

杯 [4 芳烃-受阻胺类复合稳定剂在 聚丙烯中的抗热氧稳定性能

冯亚青* 周立山 洪学传 李熙凤 董 宁

(天津大学化工学院 天津 300072)

崔永岩

(天津轻工业学院化工系 天津)

摘 要 烷基取代哌啶胺化合物与三聚氯氰分步缩合反应合成中间体 6-氯-2,4-双(*N,N*-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基-烷基)胺基)-1,3,5-三嗪,此中间体再与烷基多胺如乙二胺、二乙烯三胺等缩合得到一系列单体型高分子量哌啶三嗪类化合物;制备了对叔丁基杯[4]芳烃、高分子受阻胺类化合物和聚丙烯共混体系。通过老化性能实验评价了共混体系的抗热氧性能,结果表明,杯芳烃和受阻胺类复合稳定剂能明显提高聚丙烯的耐热氧性能,且杯芳烃和受阻胺分子之间具有明显的协同效应。

关键词 杯芳烃,受阻胺,合成,稳定剂,聚丙烯

中图分类号: O621.3; O631; TQ317.4 文献标识码: A 文章编号: 1000-0518(2001)08-0618-05

有机材料的光、热、氧稳定性是影响其应用性能的主要因素,添加稳定剂是解决有机材料稳定性的常用方法。挥发性或介质抽提性是影响稳定剂效果的重要因素,低分子量稳定剂易挥发且耐抽提性差,在有机材料的加工应用中常常导致其稳定性下降;聚合性高分子量稳定剂由于其分子量难控制又经常导致最终产品性能的差异。因而多功能单体型高分子量稳定剂是目前开发研究的主要方向之一。受阻胺类稳定剂(HALS)因其具有独特的自由基捕获能力,在聚烯烃体系中被广泛用作光氧稳定剂^[1,2]。杯芳烃(Calixarene)是由酚单体通过亚甲基在酚羟基邻位连接而成的大环化合物,是继冠醚和环糊精后的第3代主体分子^[3,4]。由于其具有独特的可调空腔性能,并且热稳定性好、流动性低、非挥发性、分子量高和分子量可调节,已成功地作为有机材料的抗氧化剂、抗腐蚀剂、热光稳定剂等^[5,6]。

本文合成了对叔丁基杯[4]芳烃和一系列高分子量受阻胺(HALS)化合物;首次报道了杯芳烃-受阻胺和聚丙烯共混体系的抗热氧稳定性能,并分析了体系的抗热氧机理,初步得到了分子结构和性能关系的基本规律。

1 实验部分

1.1 实验仪器及主要原料

Yanaco MP500型熔点测定仪,柳本制造所;

Varian unity-plus 400兆型磁共振分析仪; PLE330 Brabender plasti-corder 密炼机; SY71-45塑料制品液压机; 401-B老化实验箱。

对叔丁基苯酚为分析纯化学试剂;聚丙烯粉料(PP),工业品,天津石油化工公司第二石油化工厂,熔体指数 0.23~0.59 g/min。

1.2 对叔丁基杯[4]芳烃和高分子量受阻胺类化合物的合成

对叔丁基杯[4]芳烃的合成:将 0.12 g (3 mmol) NaOH 6.2 mL (76 mmol) 37% 的甲醛溶液和 10.0 g (67 mmol) 对叔丁基苯酚混合, 110~120℃下反应 1.5~2 h,加入 80~100 mL 二苯醚回流 2 h。冷却后加入乙酸乙酯析出沉淀,将滤饼分别用 10 mL 乙酸乙酯、冰乙酸、蒸馏水洗涤,干燥,用甲苯精制后得亮白色菱形晶体 6.2 g,产率 49.6%。mp 342~344℃,与文献值^[7](342~344℃)相符。¹H NMR (CDCl₃, TMS), δ 1.26(s, 36H, 4C(CH₃)₃), 3.54(d, 4H, *J* = 12.0 Hz, 4ArCHAr), 4.30(d, 4H, *J* = 12.0 Hz, 4ArCHAr), 7.08(s, 8H, 8ArH), 9.7(s, 4H, 4OH)。

