涂,膜厚 30 μm ,140 $^\circ\text{C}$ 烘烤 20 min,烘烤后再喷涂一层单色白底色漆,膜厚 20 μm ,140 $^\circ\text{C}$ 烘烤 20 min,作为统一底材待用。

上述各组样品分别喷涂在统一底材上。喷涂后

烘烤,140 $^\circ\text{C}$ 烘烤 30 min;膜厚控制在 $(40 \pm 2)\text{ }\mu\text{m}$ 。放置 7 d 后进行紫外线加速老化 (QUV) 测试。

1.3.3.2 QUV 测试

采用 UV 紫外线老化试验箱、色差仪和光泽仪,对各组样漆进行光稳定性能测试。参照 ASTM G154—2006,具体测试条件:选用 Cycle 2,使用 313 nm 灯管对待测 5 组样漆进行 4 h 紫外光照射,其辐照强度为 $0.71\text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{nm})$,黑板温度 $(60 \pm 3)\text{ }^\circ\text{C}$ 和 4 h 冷凝,黑板温度 $(50 \pm 3)\text{ }^\circ\text{C}$ 不断交替进行。测试周期为 800 h,每间隔 100 h 分别测试样片的 45 $^\circ$ 颜色、20 $^\circ$ 光泽,并观察外观变化。

1.3.4 表面形貌测试

采用场发射扫描电子显微镜对所得样品进行形貌测试。

1.3.5 溶解性能测试

将 50 mg 样品加入 10 mL 不同的溶剂中,并在室温下观察其溶解情况。

2 结果与讨论

2.1 UV-Vis 吸收光谱分析

室温下,测试了 TM-3 和 HALS770 的 UV-Vis 吸收光谱,结果见图 1。

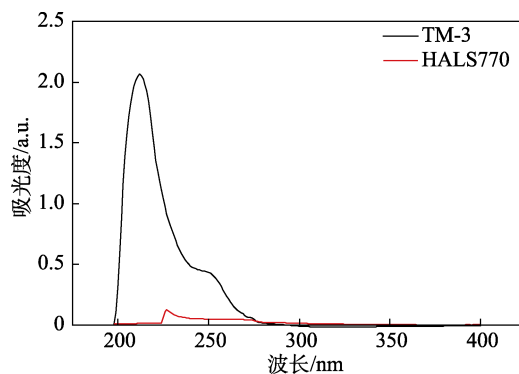


图 1 TM-3 和 HALS770 的 UV-Vis 吸收光谱
Fig. 1 UV-Vis adsorption spectra of TM-3 and HALS770

由图 1 可见,TM-3 的最大吸收波长约为 210 nm,波长范围集中在 200~300 nm,而 HALS770 的最大吸收波长约为 225 nm,波长范围主要集中在 220~300 nm。TM-3 的吸光度远大于 HALS770 (约 15 倍),这是由 TM-3 分子中存在的羟基氢与三嗪环上的氮形成的氢键螯合环所致。当 TM-3 吸收紫外光后,氢键被破坏,将有害的紫外线变为热能而消散能量,而 HALS770 基本没有紫外光吸收性能。此外,TM-3 在可见光区域没有明显的吸收,显示出低色素的特征。因此,TM-3 可以添加到聚合物基质中而不会影响其本身的颜色。TM-3 紫外吸收性能优于 HALS770^[20]。

2.2 TGA 分析

一些特殊工程材料,如高密度聚乙烯(HDPE)的加工温度通常在 160~280 °C 之间,这对作为材料添加剂的受阻胺光稳定剂的热稳定性提出了很高的要求^[21]。因此,为了探究新型光稳定剂的热稳定性,对 TM-3 和 HALS770 进行了 TGA 测试,结果见图 2。

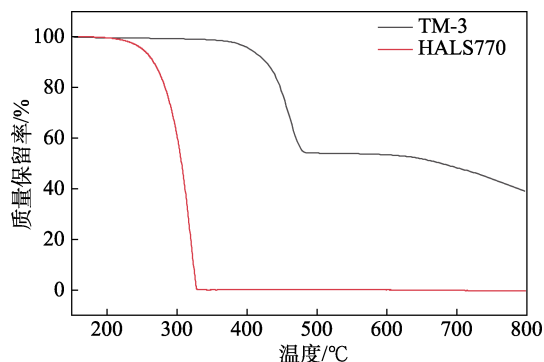


图 2 TM-3 和 HALS770 的 TGA 曲线
Fig. 2 TG curves of TM-3 and HALS770

由图 2 可知,HALS770 在 180 °C 左右开始降解,330 °C 左右基本完全分解。而 TM-3 在 400 °C 以前都能基本保持热稳定。当温度达到 400 °C 左右时开始降解,达到 500 °C 左右时分解速率开始下降,在 800 °C 时,质量保留率为 40%。表明 TM-3 的热稳定性明显优于 HALS770,可耐受更高的温度。因此,在需要高加工温度的工程材料领域具有更好的应用前景^[22]。

