

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.10.021

氢化腰果酚-含氮杂环抗氧化剂在聚丙烯中的应用

何雨霖¹, 曾雪梅¹, 向本好¹, 夏霜¹, 冯建湘^{1,2}, 刘跃军^{1,2}, 夏勇^{1,2}, 石璞^{1,2}, 刘祥贵³

(1. 湖南工业大学包装与材料工程学院, 湖南株洲 412007; 2. 湖南工业大学先进包装材料与技术重点实验室, 湖南株洲 412007;

3. 广东华通新材料科技有限公司, 广东东莞 523591)

摘要: 为了部分替代聚丙烯(PP)中以石油基原料合成的抗氧化剂, 满足绿色、可再生、高效、低毒的发展要求, 通过测试PP热氧稳定性、起始氧化温度以及热氧和光氧老化后力学性能、结构的变化, 研究了生物基氢化腰果酚-2-氨基苯并恶唑(BAO1)、氢化腰果酚-5-氨基-2-苯并咪唑啉酮(BAO2)、氢化腰果酚-2-氨基苯并咪唑(BAO3)、氢化腰果酚-2-氨基苯并噻唑(BAO4)抗氧化剂(BAO1~4)对PP耐热氧性能和光氧稳定性能的影响。结果表明, 添加BAO2和BAO3均能提高PP的热氧稳定性, 在PP成型加工时BAO2和BAO3能更大程度延缓PP熔体黏度下降, 添加BAO2~4后, PP的起始氧化温度比纯PP提高了14~23℃。BAO3延缓PP热氧和光氧老化的效果最好, 经热氧老化144 h和光氧老化48 h后PP-BAO3的断裂伸长保留率仍有26.1%和69.1%, 而纯PP已完全老化失效。与氢化腰果酚和2-氨基苯并咪唑的物理共混相比, BAO3在提高PP热氧稳定性和光氧稳定性方面效率更高, 表明BAO3同一个分子中Ar—OH与—NH—之间的协同抗氧化效率高于物理共混形成的抗氧化协同作用, 具有分子内协同作用, 在PP中具有更好的热氧稳定和光氧稳定作用。

关键词: 聚丙烯; 氢化腰果酚基抗氧化剂; 热氧稳定性; 光氧稳定性; 分子内协同

中图分类号: TQ311 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)10-0140-08

Application of Hydrogenated Cardanol-Nitrogen Heterocyclic Antioxidants in Polypropylene

He Yulin¹, Zeng Xuemei¹, Xiang Benhao¹, Xia Shuang¹, Feng Jianxiang^{1,2}, Liu Yuejun^{1,2}, Xia Yong^{1,2}, Shi Pu^{1,2}, Liu Xianggui³

(1. School of Packaging & Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, China;

2. Key Laboratory of Advanced Packaging Materials and Technology of Hunan Province, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, China;

3. Guangdong Huatong New Material Technology Co., Ltd., Dongguan 523591, China)

Abstract : To partially replace the antioxidant synthesized from petroleum-based raw materials in polypropylene (PP), meeting the development requirements of green, renewable, high efficiency and low toxicity, the effects of bio-based hydrogenated cardanol-2-amino-benzoxazole (BAO1), hydrogenated cardanol-5-amino-2-benzimidazolone (BAO2), hydrogenated cardanol-2-amino-benzimidazole (BAO3), hydrogenated cardanol-2-amino-benzothiazole (BAO4) antioxidants on thermo-oxidative and photo-oxidative stability of polypropylene (PP) were studied by testing the thermal oxygen stability, initial oxidation temperature, the changes of mechanical properties and structure after thermo-oxidative and photo-oxidative aging of PP materials. The results show that the thermo-oxidative stability of PP can be improved by adding BAO2 and BAO3. The melt viscosity decrease of PP is delayed to a greater extent by BAO2 and BAO3 during the forming process. After adding BAO2-4, the initial oxidation temperatures of PP are increased by 14-23 °C compared with that of pure PP. BAO3 has the best effect on delaying thermo-oxidative and photo-oxidative aging of PP, presenting that the retention of elongation at break of PP/BAO3 are 26.1% and 69.1% after 144 h thermo-oxidative aging and 48 h photo-oxidative aging, while the complete aging failure of pure PP occurs. Compared with the physical blends of hydrogenated cardanol and 2-aminobenzimidazole, BAO3 has higher efficiency in improving thermo-oxidative and photo-oxygen resistant aging abilities of PP, indicating that the synergistic antioxidant efficiency between Ar—OH and —NH— in the same molecule of BAO3 is higher than the antioxidant synergistic effect formed by physical blends. BAO3 has an intramolecular synergy and better thermo-oxidative and photo-oxidative stabilizing effects in PP.

Keywords : polypropylene ; hydrogenated cardanol based antioxidant ; thermo-oxidative stability ; photo-oxidative stability ; intramolecular synergy

基金项目: 国家自然科学基金项目(51805524), 湖南省教育厅科学研究项目(19B163)

通信作者: 冯建湘, 副教授, 研究方向为绿色功能包装材料、绿色高分子材料和生物基添加剂

收稿日期: 2023-07-18

引用格式: 何雨霖, 曾雪梅, 向本好, 等. 氢化腰果酚-含氮杂环抗氧化剂在聚丙烯中的应用[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(10): 140-147.

