

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.08.023

邻香兰素基稳定剂的制备及其在聚丙烯中的应用

周成¹, 曾雪梅¹, 何雨霖¹, 郭乐敏¹, 谢金针¹, 石璞^{1,2}, 刘跃军^{1,2}, 冯建湘^{1,2}

(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)

摘要: 邻香兰素(OVA)是一种天然来源的酚类化合物,具有独特的酚醛结构。以OVA、腺嘌呤(Ade)和2,6-二氨基嘌呤(26-DAPY)为原料,通过席夫碱反应合成了两种新型生物基稳定剂—OVA-嘌呤类席夫碱化合物(SB1和SB2),并通过密炼机分别将其与聚丙烯(PP)熔融共混后热压制样。采用傅里叶变换红外光谱和核磁共振氢谱表征SB1和SB2的化学结构;通过热重分析仪测试SB1和SB2的热稳定性。通过测试PP热氧稳定性、起始氧化温度(IOT)、氧化诱导时间(OIT)、光氧老化后力学性能以及PP膜紫外透过率研究了SB1和SB2对PP的耐热氧性能、光氧稳定性和紫外屏蔽性能的影响。通过理论计算键解离能、分子最高占据轨道和最低未占据轨道之间能隙评价抗氧化活性。结果表明,SB1和SB2热失重5%的温度分别为202℃和219℃,高于OVA(144℃);SB1的加入能够提高PP热氧稳定性,与纯PP相比,添加SB1后材料的IOT和OIT分别提高7~19℃和2.2~4.9 min;添加0.1%的SB1或SB2对PP均表现出光氧稳定作用;PP膜紫外透过试验表明,添加1.0%的SB1或SB2的PP膜在250~400 nm间透过率分别降至6.0%和6.2%以下。

关键词: 聚丙烯;邻香兰素;席夫碱;稳定剂;紫外屏蔽

中图分类号: TQ311 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)08-0160-09

Preparation of O-vanillin-based stabilisers and their application in polypropylene

ZHOU Cheng¹, ZENG Xuemei¹, HE Yulin¹, GUO Lemin¹, XIE Jinzhen¹, SHI Pu^{1,2}, LIU Yuejun^{1,2}, FENG Jianxiang^{1,2}

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

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

Abstract : O-vanillin (OVA) is a naturally phenolic compound with a unique phenol-aldehyde structure. Two novel bio-based stabilisers, O-vanillin-purine schiff base compounds (SB1 and SB2) were synthesized via schiff base reaction using OVA, adenine (Ade), and 2, 6-diaminopurine (26-DAPY) as raw materials. The samples were then hot-pressed by melt blending with polypropylene (PP) using a closed plastic mixer, respectively. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and nuclear magnetic resonance hydrogen spectrum (¹H NMR) were used to characterise the chemical structures of SB1 and SB2. The thermal stability of SB1 and SB2 was tested by thermogravimetric analysis. The thermal oxidative stability, initial oxidation temperature (IOT), oxidation induction time (OIT), tensile properties after photo-oxidative aging, and ultraviolet transmittance of the PP films were studied to investigate the effects of SB1 and SB2 on the thermal oxidative stability, photo-oxidative stability, and ultraviolet shielding performance of PP. The antioxidant activity was evaluated by theoretical calculation of bond dissociation energy, highest occupied molecular orbital-lowest unoccupied molecular orbital energy gap. The results indicate that the temperatures corresponding to 5% thermal weight loss for SB1 and SB2 are 202 °C and 219 °C, respectively, higher than OVA (144 °C). The addition of SB1 improves the thermal oxidative stability of PP. Compared to pure PP, the addition of SB1 increases the initial oxidation temperature (IOT) and oxidation induction time (OIT) by 7-19 °C and 2.2-4.9 min, respectively. The addition of 0.1wt% of SB1 or SB2 exhibits photo-oxidative stabilization effects on PP. In the UV transmittance test of PP films, the transmittance of PP films with the addition of 1.0 wt% of SB1 or SB2 is reduced to less than 6.0% and 6.2% in the range of 250-400 nm, respectively.

Keywords : polyethylene ; O-vanillin ; schiff base ; stabiliser ; ultraviolet shielding

基金项目: 国家自然科学基金项目(51805524, 12372245)

通信作者: 冯建湘, 副教授, 研究方向为绿色包装材料、功能高分子材料和生物基材料及添加剂

收稿日期: 2024-06-08

引用格式: 周成, 曾雪梅, 何雨霖, 等. 邻香兰素基稳定剂的制备及其在聚丙烯中的应用[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(8): 160-168.