6-氯-2,4-双(*N,N*-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基-丁基)胺基)-1,3,5-三嗪(I)的合成:将 9.23 g (0.2 mol) 三聚氯氰溶于 100 mL 二甲苯中,滴加到 21.20 g (0.1 mol) 2,2,6,6-四甲基-4-丁胺基哌啶中,同时滴加 80 mL 质量分数为

10%的 NaOH溶液,温度控制在 0~ 5℃,反应 2 h,然后升温至 60~ 70℃反应 4 h,冷却至室温分层.有机相减压蒸馏除去二甲苯,得到白色固体.蒸馏水洗涤,过滤,用乙酸乙酯重结晶得到白色晶体 25.4 g,产率 94.8%,熔点为 62~ 64℃. $^1\text{H NMR}$ (CDCl₃, TMS), δ 1.08(s, 12H, 4CH₃), 1.25(s, 12H, 4CH₃), 0.8~ 1.08(m, 6H, 2CH₂), 1.42~ 1.82(m, 16H, 4CH₂ 哌啶环上 3位、5位 H), 3.22(t, 4H, $J = 9$ Hz, 2-NCH₂), 2.32(d, 2H, -NH), 5.02~ 5.38(m, 2H, 哌啶环上 4位 H). 元素分析 C₂₉H₄₄N₇Cl 实测值(计算值) %: C 65.44(64.98), H 9.99(10.08), N 17.98(18.3), Cl 6.45(6.63).

N,N'-双[2,4-双(*N''*,*N'''*-(2'',2'',6'',6''-四甲基-4''-哌啶基-丁基)胺基)-1',3',5'-三嗪-6'-]-1,2-乙二胺(II)的合成:将 5.35 g (0.01 mol)I、60 mL二甲苯、0.33 mL(5 mmol)乙二胺和 0.5 g NaOH的混合物加热至 120℃,反应 2 h,然后加热回流 8 h,冷却后加入 60 mL蒸馏水,分层除去水相,有机相用蒸馏水洗涤 3次,减压蒸除二甲苯,冷却得到粘稠树脂状坚硬固体,研碎,溶于 50℃的二甲苯,倒入 10%的丙酮水溶液中,析出淡黄色粒状晶体 2.1 g,产率 39.7%,熔点为 82~ 83℃. 元素分析 C₆₀H₁₄N₁₆ 实测值(计算值) %: C 67.75(68.05), H 10.32(10.78), N 20.98(21.17).

N,N'-双[2,4-双(*N''*,*N'''*-(2'',2'',6'',6''-四甲基-4''-哌啶基-丁基)胺基)-1',3',5'-三嗪-6'-]-1,6-己二胺(III)的合成:实验方法 原料配比同II的合成,用 0.58 g(5 mmol)己二胺代替乙二胺,得到白色固体 2.6 g,产率 46.7%,熔点为 94~ 96℃. 元素分析 C₆₀H₁₄N₁₆ 实测值(计算值) %: C 68.46(68.94), H 10.83(10.95), N 19.96(21.11).

N,N',*N''*-三[2,4-双(*N'''*,*N''''*-(2''',2''',6''',6'''-四甲基-4''-哌啶基-丁基)胺基)-1',3',5'-三嗪-6'-]-1,4,7-三乙二胺(IV)的合成:实验方法 原料配比同II的合成,用 0.38 mL(3.3 mmol)三乙二胺代替乙二胺,得到白色固体 1.6 g,产率 30.3%,熔点为 102~ 104℃. 元素分析 C₉₁H₇₂N₂₄ 实测值(计算值) %: C 68.62(68.25), H 10.49(10.75), N 20.78(21.00).

N,N',*N''*,*N'''*-四[2',4'-双(*N''''*,*N'''''*-(2''',2''',6''',6'''-四甲基-4''-哌啶基-丁基)胺基)-

1',3',5'-三嗪-6'-]-1,4,7,10-三乙二胺(V)的制备:实验方法 原料配比同II的合成,用 3.73 mL(2.5 mmol)三乙二胺代替乙二胺,得到白色固体 1.3 g,产率 24.3%,熔点为 147~ 148℃. 元素分析 C₁₂₂H₂₃₀N₃₂ 实测值(计算值) %: C 68.07(68.35), H 10.98(10.74), N 20.54(20.91).