He Yulin, Zeng Xuemei, Xiang Benhao, et al. Application of hydrogenated cardanol-nitrogen heterocyclic antioxidants in polypropylene[J].

Engineering Plastics Application, 2023, 51(10): 140-147.

聚丙烯(PP)是一种通用塑料,由于其具有优异加工性能和较高的力学性能,广泛应用于食品、药品包装、汽车部件等,但随着储存和使用时间的增加,PP制品受到热氧、光氧等外部环境的刺激,易发生氧化或老化反应,降低使用价值^[1-4]。其主要原因是PP链发生了链反应,产生烷基自由基R·、烷氧基自由基RO·、过氧基自由基ROO·及羟基自由基HO·等有害中间产物^[5],随着老化程度加深,自由基数量累积,PP主链断裂,因此需要在PP加工中加入抗氧化剂以阻止自由基连锁反应中链的传递以延缓制品老化^[6-7],通常将酚类抗氧化剂或与受阻胺类抗氧化剂复配后加至PP中抗氧化,其中酚类抗氧化剂为活性自由基提供氢破坏自由基氧化链,受阻胺类抗氧化剂则作为光稳定剂在N—H转化为N—O·后捕获R·和ROO·。

然而随着可持续化发展的要求及人们生活水平的提高,市场对PP用抗氧化剂的需求也发生了改变,绿色、原料可再生、高效、低毒的生物基抗氧化剂成为研究热点^[8]。氢化腰果酚(HC)是一种天然生物酚,又称3-十五烷基酚,由天然原料腰果壳液萃取而来,其结构中的烷基长链使其自身具有较高热稳定性,酚羟基具有很强的邻对定位效应,为其结构引入新的官能团合成新结构抗氧化剂提供了可能^[9-11]。含氮杂环化合物因结构中包含N,S等基团而表现出一定抗氧化性能^[12],已被应用于塑料或橡胶的抗氧化剂和光稳定剂^[13-15]。本课题组此前以HC和含氮杂环化合物为原料通过两步法制备了4种生物基HC-含氮杂环抗氧化剂(BAO1~4),并通过红外光谱、核磁共振氢谱及质谱验证了其化学结构^[16-17]。笔者将合成的抗氧化剂BAO1~4添加到PP中,制备BAO1~4改性PP(PP/BAOs)复合材料,探究BAO1~4对PP热氧稳定性、抗氧化性能、耐热氧老化和耐光氧老化的影响,并对比抗氧化剂合成原料共混与抗氧化剂分子内协同作用分别提高PP热氧稳定性和光氧稳定性的效率,分析分子间和分子内抗氧化作用的效果,同时对新型抗氧化剂在PP中的抗氧化机理进行分析,为拓展腰果酚-含氮杂环抗氧化剂的应用奠定基础,同时为PP用生物基抗氧化剂的研发提供新思路。

1 实验部分

1.1 原材料

PP:T30S,中国石化有限公司;

HC:纯度90%,TCI(上海)化成工业发展有限公

司;

2-氨基苯并咪唑(MZ):纯度97%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

氢化腰果酚-2-氨基苯并恶唑(BAO1)、氢化腰果酚-5-氨基-2-苯并咪唑啉酮(BAO2)、氢化腰果酚-2-氨基苯并咪唑(BAO3)、氢化腰果酚-2-氨基苯并噻唑(BAO4):纯度98%,自制,结构式如图1所示^[16-17]。

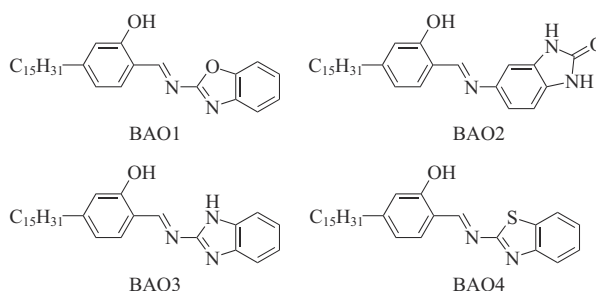


图1 生物基HC-含氮杂环抗氧化剂(BAO1~4)的结构^[16-17]

1.2 主要仪器及设备

密炼机:SU-70B1型,常州苏研科技有限公司;

平板硫化机:XH-406BEW-30-300型,东莞市锡华检测仪器有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q20型,美国TA仪器公司;

热重(TG)分析仪:Q50型,美国TA仪器公司;

氙灯耐候试验箱:HD-E711-225型,东莞市海达国际仪器有限公司;

热氧老化箱:GT-7017-ELU型,高铁检测仪器(东莞)有限公司;

微机控制膜材电子万能试验机:ETM 502B-EX型,深圳万测试验设备有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:TENSOR II型,德国布鲁克仪器公司;

扫描电子显微镜(SEM):Phenom Pro型,赛默飞世尔科技公司;

小型磁控离子溅射仪:深圳市速谱仪器有限公司。

1.3 PP/BAOs复合材料试样制备

(1)熔融共混。

将PP分别与质量分数为1%的BAO1~4加入密炼机中熔融共混,共混温度180℃,共混时间5 min,转子转速60 r/min。

(2)压板。

将密炼机熔融共混物料放入平板硫化机中,于180℃,20 MPa下热压5 min,冷压5 min,压成厚度约为1 mm的薄板。

(3)裁样。

将压制的薄板用裁膜刀裁成35 mm×6 mm (端部宽度)的拉伸样条,取平行试样5组。

1.4 测试与表征

TG分析:测试条件为空气气氛,气体流量60 mL/min,升温速率10 °C/min,测试温度范围为30~600 °C。

扭矩-时间曲线测试:采用密炼机测试熔融共混时不同抗氧剂对PP扭矩的影响,将不同抗氧剂与PP置于密炼机中以180 °C,60 r/min条件混炼,获得扭矩-时间曲线。