ZHOU Cheng, ZENG Xuemei, HE Yulin, et al. Preparation of O-vanillin-based stabilisers and their application in polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(8): 160-168.

光、热和氧是聚合物老化的主要原因。通常,在氧气存在下,光照和高温会引起强氧化降解,导致高分子链断裂,产生自由基并降低分子量,使得力学性能恶化,并在不可预测的时间后导致材料失效。因此,绝大部分的高分子材料都需寻找合适的稳定剂用以延长使用寿命。聚丙烯(PP)的用途十分广泛,其优异的性能和成本优势使其成为产量最大的聚合物之一。由于PP分子链中存在大量的叔氢(三级碳原子上的氢原子),其在加工和使用过程中受到剪切和光/热及氧作用极易产生叔碳自由基,导致分子链断裂。目前主要通过添加稳定剂来降低老化导致的危害。然而,部分的稳定剂自身具有毒性对人们健康和环境存有巨大的潜在危害^[1-2]。目前,以欧洲地区为主的一些国家和地区限制了一些添加剂在与食品直接接触的高分子制品中的使用,例如 Tinuvin 770^[3]。因而,开发可再生性、低毒性和绿色环保的新型多功能稳定剂成为必然趋势。

在以往的研究中,已经发现许多生物来源酚类化合物可作为聚合物稳定剂^[4]。例如,从木质棉中提取的香兰素可有效提高PP热氧老化性能^[5],葛根素能同时提高PP和聚乙烯(PE)的光稳定和热稳定性^[6]。除此之外,通过对生物酚改性得到生物基稳定剂也得到广泛的研究,例如,阿魏酸与不同二元醇酯化合成双酚和三酚、没食子酸与不同烷基链长醇合成没食子酸酯能有效提高PP热氧稳定性^[7-8],单宁改性得到乙酸己酸单宁酯可有效提高PP紫外稳定性并能抑制氧化降解^[9]。研究表明,一些具有芳环结构的天然物可在高分子材料中用做稳定剂并具有较好的效果,例如没食子酸^[10]、木质素^[11]、单宁^[12]、黄酮类化合物^[13]等,这对于构建绿色、多样化的稳定剂具有重要意义。在一些多功能添加剂研究中,发现小分子生物酚具有一定的紫外和热稳定效果,然而,分子量较小的生物酚熔点低和热稳定性较差导致不适用于加工温度高的材料,并且需要非常高的使用量,这会改变高分子材料的固有性质。通过对生物酚结构设计改性,引入功能基团取得了优异的效果,例如,利用改性香兰素合成了香兰素基卟啉,在聚乳酸/香草醛基卟啉生物复合材料中有较好的热稳定效果和抗紫外老化效果^[14]。

邻香兰素(OVA)是香兰素的同分异构体,是一种同时具有羟基与醛基的高反应性生物酚,广泛存在于红松果等植物的提取物中^[15],并具有显著的抗

氧活性和抗菌活性^[16]。然而,由于OVA自身热稳定性较差,且易挥发,作用效率低,不能直接与高分子熔融共混。笔者将腺嘌呤(Ade)及其衍生物([2,6-二氨基嘌呤(2,6-DAPY)]通过席夫碱桥键引入到OVA分子中,得到两种OVA基稳定剂,并将其与PP共混,制备了两种PP材料(SB1-PP和SB2-PP),对其热稳定性、热氧稳定性、光氧稳定性和紫外屏蔽性进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

OVA:纯度99%,阿拉丁(上海)生化科技股份有限公司;

Ade、2,6-DAPY、二苯胺(DAP)、抗氧剂1010:纯度98%,安耐吉化学试剂有限公司;

N,N-二甲基甲酰胺(DMF):纯度99.9%,安耐吉化学试剂有限公司;

抗氧剂770:纯度98%,麦克林(上海)生化科技有限公司;

PP:T30 s,中国石化有限公司。

1.2 仪器及设备

热重(TG)分析仪:Q50,美国TA仪器公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q20,美国TA仪器公司;

密炼机:SU-70B1,常州苏研科技有限公司;

平板硫化机:XH-406BEW-30-300,东莞锡华检测仪器有限公司;

氙灯老化箱:HD-E711-225,海达国际仪器有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:TENSOR II,德国布鲁克仪器公司;

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

电子天平:PL403,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;

紫外分光光度计:Lambda950,美国珀金埃尔默公司;