N,N',*N''*,*N'''*,*N''''*-五[2',4'-双(*N''''*,*N'''''*-(2''',2''',6''',6'''-四甲基-4''-哌啶基-丁基)胺基)-1',3',5'-三嗪-6'-]-1,4,7,10,13-四乙二胺(VI)的制备:实验方法 原料配比同II的合成,用 0.42 mL(2 mmol)四乙二胺代替乙二胺,得到白色固体 1.8 g,产率 33.5%,熔点为 160~ 164℃. 元素分析 C₁₅₃H₂₈₈N₄₀ 实测值(计算值) %: C 67.98(68.41), H 11.09(10.73), N 20.67(20.86).

1.3 聚丙烯(PP)抗热氧性能实验

样品的组成见表 1.

表 1 不同样品的组成

Tab 1 Constitutional components of samples

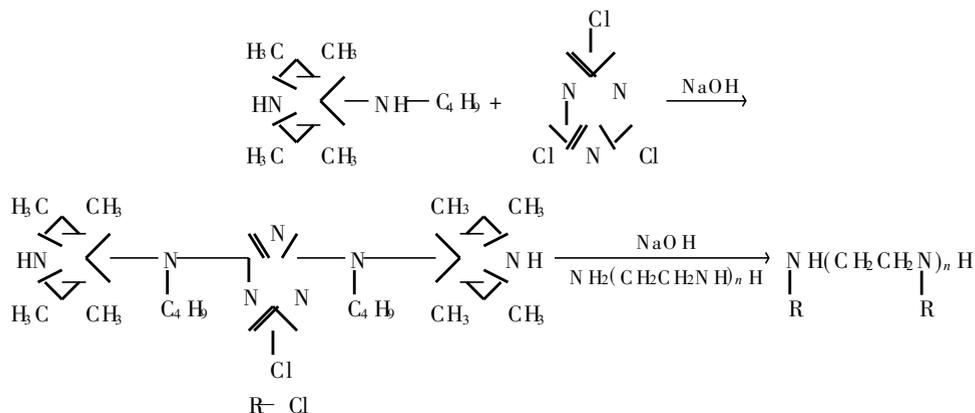
Code.	Components in mass fraction %
A	PP 100
B	PP 100, 2,6-di-tert-butyl-4-methyl phenol 0.5
C	PP 100, <i>p</i> -tert-butyl-calix[4]arene 0.5
D	PP 100,I 0.5
E	PP 100,II 0.5
F	PP 100,III 0.5
G	PP 100,IV 0.5
H	PP 100,V 0.5
J	PP 100,VI 0.5
K	PP 100, <i>p</i> -tert-butyl-calix[4]arene 0.5,II 0.5
L	PP 100, <i>p</i> -tert-butyl-calix[4]arene 0.5,IV 0.5
M	PP 100, <i>p</i> -tert-butyl-calix[4]arene 0.5,V 0.5
N	PP 100, <i>p</i> -tert-butyl-calix[4]arene 0.5,VI 0.5

Notes: I: 6-chloro-2,4-bis(*N,N'*-(2',2',6',6'-tetramethyl-4'-piperidinobutyl)amino)-1,3,5-triazine; II: *N,N'*-bis[2,4'-bis(*N''*,*N'''*-(2''',2''',6''',6'''-tetramethyl-4''-piperidinobutyl)amino)-1',3',5'-triazine-6'-]-1,2-ethylenediamine; III: *N,N'*-bis[2,4'-bis(*N''*,*N'''*-(2''',2''',6''',6'''-tetramethyl-4''-piperidinobutyl)amino)-1',3',5'-triazine-6'-]-1,6-hexanediamine; IV: *N,N'*,*N''*-tri[2,4'-bis(*N'''*,*N''''*-(2''',2''',6''',6'''-tetramethyl-4''-piperidinobutyl)amino)-1',3',5'-triazine-6'-]-1,4,7-diethylenetriamine; V: *N,N'*,*N''*,*N'''*-tetra[2',4'-bis(*N''''*,*N'''''*-(2''',2''',6''',6'''-tetramethyl-4''-piperidinobutyl)amino)-1',3',5'-triazine-6'-]-1,4,7,10-triethylenetetramine; VI: *N,N'*,*N''*,*N'''*,*N''''*-penta[2',4'-bis(*N''''*,*N'''''*-(2''',2''',6''',6'''-tetramethyl-4''-piperidinobutyl)amino)-1',3',5'-triazine-6'-]-1,4,7,10,13-tetraethylenepentamine.

