

高分子材料抗氧剂高效化的研究进展

何雨霖 曾雪梅 余崇东 (湖南工业大学包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007)

摘要: 抗氧剂多为分子量较低的有机分子, 在高分子材料中易挥发、易析出降低了其抗氧化效率与耐久性。本文从抗氧剂的高相对分子质量化、多官能团化及多功能化三个方面综述了近几年高分子材料抗氧剂高效化的研究进展。其中, 抗氧剂通过提高相对分子质量增强结构稳定性, 延缓分子迁移, 从而保证在高分子材料中持久抗氧; 多官能团化抗氧剂结构中抗氧基团占比的提高可有效提升分子的抗氧化能力; 多功能化抗氧剂通过发挥分子内抗氧基团自协同作用, 实现一分子多功效, 获得高抗氧化效率, 是目前最具发展潜力的一类高效化抗氧剂。此外, 本文对高分子材料高效化抗氧剂未来的发展方向进行了展望。

关键词: 高效; 抗氧剂; 高相对分子质量化; 多官能团化; 多功能化; 高分子材料

0 引言

高分子材料因其优异的综合性能被广泛应用于各行各业, 成为人们生产生活中不可缺少的一种材料。然而, 高分子材料因结构中存在活泼的 α -H, 易受光、热、氧及金属离子等外部条件的影响而发生自氧化或老化降解, 导致分子链断裂, 使用寿命缩短。为了抑制或延缓高分子材料的老化, 通常在其加工、塑型过程中加入抗氧剂以延长高分子制品的使用寿命并提高使用价值。因此, 随着高分子制品的广泛应用, 抗氧剂也得到了快速发展, 同时随着高分子材料加工条件、应用环境、使用寿命要求的提高, 抗氧剂的应用也面临新的挑战。

常用于高分子材料中的受阻酚和芳香胺类抗氧剂尽管能在初期阶段起到良好的抗老化效果, 但分子量较低的特性使其随着时间推移在基材中易挥发析出, 且单一的抗氧基团使其抗氧化效率低, 导致制品后期抗氧化力道不足, 影响性能。

抗氧剂的高效化是通过提高抗氧化效率来实现持久抗氧, 从而达到高分子制品长期抗老化的要求, 同时减少添加量, 降低对高分子材料的影响及加工成本。当前应用较广泛的商用抗氧剂 1010、受阻酚/亚磷酸酯配合体系 B215(1010:168=1:2)、B225(1010:168=1:1)等都是高效率产品, 可见高效化抗氧剂非常具有发展前景。

目前的研究主要通过高相对分子质量化、多官能团化和多功能化来研发新型高效化抗氧剂, 因此下文从这三个方面展开论述。

1 高相对分子质量化

抗氧剂可通过提高相对分子质量来提高结构稳定性, 减少其在高分子材料及制品加工和使用过程中迁

移、逸散挥发、抽出损失, 使其能发挥长期抗老化作用。

目前主要以直接合成法、聚合物链段接枝法来实现抗氧剂的高相对分子质量化。

1.1 直接合成法

直接合成法是指通过聚合或接枝的方法增长抗氧剂小分子的分子链, 提高相对分子质量。

Kasza 等将不同分子量的超支化聚甘油(HbPG)作为多功能纳米粒子, 与含 BHT 基团的受阻酚类抗氧剂反应, 合成了新型大分子抗氧剂 HbPG-l-AoxAc。通过在水和正己烷中的萃取试验发现该大分子抗氧剂在两种萃取剂中的抽出率都很低, 同时测试了其在聚氯乙烯(PVC)中的热氧化稳定效果, 结果显示添加了 HbPG-l-AoxAc 的 PVC 的氧化诱导时间(OIT)相对于空白组提高了 4-6 倍。

蒋思源等以 3-丁烯-1-基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酸酯(BBHP)为原料, 采用自由基聚合的方法制备了大分子抗氧剂 PPN。通过测试发现 PPN 在加工过程中几乎没有损失, 且在热氧老化过程中能延缓 PA6 的分子链断裂, 有效缓解 PA6 老化时力学性能的下降。

1.2 聚合物链段接枝法

聚合物链段接枝法主要是利用反应性基团将抗氧剂通过化学反应结合到聚合物链段上, 以提高小分子的分子量。

Zhu 等制备了受阻酚(HP)抗氧剂接枝聚乙烯共聚物 PE-HP, 经测试发现添加 PE-HP 后, HDPE 的热稳定性能提高了 15 倍左右, OIT 值达 250min 以上, 且 PE 键合的 HP 基团可提供一种交联机制, 在高温下形成网络结构, 将 PE 的应用环境扩展到高于 150℃

的温度条件。

Yao 等在功能化 GO 纳米片的表面化学接枝了 4,4-硫代双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)(HP)得到 HP 接枝 GO (GO-g-HP), 以 1wt% 添加量加至等规聚丙烯 (IPP) 中, OIT 和 TG 分别提高了约 53 倍和 52℃, 且通过溶剂萃取法发现其仍有 99.35% 的高保留率, 说明 GO 接枝很大程度上抑制了 HP 的物理损失。