核磁共振波谱仪:Bruker-400MHz,德国布鲁克-道尔顿公司。

1.3 试样制备

1.3.1 OVA基稳定剂SB1和SB2的合成

SB1的合成:称取30.41 g的OVA(200 mmol)溶于300.0 mL乙醇中,称取5.00 g的2,6-DAPY(34

mmol)溶于200.0 mL乙醇中,将配置好的OVA溶液逐渐加至26-DAPY溶液中,在70℃下回流搅拌6 h, TLC监测反应。抽滤除去溶剂,用乙醇洗去未反应的OVA,后将粗产物加入DMF中过夜。随后抽滤得到固体,60℃下真空干燥4 h,得到红色产物8.20 g,产率约86.6%。

SB2的合成:称取3.04 g的OVA (20 mmol)溶于25.0 mL甲醇中,称取1.35 g的Ade (10 mmol)溶于25.0 mL甲醇中,将配置好的OVA溶液缓慢滴加至Ade溶液中,在70℃下回流搅拌6 h, TLC监测反应。随后,抽滤除去未反应的固体胺;用乙酸乙酯重结晶得到淡黄色固体,在60℃下真空干燥4 h,得到产物0.25 g,产率约9.3%。

1.3.2 含不同比例稳定剂PP薄膜制备

使用密炼机将PP分别与不同质量分数(0.1%, 0.3%, 0.5%, 0.8%, 1.0%)的SB1和SB2进行共混,分别标记为SB1(SB2)-01~SB1(SB2)-05。设置工艺条件为180℃、转速60 r/min,共混时间为5 min,制备出一系列PP材料。然后使用平板硫化机将上述密炼材料压制成膜,得到均匀厚度(0.50±0.05) mm的PP膜(SB1-PP, SB2-PP)。

1.4 测试与表征

FTIR测试:使用FTIR光谱表征SB1及SB2的化学结构。

核磁共振氢谱(¹H NMR)测试:SB1选择氘代DMSO作为溶剂,SB2使用氘代CDCl₃作为溶剂,均以四甲基硅烷(TMS)作为内标。

TG测试:在N₂或空气氛围下,以10℃/min升温速率,从30℃到600℃。

氧化诱导时间(OIT)及起始氧化温度(IOT)测试:按照GB/T 19466.6-2009测定OIT及IOT。

氙灯老化试验:按照GB/T 16422-2014,以氙灯作为光源,辐照度0.51 W/m²,黑标温度以65℃和100℃循环,暴露周期为102 min干燥和18 min喷淋。

紫外老化测试:将PP薄膜置于老化箱中,在340 nm光源下,辐照度设置为200 W/m²,照射0 h和12 h,PP膜与光源的距离调整在300 mm,环境温度为25℃,环境相对湿度为30%。

力学性能测试:按照GB/T 1040.2-2006中的方法进行测定,每组样品测试5个样条,取平均值。

PP膜透过率测试:通过紫外-可见漫反射(UV-

Vis DRS),从200 nm至800 nm测量膜的透光率和吸光度。

理论计算:在Gaussian程序中选择密度泛函(DFT)B3LYP,选择基组6-31G,计算得出分子最优几何构型,从out文件中得到数据计算出键解离焓。在Multisfn^[17]中计算出HOMO-LUMO能隙,并绘制出HOMO和LUMO电子云分布图。键解离焓 ΔH_{BDE} 见式(1):

$$\Delta H_{\text{BDE}} = H(R_1 \cdot, 298 \text{ K}) + H(H \cdot, 298 \text{ K}) - H(R-H, 298 \text{ K}) \quad (1)$$

式中: $H(R \cdot, 298 \text{ K})$ 和 $H(R-H, 298 \text{ K})$ 分别代表自由基和相应中性分子的焓值, $H(H \cdot, 298 \text{ K})$ 代表氢自由基的焓值。