2.3 色差分析

色差数据可以反映光照前后样品的颜色差距,数值越大,色差越大,代表样品光老化程度越严重。将 5 组样品准备充分后放入 UV 紫外线老化试验箱中照射 800 h,所得色差数据如图 3 所示。

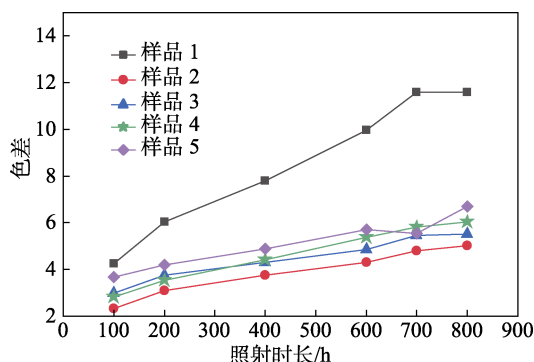


图 3 不同样品的色差
Fig. 3 Chromatic aberration of different samples

由图 3 可知,在没有添加任何光稳定剂的情况下,样品 1 (空白样品) 在 UV 紫外线老化试验箱中照射后出现明显的色差,100 h 照射后色差已达到 4.24,当照射时间达到 800 h 后色差达到了 11.58,

证明样品已经发生明显的颜色变化,发生了严重的光老化。样品 5 照射 200 h 的色差从空白样品的 6.02 降至 4.01,800 h 照射后色差为 6.72,说明加入 HALS770 后显著改善了样品的耐老化性;而样品 4 经 800 h 照射后,色差降至 6.01,表明 TM-3 比 HALS770 具有更好的耐光老化性能;此外,样品 2 的色差小于样品 3,也表明光稳定剂 TM-3 的光稳定性性能优于 HALS770,足以满足汽车清漆的应用需求。

2.4 光泽损失率测试

以初始样品的光泽度作为初始值,光泽损失率可以反映样品在每个照射阶段的光损失率,并且光泽损失率越大,样品的光老化程度越严重。将 5 组样品准备充分后放入 UV 紫外线老化试验箱中照射 800 h,所得光泽损失率数据如图 4 所示。

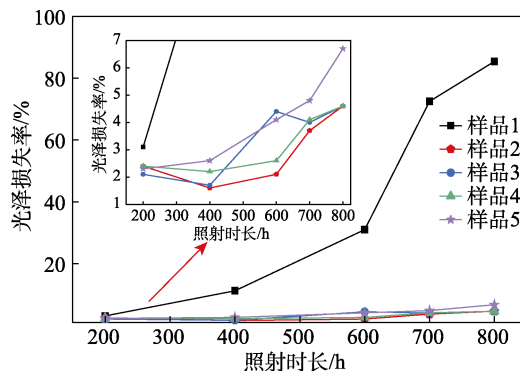


图 4 不同样品的光泽损失率
Fig. 4 Glossy loss rate of different samples

由图 4 可知,在没有添加任何光稳定剂的情况下,样品 1 (空白样品) 在 UV 紫外线老化试验箱中照射后出现明显的光泽损失,当照射时间达到 800 h 后,光泽损失率达到 85.4%,证明空白样品在紫外光照射下严重老化;样品 4 照射 800 h 后的光泽损失率仅为 4.6%,说明 TM-3 的加入显著改善了样品的耐老化性;样品 5 经过 800 h 照射后,光泽损失率为 6.7%,表明 TM-3 比 HALS770 表现出更好的耐光老化性能。此外,样品 1 光泽损失率小于样品 2,也表明光稳定剂 TM-3 的光稳定性性能优于 HALS770,足以满足汽车清漆的应用需求。

2.5 SEM 分析

UV 老化过程中样品表面的表面裂纹可以反映材料的老化程度。采用 SEM 对未经紫外光照射样品 1,经 800 h 紫外光照射后样品 1、样品 4、样品 5 进行了测试,结果如图 5 所示。

由图 5a 可见,未经紫外光照射的样品 1 表面是光滑的,未见裂纹。经紫外光照射 800 h 后,样品 1 表面上出现明显的裂缝(图 5b),表明紫外光照射使样品产生了较明显的光老化降解。由图 5c 可知,样品 4 经过紫外光照射 800 h 后的表面未发生明显

裂纹, 与未照射样品 1 几乎无差别, 表明 TM-3 的加入显著提高了样品的抗光老化性能, 大大延缓了正常光老化降解的速率, 起到了保护材料的关键作用。由图 5d 可见, 样品 5 经过紫外光照射 800 h 后的表面也没有明显的裂纹。结合前文分析, 在 800 h 光老化实验中, TM-3 的抗老化性能略优于 HALS770。通过以上一系列实验证明, 光稳定剂 TM-3 在抗光老化性能方面优于市售常规 HALS770^[23]。