起始氧化温度测试:用DSC测试PP的起始氧化温度,表征BAO1~4对PP的抗氧化性能。测试条件为,在60 mL/min空气下,以10 °C/min速率升温,直至试样出现氧化放热峰,其放热曲线最大斜率处切线与基线延长线的交点对应的温度即PP的起始氧化温度。

热氧老化试验:将PP样条放入热氧老化箱中,在100 °C下分别老化0,24,48,72,96,120,144 h。

氙灯老化试验:采用氙灯耐候试验箱进行光老化试验,将PP样条置于试验箱中按照GB/T 16422.2-2014分别老化0,12,24,36,48 h。以UVA-340为光源,辐照度0.51 W/m²,黑标温度以65,100 °C循环,暴露周期为102 min干燥、18 min喷淋。

力学性能测试:用微机控制膜材电子万能试验机以20 mm/min速度按GB/T 1040.2-2006进行拉伸试验,每组测量5次取平均值。断裂伸长保留率由式(1)计算。

$$R = \frac{E_a}{E_b} \times 100\% \quad (1)$$

式中: R 为断裂伸长保留率; E_a 为老化后断裂伸长率; E_b 为老化前断裂伸长率。

FTIR测试:采用FTIR仪测试热氧老化和光氧老化前后的PP结构变化。用羰基指数(CI)表征样品的氧化程度,按式(2)计算CI^[18]:

$$I = \frac{A_{C=O}}{A_{Ref}} \quad (2)$$

式中: I 为CI; $A_{C=O}$ 和 A_{Ref} 分别指1590 cm⁻¹左右羰基峰和2720 cm⁻¹参比峰的积分面积。

用羰基指数增长率(ΔCI)表示抗氧剂延缓PP老化的能力, ΔCI 越小表明延缓老化的能力相对更好,其值按(3)式计算。

$$\Delta I = \frac{I_A - I_0}{I_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中: ΔI 为 ΔCI ; I_A 为老化后PP的CI; I_0 为PP老化前的CI。

SEM表征:用小型磁控离子溅射仪对未老化和光氧老化48 h的PP试样表面喷金80 s后,在放大倍数为350下利用SEM观察样品表面形貌。

氢解离能(BDE)计算:利用高斯软件计算BAO3结构中Ar—OH和—NH—部分的BDE,具体计算方法为,使用GaussView5.0.9绘制BAO3以及—Ar—O·和—N·—的结构,并利用Gaussian 16程序对BAO3的几何构型进行结构优化,选择(DFT)B3LYP的计算方法,基组为6-31G,经过计算后从输出的out文件内得到BAO3,Ar—O·,—N·—和H·的生成焓,其中Ar—OH的BDE为—Ar—O·与H·的生成焓之和减BAO3的生成焓,—NH—的BDE类推。

2 结果与讨论

2.1 BAO1~4对PP热氧稳定性的影响

(1) PP/BAOs复合材料的TG分析。

通过TG对纯PP及添加BAO1~4的PP进行热氧稳定性能表征,其TG曲线如图2所示。由图2可以看出,空气下,添加BAO2~4的PP均在325 °C以上达到50%质量损失率,而纯PP在318 °C左右便已失重50%。纯PP的失重5%的温度($T_{5\%}$)为273 °C,添加抗氧剂BAO2以及BAO3后PP的 $T_{5\%}$ 皆有提升,而BAO1可能在热氧条件中,其杂环中含O基团与PP链段反应,加速PP分解^[18],PP的 $T_{5\%}$ 有较大幅度下降,PP热氧稳定性降低。当添加BAO2时,PP的 $T_{5\%}$ 最高,达279 °C,这可能是由于BAO2结构中C=N基团两端连着刚性基团苯环,结构更稳定,因而自身具有较高热稳定性,同时Ar—OH与HN—C(O)—NH在空气气氛下发挥了较好分子内协同抗氧化作用,因此BAO2延缓PP氧化降解效果最好。BAO3结构中Ar—OH与杂环部分的—NH—以及

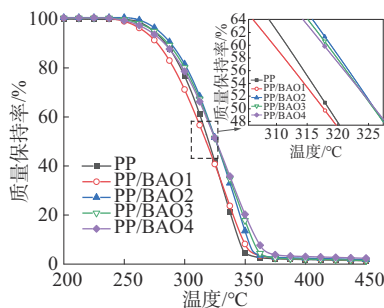


图2 纯PP及添加BAO1~4的PP的TG曲线(空气)

BAO4结构中Ar—OH与杂环部分的N,S的共同作用同样对提高PP的热氧稳定性发挥重要作用,但由于BAO2希夫碱桥与两端苯环形成共轭结构更稳定且Ar—OH可与两份—NH—协同作用,故BAO3对PP的热氧稳定效果稍弱于BAO2,而BAO4结构中因没有—NH—,其效果又弱于BAO3。但总体来看,BAO2~4能较好地改善PP的耐热氧性能。