聚丙烯密炼条件: 密炼温度 184℃; 密炼时间 12 min; 转速 34 r/min; 记录纸速度 10 mm/min.

聚丙烯薄片模压条件: 模压温度 175℃; 压力 10.1 MPa; 模压时间 预热 5 min, 加压 1 min, 冷压 5 min; 样品厚度 0.5 mm.

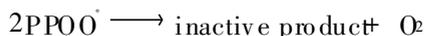
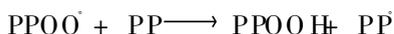
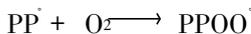
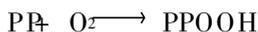
采用烘箱老化实验方法. 将薄膜试样置于带转盘的 401 型热老化箱内, 定时取样, 测定脆化时间, 实验温度 120℃.



三聚氯氰的 2 个氯原子与 2, 2, 6, 6-四甲基-4-丁胺基哌啶中丁胺基上的 H 原子脱 HCl 缩合后, 第 3 个氢原子的反应活性大大降低. 以二甲苯为溶剂, NaOH 作缚酸剂, 它可以与多烯多胺类 (如乙二胺、三乙烯四胺等) 发生缩合反应. 该方法合成了分子量在 500~2400 的一系列受阻胺类稳定剂.

2.2 对叔丁基杯 [4] 芳烃对聚丙烯的抗热氧老化性能

聚丙烯等高分子合成材料在空气或氧气中受热, 会降解成小分子物质, 导致其性能下降 (如 Scheme 1). 添加防老剂, 可阻止聚丙烯材料老化, 延长材料的使用寿命. 评价添加剂抗热氧老化性能的方法很多, 烘箱老化法是一种比较有效的方法.



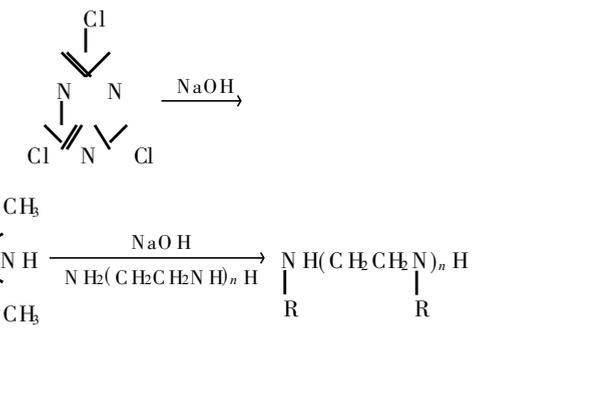
PP polypropylene

Scheme 1

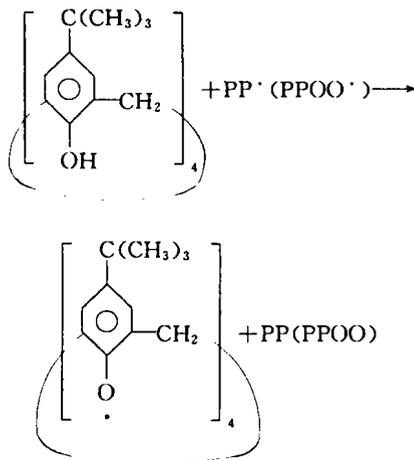
2 结果与讨论

2.1 单线型高分子量受阻胺类化合物的合成

高分子材料用热氧稳定剂的发展方向之一是开发单线型高分子量受阻胺类稳定剂, 合成集三丙酮胺和三嗪为一体的化合物^[1,2]. 通过调节三丙酮胺和三嗪的个数来调节分子量, 从而得到最佳稳定性能的热氧稳定剂; 同时还可以在三嗪环上连接具有其它功能的官能团, 得到多功能稳定剂. 其具体合成路线如下:



的脆化时间为 61.0 h, 明显大于未添加对叔丁基杯 [4] 芳烃的聚丙烯 A 的脆化时间 (6.5 h), 且其性能优于 2, 6-二叔丁基对甲基苯酚 (47.5 h). 这说明聚丙烯中加入对叔丁基杯 [4] 芳烃, 其热稳定性能可以明显改善. 对叔丁基杯 [4] 芳烃主要通过和聚丙烯在热、氧作用下所产生的 PP[·] 或 PPOO[·] 自由基反应 (Scheme 2), 形成的苯氧自由基可以与芳环中的苯环^c共轭体系形成共振结构, 加上杯芳烃羟基邻位大的位阻作用, 从而提高自由基的稳定性, 阻止聚丙烯的自动氧化链式反应, 达到了抗热氧目的.