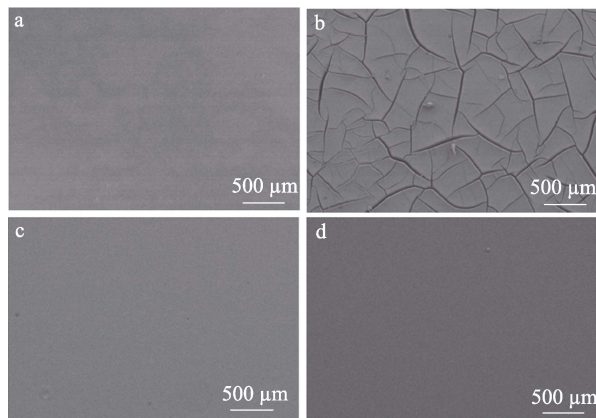


图 5 未经紫外光照射样品 1 (a) 和经 800 h 紫外光照射后样品 1 (b)、样品 4 (c)、样品 5 (d) 的 SEM 图
Fig. 5 SEM images of sample 1 without UV irradiation (a) and sample 1 (b), sample 4 (c) and sample 5 after 800 h UV irradiation

2.6 溶解性能测试

为了探究目标产物 TM-3 在常见溶剂中的溶解性能, 选择了水、二乙二醇丁醚醇、甲醇、二甲苯、无水乙醇、丙酮、二氧六环、乙酸乙酯等进行溶解性能测试^[24], 结果见表 2。

表 2 溶解性能测试结果
Table 2 Result of solubility test

溶剂	TM-3	HALS770
水	±	—
二乙二醇丁醚醇	+	+
甲醇	+	+
二甲苯	+	+
无水乙醇	+	+
丙酮	+	+
二氧六环	+	+
乙酸乙酯	+	+
甲醇+5%水	+	—
无水乙醇+5%水	+	—
二氧六环+5%水	+	—
乙酸乙酯+5%水	+	—
二乙二醇丁醚醇+5%水	+	—

注: “+”为溶解; “—”为不溶解; “±”为部分溶解或充分分散; 5%均为质量分数。

由表 2 可知, 光稳定剂 TM-3 在大多数极性溶剂中具有很好的溶解性, 在常规溶剂方面与 HALS770 相差无几。当溶剂中加入质量分数为 5% 的水后, TM-3 在含有质量分数为 5% 水的溶剂中仍能保持良好的溶解性, 而 HALS770 则会由于疏水性导致溶解性变差, 产生沉淀析出。这是由于 TM-3 中引入了亲水基羟基, 一定程度上提升了化合物的亲水性, 使其在水性环境中能保持良好的溶解性。为拓宽受阻胺光稳定剂应用于水性汽车清漆涂料领域提供了思路。

3 结论

设计由 *N*-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶、三聚氯氰和 *N,N*-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,6-己二胺合成了一种受阻胺光稳定剂 TM-3。通过 ¹H NMR、¹³C NMR 确认其结构。考察其紫外光吸收性能、热稳定性能、色差、光泽损失率以及溶解性能。结果表明, TM-3 在波长为 200~300 nm 范围内的紫外吸收能力明显优于 HALS770, 并且在可见光吸收区没有明显的吸收, 作为添加剂时不会影响材料本身的颜色; TM-3 的热稳定性远远优于 HALS770, 具有优异的耐高温性能, 有望应用于高温加工的领域; 其在含水的有机溶剂中比 HALS770 具有更好的溶解性, 是因为 TM-3 结构中引入了亲水基羟基, 提升了化合物的亲水性, 为拓宽受阻胺光稳定剂应用于水性汽车清漆涂料领域提供了思路。此外, 比较了 TM-3 和 HALS770 在汽车清漆涂料中的光稳定性, TM-3 在色差和光泽损失率方面均优于 HALS770。综上所述, 成功设计并合成了一种受阻胺光稳定剂 TM-3, 其在汽车清漆涂层的耐老化性方面具有潜在的商业应用价值。

参考文献:

- [1] NGUYEN T V, NGUYEN TRI P, NGUYEN T D, *et al.* Accelerated degradation of water borne acrylic nanocomposites used in outdoor protective coatings[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 128: 65-76.
- [2] MAKKI H, ADEMA K N S, HENDRIX M M R M, *et al.* Weathering of a polyester-urethane clearcoat: Lateral in homogeneities[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 122: 180-186.
- [3] ADEMA K, MAKKI H, PETERS E, *et al.* The influence of the exposure conditions on the chemical and physical changes of polyester-urethane coatings during photodegradation[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2016, 123(1): 13-25.
- [4] TAHMASSEBI N, MORADIAN S, MIRABEDINI S M. Evaluation of the weathering performance of basecoat/clearcoat automotive paint systems by electrochemical properties measurements[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2005, 54(4): 384-389.
- [5] BAUER D R. Chemical criteria for durable automotive topcoats[J]. *Journal of Coatings Technology*, 1994, 66(835): 57-65.
- [6] SCHALLER C, ROGEZ D, BRAIG A. Hindered amine light stabilizers in pigmented coatings[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2009, 6(1): 81-88.

(下转第 871 页)