(2)加工过程中PP/BAOs复合材料的扭矩变化。

PP在加工过程中受到热、氧、机械剪切作用,随着时间延长分子链断裂,分子量减小,熔体黏度降低,可反映为扭矩降低。纯PP及添加BAO1~4的PP的扭矩-时间曲线如图3所示。由图3可以看出,除PP/BAO3外,其余材料的扭矩-时间曲线变化基本相同,呈现先急剧下降后趋于平稳的趋势。纯PP扭矩在600 s内急剧下降至7.4 N·m,PP/BAO2在600 s时的扭矩值提高到8.5 N·m,PP/BAO4在600 s的扭矩与纯PP相差不大。在310~520 s之间,BAO3由于结构中具有较多含N极性基团且具有一定柔顺性,因此刚开始在PP中发挥了润滑作用,扭矩骤降,待BAO3与PP共混均匀后,扭矩逐渐增大,在600 s时高于纯PP。此外PP/BAO1扭矩低于纯PP可能是由于在高温、氧及剪切下BAO1促进PP降解,降低PP扭矩,这与PP/BAO1在空气气氛下TG结果一致。以上表明,BAO2和BAO3均能使PP在加工过程中保持更高的熔体黏度。

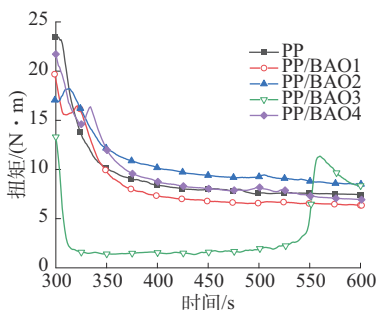


图3 纯PP及添加BAO1~4的PP的扭矩-时间曲线

2.2 BAO1~4对PP起始氧化温度的影响

通常采用差示扫描量热法测定高聚物起始氧化温度,表征其在规定条件下开始氧化的温度,以评价材料的抗氧化性能。纯PP及添加BAO1~4的PP的起始氧化温度如图4所示。从图4可以看出,添加的抗氧化剂质量分数为1%时,BAO2~4能有效提高PP的起始氧化温度,与纯PP相比,添加BAO2,BAO3,BAO4的PP起始氧化温度提高了14~23℃,其中BAO3具有更高的优势。这一方面

是因BAO3能在PP中均匀分散且使PP在加工过程中保持较高的分子量,因而PP不易受热氧作用氧化;另一方面是BAO3结构中Ar—OH和—NH—发挥了协同抗氧化作用,延缓PP氧化。而BAO1则因为在热氧条件下影响了PP的稳定性,未在PP中发挥抗氧化作用。以上说明BAO2,BAO3,BAO4能提高PP的抗氧化性能。

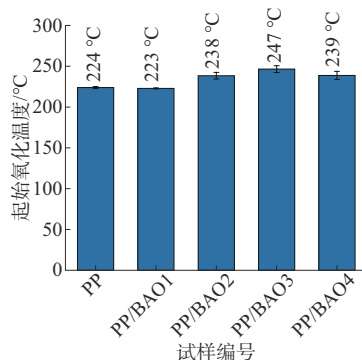


图4 纯PP及添加BAO1~4的PP的起始氧化温度

2.3 BAO1~4对PP耐热氧老化性能的影响

(1)热氧老化后的力学性能分析。

对热氧老化不同时间的纯PP及添加BAO1~4的PP进行拉伸试验,得到对应的断裂伸长率,结果见表1,并根据表1结果分别计算断裂伸长保留率,结果如图5所示。由图5可得,经100℃热氧老化96 h后,纯PP断裂伸长保留率为3.7%,已完全老化失效。而除受热氧作用对PP内部结构产生影响的BAO4外,添加BAO1~3的PP样品热氧老化96 h后,断裂伸长保留率均在31%以上,相较于纯PP样品提高了约10倍。

表1 纯PP及添加BAO1~4的PP热氧老化前后的断裂伸长率 %

老化时间/ h	试样编号				
	PP	PP/BAO1	PP/BAO2	PP/BAO3	PP/BAO4
0	588	12	19	653	624
24	413	8	18	493	118
48	107	7	15	494	38
72	96	7	15	380	28
96	16	7	15	204	16
120	11	7	11	201	13
144	11	6	11	170	10

然而从表1中可以看到,BAO1和BAO2在未老化时已明显降低PP的断裂伸长率,BAO2可能是受分散性或相容性的影响,导致在PP基材中团聚,破坏PP分子结构内链段间的相互作用。另外,导致PP/BAO1断裂伸长率降低原因可能BAO1在PP中热氧稳定性较差,导致加工中PP分子链断裂,断裂伸长率降低。热氧老化144 h样品断裂伸长保留率

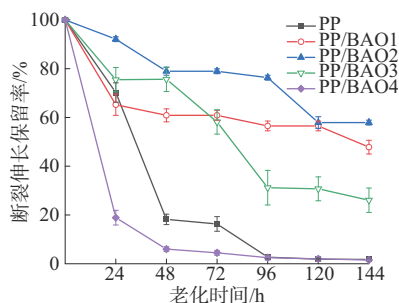
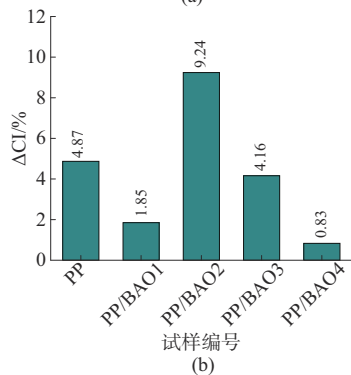
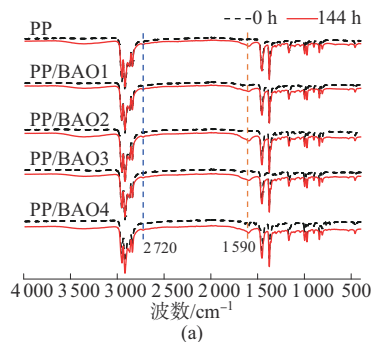