综上所述可以看出, 直接合成法和聚合物接枝法都能有效改善抗氧剂分子的析出性, 提高其在高分子材料中的抗氧化性能。

然而抗氧剂高相对分子质量化同时也会导致有效抗氧基团在整个分子结构中的占比下降, 且分子量过大会阻碍高分子制品内部的抗氧剂迁移至表面发挥效能。

同时, 第一种方法反应不易控制, 目标产物难以得到; 第二种方法要求抗氧剂与所选聚合物有较好的相容性。因此, 通过抗氧剂高相对分子质量化提高抗氧化效率, 在实际应用中还存在一定缺陷待以改进。

2 多官能团化

抗氧剂多官能团化是指在抗氧剂分子结构引入多个抗氧基团, 通过增加有效抗氧基团数的占比提高其抗氧化效率。

王俊等用 N,N'-二异丙基乙胺、溴苯胺及十二胺反应合成中间产物后, 再与 2-萘胺反应制备苯基-2-萘胺抗氧剂。热稳定测试结果显示该分子起始分解温度高达 328.68℃, 氧化诱导时间为 157.83min, 表明该抗氧剂具有较好的热稳定性和抗氧化性, 这主要得益于叔胺和多个 2-萘胺抗氧结构的存在。

之后王玉如等人在王俊研究的基础上对比了含多个胺基的新型胺类抗氧剂与市售抗氧剂 2-(N-苯胺基)萘及 N,N'-二(2-萘基)-1,4-苯二胺的 DPPH·清除活性, 结果发现新型胺类抗氧剂的清除能力远高于两种市售抗氧剂, 再次证实了增大胺基的占比能显著提高抗氧剂分子的抗氧化能力。

Hollande 等用南极假丝酵母脂肪酶 B (CAL-B) 催化阿魏酸苄基酯转化为阿魏酸甘油二苄酯后通过 Steglich 酯化反应将脂肪酸接枝到仲醇上, 最终合成一系列新型双酚类化合物二阿魏酸甘油 GDF_x (x 为烷基链长)。以希尔布兰德溶解度参数 (HISP) 和抗氧化效率值 (AE) 分别评价了该化合物在 PP 中的相容性和抗氧化效率, HISP 结果显示随着烷基长链的增加, GDF_x 的 HISP 值逐渐下降, 表明与 PP 的相容性

逐渐增大; 另外, AE 测试结果发现 GDF_x 在 0.42-0.46, 而市售抗氧剂 1010 仅为 0.3, 原因主要在于 GDF_x 结构中双酚的存在使其具有较强供氢能力。这种利用酶催化合成抗氧剂的方法比传统化学氧化剂催化法更环保、高效、安全, 是未来有机合成的一种趋势。

Hanafi 等分别将抗氧剂 2,6-二叔丁基对甲酚和叔丁基对苯二酚加至聚乳酸中, 探究了两者的抗氧化活性和迁移率。

受益于两个供氢基团酚羟基的存在, 叔丁基对苯二酚具有比 2,6-二叔丁基对甲酚更强的抗氧化活性, 且由于羟基的数量会影响抗氧剂和聚乳酸基体之间的相互作用, 因此 40℃ 水环境下叔丁基对苯二酚在聚乳酸中的迁移率相较于 2,6-二叔丁基对甲酚能降低 60mg/dm² 左右。

由此可见, 增大抗氧剂分子结构中的抗氧基团数可以明显提高抗氧化性能, 同时能增大其与基材之间的相互作用, 但这也造成抗氧剂在基材中分散性差, 分布不均, 且部分合成工艺复杂, 难以达到预想效果。因此在引入多个官能团的同时需考虑抗氧剂的分散性, 确定引入抗氧基团的最佳数目, 并优化合成工艺。

3 多功能化

高分子加工行业通常将主、辅抗氧剂复配, 通过分子间协同作用提高抗氧剂的抗氧效率, 但这种复配体系增加了助剂种类, 配方变得更复杂。在一种抗氧剂单体中引入其他抗氧基团, 使分子内各种抗氧基团之间互相配合, 甚至产生协同作用, 可以实现一分子抗氧剂发挥多种抗氧化功能, 相较于简单的复配体系抗氧化效率更高, 用量更少。

李俊杰等制备出新型多功能大分子抗氧剂六[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基-苯基)丙酰胺苯基]环三磷腈 (HACP)。HACP 应用于 PP 中老化 14 天后, 由于分子结构中多个酚羟基的存在及其与酰胺基之间的协同作用, PP 的拉伸强度仅降低 11%, 相对于商用抗氧剂 1010 提高了 2.2 倍左右。

之后郭俊麟等合成了含酚羟基和丙烯酸酯基两个活性基团的丙烯酸 2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苄基)-4-甲基-6-叔丁基苄基丙烯酸酯 (抗氧剂 3052), 并探究了该抗氧剂在 ABS 树脂中的耐黄变性能, 结果显示, 与商用抗氧剂 1076、618 和 3114 相比, 抗氧剂 3052 的耐热氧化色差指数最低, 为 1.44。