Scheme 2

对叔丁基杯 [4] 芳烃和聚丙烯共混体系 C 中

2.3 受阻胺类化合物对聚丙烯热氧稳定化的作用

受阻胺类化合物是聚丙烯优异的光稳定剂,同时它们具有热氧稳定化作用,结果见表 2

表 2 受阻胺对聚丙烯热稳定性的影响

Tab. 2 Effects of HALS on thermal-stability of polypropylene films

Number of HALS	Molecular weight of HALS (g·mol ⁻¹)	Embrittlement time/h
A		6.5
D	535.5	53.5
E	1 058	58.5
F	1 114	62.5
G	1 600	540
H	1 918	1 202
J	2 404	1 613

HALS hindered amines.

由上表可知,HALS的抗热氧性能与其分子量和分子结构有关,随着受阻胺基团个数的增多,其对聚丙烯的热氧稳定性明显提高.分子量为 500~1 000的 HALS在聚丙烯中的抗热氧效果相对较弱,这是因为聚丙烯样品中,低分子量 HALS的熔点较低,在烘箱老化温度下,挥发性大,抽出率高;烘箱老化时,随着分子量的增大,抗热氧性能略有增强,分子量为 1 600的 *N,N'*,*N''*-三[2,4-双-(*N'''*,*N''''*-(2'',2'',6'',6''-四甲基-4''-哌啶基-丁基)胺基)-1',3',5'-三嗪-6-]-1,4,7-三乙烯三胺表现出良好的抗热氧性能.而高分子量非聚合型 HALS,如 *N,N'*,*N''*,*N'''*-四

[2,4-双-(*N'''*,*N''''*-(2'',2'',6'',6''-四甲基-4''-哌啶基-丁基)胺基)-1',3',5'-三嗪-6-]-1,4,7,10-三乙烯四胺(V),*N,N'*,*N''*,*N'''*,*N''''*-五[2,4-双-(*N'''*,*N''''*-(2'',2'',6'',6''-四甲基-4''-哌啶基-丁基)胺基)-1',3',5'-三嗪-6-]-1,4,7,10,13-四乙烯五胺(VI)等,它们的分子量接近或超过 2 000,本身的熔点高,所以具有优良的抗热氧稳定性.

多胺类数目越多,HALS个数越多,其抗热氧性能也越强.这是因为在测试温度下,随着多胺类数目的增多,不仅可以防止受阻胺逸失,保持捕获自由基和分解氢过氧化物的作用,而且 HALS 功能基密度增大,抗热氧性能显著提高.