图5 纯PP及添加BAO1~4的PP热氧老化后的断裂伸长保留率排序为: PP/BAO2 (56.5%)>PP/BAO1 (56.2%)>PP/BAO3 (26.1%)>PP (2.5%)>PP/BAO4 (2.0%), 断裂伸长率排序为: PP/BAO3>PP/BAO2>PP=PP/BAO4>PP/BAO1。以上数据表明,在4种抗氧剂中,BAO3总体的抗热氧老化性能较好,一方面可能是因为BAO3在PP中具有更好的分散性和相容性,且不会影响PP内部结构,另一方面可能是其结构中杂环部分的一NH—与腰果酚部分的Ar—OH形成具有协同抗氧作用的结构。

(2)热氧老化后的结构分析。

PP侧链受到热、氧作用后,容易产生羟基和羰基,导致PP主链断裂。采用热氧老化过程中生成羰基的相对数量可以表征PP复合材料的热氧老化程度。测得热氧老化144 h后纯PP及添加BAO1~4的PP的结构变化,得到的FTIR谱图如图6a所示。



a—FTIR谱图; b—ΔCI

图6 纯PP及添加BAO1~4的PP热氧老化144 h后的FTIR谱图和ΔCI

由图6a看出5组PP试样经144 h老化后,在波数3 250, 1 590 cm^{-1} 附近出现羟基和羰基吸收峰,表明PP此时严重老化。将羰基吸收峰及2 720 cm^{-1} 处参比峰积分,两者积分面积比作为CI,计算其相对0 h的ΔCI,结果如图6b所示。图6b中显示添加BAO1,BAO3和BAO4的PP的ΔCI低于PP,这是因为分子量较高,能稳定发挥抗氧化效果。另外,可能BAO2在PP中会团聚,增大PP分子链间距离,促使PP氧化。以上说明BAO1,BAO3和BAO4可长时间减缓PP热氧老化速率。

2.4 BAO1~4对PP耐光氧老化性能的影响

(1)光氧老化后的力学性能分析。

PP力学性能会随氙灯照射和氧作用时间变化,对光氧老化的纯PP及PP复合材料进行拉伸试验,得到纯PP及添加BAO1~4的PP在不同时间光氧老化前后的断裂伸长率,结果见表2,并计算得到断裂伸长保留率随老化时间的变化曲线,如图7所示。由图7可知,纯PP经光氧老化48 h后,断裂伸长保留率为2%,而加入抗氧剂BAO1,BAO2和BAO3后,PP断裂伸长保留率在60%以上。综合表2中光氧老化前后添加BAO1~4的PP断裂伸长率发现,BAO1和BAO2降低了PP断裂伸长率,分析原因在加工时BAO1加速PP分子链断裂,分子量降低,导致PP断裂伸长率下降,而BAO2可能是因为它在PP中分散性差或发生团聚,直接影响PP断裂伸长率。由此可见,添加BAO3的PP综合效果最好,不仅能在老化过程中延缓PP力学性能下降,老化48 h时其断裂伸长保留率仍有69.1%,相较于纯PP提高

表2 纯PP及添加BAO1~4的PP光氧老化前后的断裂伸长率 %

老化时间/h	试样编号				
	PP	PP/BAO1	PP/BAO2	PP/BAO3	PP/BAO4
0	588	12	19	653	624
12	452	10	13	646	402
24	107	9	13	632	469
36	55	8	13	627	12
48	12	8	11	451	12

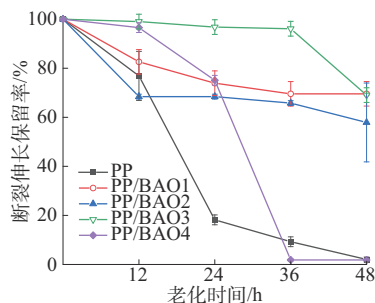


图7 纯PP及添加BAO1~4的PP光氧老化后的断裂伸长保留率

了约35倍,还能提高PP的断裂伸长率。

(2)光氧老化后的结构分析。

PP在光氧老化过程中,其链段受到光氧作用,侧链甲基易被氧化形成羰基和羟基,破坏PP分子链结构。对光氧老化48 h后纯PP及添加BAO1~4的PP的结构进行测试,得到一系列如图8a所示的FTIR谱图,并计算得到 ΔCI 如图8b所示。由图8a可以看出,5组PP样品经光氧老化48 h后,在3 349, 1 600 cm^{-1} 附近分别出现羟基峰和羰基峰,表明此时PP氧化降解程度较深。由图8b观察到添加BAO1, BAO3和BAO4的PP的 ΔCI 较低,表明3种抗氧化剂延缓了PP光氧老化中羰基的产生,PP链被氧化侧甲基减少。BAO2可能由于分散性差,发生团聚,不仅导致PP力学性能降低,且产生更多羰基。以上结果表明4种抗氧化剂中,BAO1, BAO3和BAO4可有效减缓PP的光氧降解。