4 结论

本文主要综述了 3 种实现高分子材料抗氧剂高效

化的方法,即高相对分子质量化、多官能团化和多功能化,为提高抗氧剂的效率,满足高分子材料应用的需求提供了思路 and 基础。

其中高相对分子质量化明显降低了抗氧剂的迁移率,使其具备长期抗老化效果,但分子结构中的抗氧基团数在整个分子中的占比下降,影响了其抗氧化能力;多官能团化可以显著提高抗氧剂抗氧化效率,但会造成抗氧剂在基材中分散性差,分布不均,需要进一步探究结构中引入最佳抗氧基团的数目;多功能化通过分子内抗氧基团间自协同作用使抗氧剂获得优异的抗氧化性和稳定性,具备比分子间协同更高的抗氧化能力,相较于高相对分子质量化和多官能团化两种方法更具优势。

当前,随着人们对抗氧剂安全性和环保性要求的提高,以石油基为原料的抗氧剂逐渐难以满足需求。对此,有研究者以天然抗氧剂生物酚为原料,制备了低毒、环保、可循环再生的高效抗氧剂。因此研发制备集高效、多功能、低毒于一体的生物基高效抗氧化剂将成为抗氧剂行业发展的新趋势。

参考文献:

- [1] 黄兆阁,张昊.高分子材料用抗氧剂的应用现状与展望[J].上海塑料,2018(46):1-6.
- [2] 李瑞端,潘宵,王金利,等.不同种类抗氧剂的应用与发展[J].化学工程与装备,2020(49):251-252.
- [3] 陆园,战力英,宫青海,等.抗氧剂的分类、作用机理及研究进展[J].塑料助剂,2016(20):43-50.
- [4] Gyrgy K.Tímea S.Attila N.et alHyperbranched polyglycerol nanoparticles based multifunctional, nonmigrating hindered phenolic macromolecular antioxidants: Synthesis characterization and its stabilization effect on poly(vinylchloride)[J].Polymer, 2017(124):210-218.
- [5] 蒋思源.尼龙6大分子抗氧剂的设计与合成[D].贵阳:贵州大学,2021.
- [6] 李晨洋,公维光,孟鑫,等.抗氧剂耐迁移化技术的研究应用进展[J].中国塑料,2020(34):92-102.
- [7] Zhu W.Zhang G.Liu B.et alPolyethylene containing antioxidant moieties exhibiting high thermal-oxidative stability for high temperature applications[J].Polymer, 2018(146):101-108.
- [8] Yao J.Liu S.Huang Y.et alAcyl-chloride functionalized graphene oxide chemically grafted with hindered phenol and its application in anti-degradation of polypropylene[J].Progress in Natural Science: Materials International,2020,30(3):328-336.
- [9] 王俊,王玉如,王嘉明,等.一种苯基-2-萘胺抗氧剂的合成与应用[J].中国塑料,2017(31):87-92.
- [10] 王玉如,赵千,李银隆,等.新型胺类抗氧剂清除DPPH自由基性能研究[J].塑料科技,2018(46):30-34.
- [11] Hollande L.Domenek S.Allais F.Chemo-Enzymatic Synthesis of Renewable Sterically-Hindered Phenolic Antioxidants with Tunable Polarity from Lignocellulose and Vegetal Oil Components[J].International Journal of Molecular Sciences,2018,19(11):3358.
- [12] HanafiNurdianiSirait SM.et alMigration test of polylactic acid packaging that modified with (butyl hydroxy toluene) and (tert butyl hydroxy quinon) synthetic antioxidant in food simulant[J].Oriental Journal of Chemistry,2019,35(2):552-556.
- [13] 马少波,郑亚兰,吴晓妮,等.塑料抗氧剂的研究和发展趋势[J].塑料科技,2015(43):100-103.
- [14] 徐向明.塑料用抗氧剂的研究进展[J].甘肃科技,2007(21):56-58.
- [15] 李俊杰,董云,赵华平,等.新型功能复合型抗氧剂的合成及性能研究[J].中国塑料,2018(32):116-121.
- [16] 郭俊麟.新型受阻酚类抗氧剂的合成及应用[D].长春:吉林化工学院,2020.
- [17] Yüksel E.Bilici A.Geibesler H.et alSynthesis and antioxidant activities of phenolic Schiff base monomers and polymers[J].Canadian Journal of Chemistry,2020,98(3):151-157.
- [18] Fischer J.Metzsch-Zilligen E.Zou M.et alA novel class of high molecular weight multifunctional antioxidants for polymers based on thiol-ene click reaction[J].Polymer Degradation and Stability,2020(173):109099.
- [19] Luo K.You G.Zhang S.et alAntioxidation behavior of bonded primary-secondary antioxidant/styrene-butadiene rubber composite: Experimental and molecular simulation investigations[J].Polymer,2020(188):122143.

作者简介:

何雨霖(1998-),女,汉族,湖南岳阳人,湖南工业大学硕士研究生,高分子材料生物基助剂的研究,湖南工业大学。