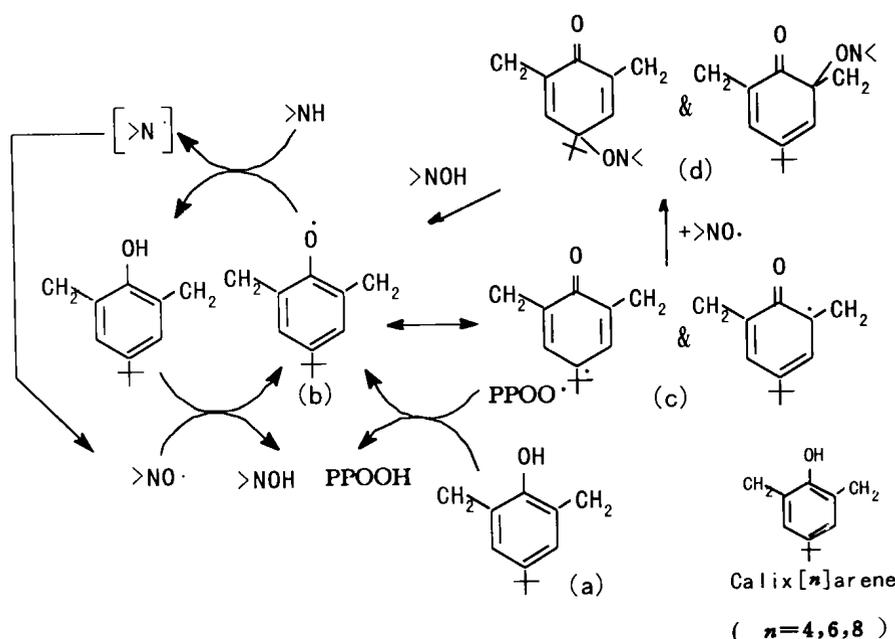
2.4 杯芳烃-受阻胺类复合稳定剂对聚丙烯热氧稳定化的作用

杯芳烃作为一种新型有机材料抗氧化剂,与受阻胺混用时有明显的协同作用,杯芳烃-高分子量受阻胺聚丙烯共混体系的协同作用尤为明显.结果见表 3.

表 3 杯芳烃与受阻胺复配对聚丙烯热氧稳定性的影响

Tab. 3 Effects of calix[4]arene and HALS mixture on thermal-stability of polypropylene films

Code	Embrittlement time/h	Code	Embrittlement time/h
A	6.5	J	1 613
C	61.0	K	157(> E+ C)
E	58.5	L	690(> G+ C)
G	540	M	1 316(> H+ C)
H	1 202	N	1 968(> J+ C)



Scheme 3

杯芳烃-受阻胺共混体系在聚丙烯中协同作用的可能机理^[8]如 Scheme 3, 杯芳烃 a 与聚丙烯的 PPOO[·] 自由基反应生成杯芳烃自由基 b, 然后与 HALS 发生反应, 从而再生了杯芳烃的酚羟基. 同时 $\langle \text{NO}$ 可以杯芳烃醌式自由基 c 转化为 d, 再与 $\langle \text{NOH}$ 反应得杯芳烃自由基 b.

参 考 文 献

- 1 Motonobu M. *Polym Deg Stab*, 1989, **25** 121
- 2 PAN Jiang-Qing (潘江庆). *Gaofenzi Tongbao* (高分子通报), 1992, **3** 138
- 3 Guthche C D. In: Stoddart J F Edr. *Monographs in Supramolecular Chemistry*. London: The Royal

Society of Chemistry, 1989

- 4 Bohmer V. *Angew Chem, Int Ed Engl*, 1995, **34** 713
- 5 FENG Ya-Qing (冯亚青), HONG Xue-Chuan (洪学传), LI Xi-Feng (李熙凤), *et al.* *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* (高等学校化学学报), 2001, **22** (3): 485
- 6 HONG Xue-Chuan (洪学传), FENG Ya-Qing (冯亚青), LI Xi-Feng (李熙凤), *et al.* *Zhongguo Suliao* (中国塑料), 2000, **16**(1): 71
- 7 Gutsche C D, Iqbal M. *Org Synth*, 1990, **68** 237
- 8 Bauer I, Habicher W D, Korner S. *et al.* *Polym Deg Stab*, 1997, **55** 217

Thermal Oxidation Stability of Calix[4]arene and Hindered Amine Blend for Polypropylene

FENG Ya-Qing*, ZHOU Li-Shan, HONG Xue-Chuan, LI Xi-Feng, DONG Ning
(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072)
CUI Yong-Yan

(Department of Chemical Engineering, Tianjin Institute of Light Industry, Tianjin)

Abstract 6-chloro-2,4-di(*N,N*-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl-alkyl amine)-1,3,5-triazine has been synthesized from alkylated piperidineamine and cyanuric chloride by condensation reaction, then condensed with alkyl polyamine such as ethylenediamine, diethylenetriamine *et al* to give a series of high molecular weight piperidine-triazine compounds. A polypropylene blend with *p*-tert-butyl-calix[4]arene and high molecular weight hindered amine compound was prepared, and their thermal oxidation stability were evaluated. The blend exhibited an excellent antithermal-oxidative performance due to the synergistic effects.

Keywords calixarene, hindered amine, synthesis, thermal stabilizer, polypropylene