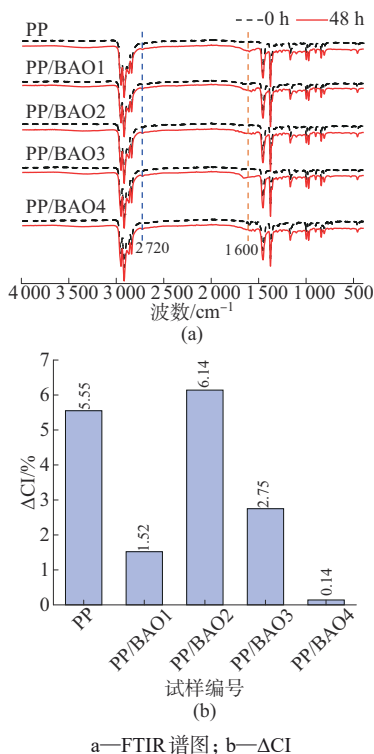


图8 纯PP及添加BAO1~4的PP光氧老化48 h后的FTIR谱图和 ΔCI

(3)光氧老化后的SEM分析。

通过SEM对光氧老化48 h后纯PP和PP/BAO3的表面形貌进行了表征,结果如图9所示。由图9可以看出,纯PP经光氧老化48 h后,其表面由光滑平整变为裂纹交错,局部出现较大缺口,表明PP受光氧作用发生脆性老化,大分子链断裂降解,宏观

上表现为断裂伸长率下降。加入BAO3的PP表面裂纹减少,无孔洞出现,相比于纯PP表面更平整,因此其断裂伸长率相对更高。以上说明BAO3能有效稳定PP,延缓PP的光氧老化降解。

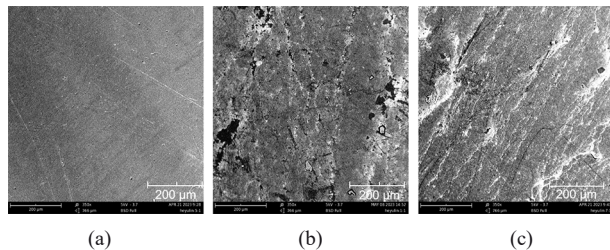


图9 纯PP及其和PP/BAO3光氧老化48 h后的表面形貌

2.5 BAO3在PP中抗氧化性能与机理分析

通过以上的探究和分析,发现引入杂环结构不同,4种抗氧化剂性能也有区别。杂环上区别主要为BAO1恶唑环中含一个主抗氧基团—N—和非抗氧基团—O—,BAO4噻唑环中含主抗氧基团—N—和辅抗氧基团—S—,BAO3咪唑环和BAO2咪唑啉酮环中均有两个含N主抗氧基团,根据上述所得结果,BAO1~4中,BAO3对PP有更好的综合性能改善效果。通过对比在同一添加量(质量分数1%)下BAO3与其对应原料HC,MZ及原料物理共混(HC+MZ)对PP热氧、光氧稳定性的影响,研究BAO3分子内协同抗氧化机理。

(1)分子内和分子间协同的耐热氧老化性能。

对纯PP及添加BAO3,HC,MZ及(HC+MZ)的PP做不同时间热氧老化试验,并测试了断裂伸长率,结果见表3,由此计算得到断裂伸长保留率变化曲线如图10所示。由图10可见,经热氧老化144 h后,添加抗氧化剂的PP断裂伸长保留率仍在12%以上,明显高于纯PP,且PP/BAO3和PP/(HC+MZ)达26%以上,表明热氧老化过程中,HC与MZ具有较好的协同效果,尽管此时(HC+MZ)比BAO3显示稍高的断裂伸长保留率,然而表3显示0 h时,对比纯

表3 纯PP及添加BAO3,HC,MZ,(HC+MZ)的PP热氧老化前后的断裂伸长率 %

老化时间/h	试样编号				
	PP	PP/HC	PP/MZ	PP/(HC+MZ)	PP/BAO3
0	588	611	481	491	653
24	413	497	376	374	493
48	107	469	315	349	494
72	96	325	310	323	380
96	16	189	136	174	204
120	11	172	99	166	201
144	11	148	58	139	170

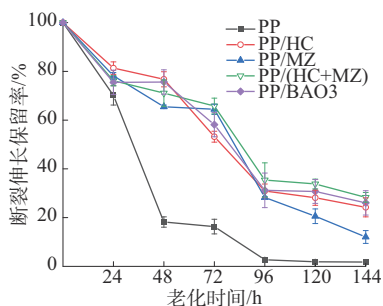


图10 纯PP及添加BAO3, HC, MZ, (HC+MZ)的PP热氧老化后的断裂伸长保留率

PP的断裂伸长率,添加(HC+MZ)的PP断裂伸长率下降了16%,并且老化过程中PP/(HC+MZ)的断裂伸长率一直低于PP/BAO3,这说明HC与MZ共混会降低PP的力学性能,而PP/BAO3始终具有较高的断裂伸长率。

(2)分子内和分子间协同的耐光氧老化性能。

通过测试不同时间光氧老化后PP, PP/HC, PP/MZ, PP/(HC+MZ)和PP/BAO3断裂伸长率(结果见表4),由此计算得到断裂伸长保留率变化曲线,对比了这几种物质延缓PP光氧老化降解的能力,测试结果如图11所示。

表4 纯PP及添加BAO3, HC, MZ, (HC+MZ)的PP光氧老化

前后的断裂伸长率					%
老化时 间/h	试样编号				
	PP	PP/HC	PP/MZ	PP/(HC+MZ)	PP/BAO3
0	588	611	481	491	653
12	452	596	451	463	646
24	107	534	395	408	632
36	55	483	354	397	627
48	12	412	345	345	451

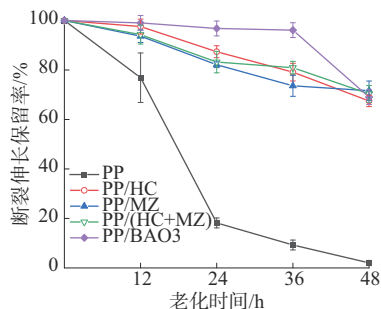


图11 纯PP及添加BAO3, HC, MZ, (HC+MZ)的PP光氧老化后的断裂伸长保留率

从图11可以看出,在光老化48 h内,纯PP断裂伸长保留率下降明显,添加HC, MZ, (HC+MZ)和BAO3后,PP的断裂伸长保留率下降幅度得到延缓,其中,PP/BAO3复合材料的断裂伸长保留率保持相对较高的状态,在光老化24~36 h内,与(HC+MZ)及HC, MZ单独使用时相比明显提高。另外,

结合表4中复合材料的断裂伸长率数据发现,将HC与MZ共混加入PP后,复合材料断裂伸长率明显降低,且整个老化中其数值始终低于PP/BAO3,这与热氧老化中的结果一致,可见(HC+MZ)会影响PP内部结构,导致力学性能下降,而BAO3既能提高PP断裂伸长率,又可在老化中有效延缓PP力学性能下降。

(3) BAO3在PP中分子内协同抗氧的可能机理。

根据以上分子内协同与分子间协同效果的对比,提出了BAO3在PP中的分子内协同抗氧作用机理,如图12所示。在热氧或光氧作用时,PP侧链上的甲基被氧化发生链反应,产生R·和ROO·等物质,这些物质进一步从PP主链上夺氢,导致PP链断裂。添加BAO3后,其结构中杂环部分的一NH—可以为PP老化后产生的R·和ROO·提供质子形成—N·—,阻止活泼自由基从PP链上夺取质子。而腰果酚部分的Ar—OH又能为含有孤电子的—N·—提供质子形成—NH—继续消除自由基,产生酚与胺的协同抗氧作用,这与Feng等^[19]研发的酚-芳胺类抗氧剂产生的分子内协同作用类似。

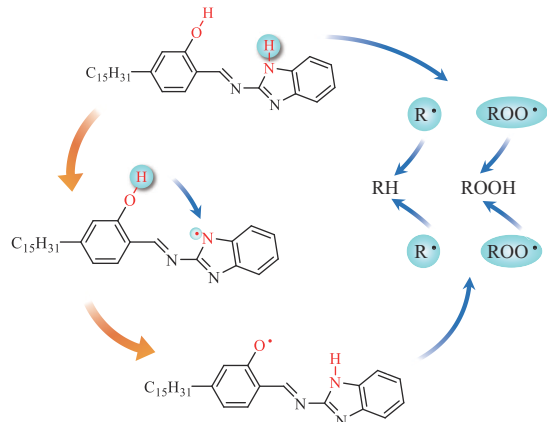


图12 BAO3在PP中分子内协同抗氧的可能机理

为了验证Ar—OH和—NH—的供氢顺序,通过高斯计算了BAO3中Ar—O·和—N·—的生成焓,结果见表5。由表5计算—O—H和—NH—键的BDE分别为402.20, 390.91 kJ/mol,可见—NH—的BDE低于Ar—OH,因而—NH—供氢更容易,与上述BAO3分子内协同机理一致。此外,这种分子内

表5 BAO3及其中Ar—O·和—N·—与H·的生成焓 kJ/mol

项目	生成焓
C ₂₉ H ₄₁ N ₃ O (BAO3)	-3.592 365×10 ⁶
C ₂₉ H ₄₀ N ₃ O· (Ar—O·)	-3.590 655×10 ⁶
C ₂₉ H ₄₀ ON ₂ N· (—N·—)	-3.590 667×10 ⁶
H·	-1.307×10 ³

协同作用与简单物理共混的分子间协同作用不同,其分子内氢原子转移不再受分子间间距影响,速率提升,直接使—NH—再生,抗氧化效率更高。

3 结论

主要研究了4种生物基HC-含氮杂环抗氧化剂对PP热氧稳定性、抗氧化效率、耐热氧和光氧性能的影响,并分析了BAO3在PP中的抗氧化机理。

(1)通过热氧稳定性测试结果发现抗氧化剂BAO1~4对PP的热氧稳定效果为BAO2>BAO3>BAO4>BAO1,其中BAO2和BAO3能更好地改善PP的耐热氧稳定性,同时在加工过程中使PP保持更高的熔体黏度。

(2)添加BAO2,BAO3,BAO4能有效提高PP的起始氧化温度,比纯PP提高了14~23℃,其中BAO3具有更高的抗氧化性能。

(3)BAO3应用于PP的综合性能最好,主要表现为增加的分子量使BAO3对PP具有更高热氧稳定性和抗氧化效率,且与HC和MZ物理共混形成的分子间协同作用相比,BAO3分子内酚与胺产生的协同作用在提高PP的耐热氧和耐光氧性能上具有更高的效率。

参考文献

- [1] Adams J H. Analysis of the nonvolatile oxidation products of polypropylene I. Thermal oxidation[J]. Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry, 1970, 8(5): 1 077-1 090.
- [2] Galli P, Vecellio G. Polyolefins: The most promising large-volume materials for the 21st century[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2004, 42(3): 396-415.
- [3] Hoff A, Jacobsson S. Thermal oxidation of polypropylene in the temperature range of 120-280℃[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1984, 29(2): 465-480.
- [4] Li M J, Hsuan Y G. Temperature and pressure effects on the degradation of polypropylene tape yarns-depletion of antioxidants[J]. Geotextiles and Geomembranes, 2004, 22(6): 511-530.
- [5] 刘义,郭晓东,包璐璐,等.复合抗氧化剂在煤基聚丙烯中的应用研究[J].中国塑料,2021,35(2):84-89.
Liu Yi, Guo Xiaodong, Bao Lulu, et al. Applications of composite antioxidants in coal-based polypropylene[J]. China Plastics, 2021, 35(2): 84-89.
- [6] Kotek J, Kelnar I, Baldrian J, et al. Structural transformations of isotactic polypropylene induced by heating and UV light[J]. European Polymer Journal, 2004, 40(12): 2 731-2 738.
- [7] Yakimets I, Lai D, Guigon M. Effect of photo-oxidation cracks on behaviour of thick polypropylene samples[J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 86(1): 59-67.
- [8] 郑秋闯,刘飞跃,许凯,等.迷迭香抗氧化剂对聚丙烯的抗氧化作用[J].中国塑料,2009,23(8):83-86.
Zheng Qiukai, Liu Feiyue, Xu Kai, et al. Antioxidation of rosemary antioxidant in polypropylene[J]. China Plastics, 2009, 23(8): 83-86.
- [9] Zhao H P, Dong Y, Li J J. Research progress in chemical modification and application of biobased cardanol[J]. Contemporary Chemical Industry, 2019, 48(12): 2 953-2 957.
- [10] Amorati R, Attanasi O, Favi G, et al. Amphiphilic antioxidants from "cashew nut shell liquid" (CNSL) waste[J]. Organic & Biomolecular Chemistry, 2011, 9(5): 1 352-1 355.
- [11] Caillol S. Cardanol: A promising building block for biobased polymers and additives[J]. Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, 2018, 14: 26-32.
- [12] 王永刚.杂环类希夫碱金属配合物的合成及应用研究[D].济南: 济南大学,2014.
Wang Yonggang. Preparation of nanocrystals by natural cellulose and its application[D]. Jinan: University of Jinan, 2014.
- [13] 丁东源,蔡涛,王建龙,等.3,7-二(1-甲基-1-苯乙基)-吩噻嗪的合成及抗氧化性能[J].广东化工,2016,43(7):54-55,68.
Ding Dongyuan, Cai Tao, Wang Jianlong, et al. The synthesis and antioxidation property of 3, 7-bis(1-methyl-1-phenylethyl)-phenothiazine[J]. Guangdong Chemical Industry, 2016, 43(7): 54-55, 68.
- [14] 欧阳平,陈严华,张贤明,等.苯并噻唑(咪)类润滑油添加剂的研究进展[J].化学研究与应用,2014,26(10):1 521-1 526.
Ouyang Ping, Chen Yanhua, Zhang Xianming, et al. Research and development of benzothiazol(in)e lubricating additives[J]. Chemical Research and Application, 2014, 26(10): 1 521-1 526.
- [15] 欧阳平,陈国需,李华峰,等.新型含N杂环化合物用作润滑油添加剂的多效性能[J].后勤工程学院学报,2008(2):56-59,74.
Ouyang Ping, Chen Guoxu, Li Huafeng, et al. New-type N-containing heterocyclic compound as multifunctional additive in lubricating oils[J]. Journal of Logistical Engineering University, 2008(2): 56-59, 74.
- [16] 冯建湘,何雨霖,向本好,等.一种氢化腰果酚-杂环席夫碱化合物及制备方法和应用、聚乳酸复合材料及制备方法: CN114456119A[P]. 2022-05-10.
Feng Jianxiang, He Yulin, Xiang Benhao, et al. The invention relates to a hydrogenated cardanol-heterocyclic Schiff base compound, preparation method, application, polylactic acid composites and preparation method: CN114456119A[P]. 2022-05-10.
- [17] Feng J X, He Y L, Zeng X M, et al. Synthesis and application of cardanol-heterocyclic amines as photostabilizers and antioxidants in polylactic acid[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2023. DOI:10.1021/acssuschemeng.3c00777.
- [18] 刘璇,刘昊雨,李一枫,等.有机小分子对聚丙烯光氧老化的传染作用[J].高等学校化学学报,2020,41(12):2 838-2 844.
Liu Xuan, Liu Haoyu, Li Yifeng, et al. Infectious effect of organic small molecules on photo-oxidative aging of polypropylene[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2020, 41(12): 2 838-2 844.
- [19] Feng J X, Zhao H R, Liu S G, et al. One-pot synthesis of cardanol-derived high-efficiency antioxidants based on intramolecular synergism[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2017, 5(4): 3 399-3 408.