2 结果与讨论

2.1 SB1及SB2结构分析

OVA上醛基与Ade和26-DAPY上氨基发生反应得到两种席夫碱SB1和SB2,其化学结构通过FTIR和¹H NMR表征,分别如图1和图2所示。

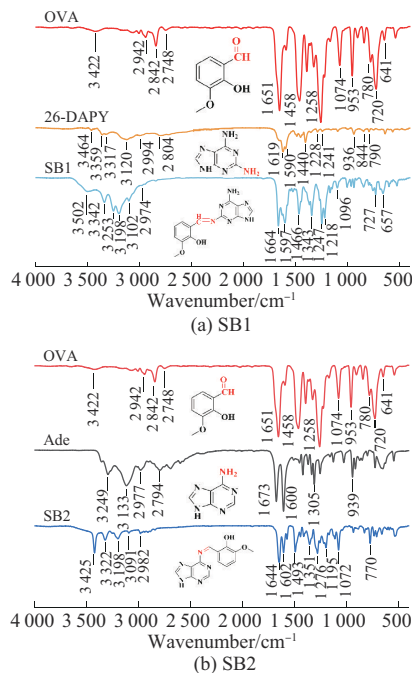


图1 SB1和SB2的FTIR谱图

Fig. 1 FTIR spectra of SB1 and SB2

通过FTIR初步验证了SB1和SB2的结构。SB1的FTIR谱图如图1a所示。—Ph—OH上O—H伸缩振动吸收峰位于3502, 3342 cm⁻¹处尖锐峰为咪唑环内=C—N—H上N—H的伸缩振动吸收峰、3253 cm⁻¹和3198 cm⁻¹双峰为—NH₂的反对称和对称伸缩振动吸收峰,2974 cm⁻¹处为—Ph—O—CH₃中

C—H的伸缩振动峰、席夫碱特征官能团C=N双键所引起的伸缩振动峰位于 $1\,664$, $1\,597\text{ cm}^{-1}$ 归属于C=C双键的面内振动、 $1\,466\text{ cm}^{-1}$ 处特征峰是甲基中的C—H的面内弯曲振动、 $1\,343\text{ cm}^{-1}$ 为—Ar—C—N上C—N键伸缩振动、 $1\,247\text{ cm}^{-1}$ 处为—Ph—O—CH₃上O—C不对称伸缩振动峰、 $1\,096\text{ cm}^{-1}$ 处为Ar—O—CH₃对称伸缩振动、 727 cm^{-1} 吸收峰来自苯环的1,2,3三取代。结合特征峰可以证明合成产物中含有羟基和C=N双键,初步判断SB1合成成功。

SB2的FTIR谱图如图1b所示。—Ph—OH上O—H伸缩振动吸收峰位于 $3\,425\text{ cm}^{-1}$, $3\,322\text{ cm}^{-1}$ 处尖锐峰为咪唑环内=C—N—H上N—H的伸缩振动吸收峰、 $3\,198\text{ cm}^{-1}$ 处为咪唑环上—C—H伸缩振动, $3\,091\text{ cm}^{-1}$ 处为嘧啶环上—C—H伸缩振动, $2\,982\text{ cm}^{-1}$ 处为—Ph—O—CH₃中C—H的伸缩振动峰,席夫碱特征官能团C=N双键引起伸缩振动峰位于 $1\,644\text{ cm}^{-1}$, $1\,602\text{ cm}^{-1}$ 则归属于C=C双键面内振动、 $1\,493\text{ cm}^{-1}$ 处特征峰是甲基中的C—H的面内弯曲振动、 $1\,351\text{ cm}^{-1}$ 为—Ar—C—N上C—N键伸缩振动、 $1\,276\text{ cm}^{-1}$ 为—Ph—O—CH₃上O—C不对称伸缩振动峰、 $1\,072\text{ cm}^{-1}$ 处为Ar—O—CH₃对称伸缩振动、 770 cm^{-1} 吸收峰则来自苯环的1,2,3三取代。结合特征峰可以证明合成产物中含有羟基和C=N双键,初步判断SB2合成成功。

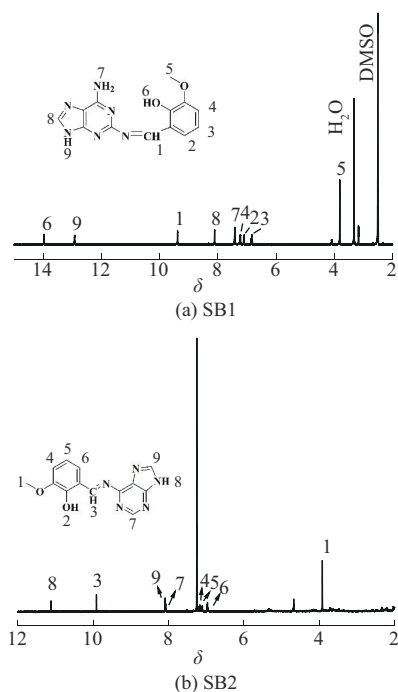


图2 SB1和SB2的¹H NMR图

Fig. 2 ¹H NMR spectra of SB1 and SB2

进一步通过¹H NMR确定稳定剂结构,如图2所示。图2a为SB1的¹H NMR谱图。从图中可以看到 $\delta=9.39$ (1H)对应为希夫碱碳氢化学位移, $\delta=3.81$ (3H)对应为结构中—Ph—O—CH₃化学位移, $\delta=6.84, 7.11, 7.23$ (3H)对应Ar—H化学位移,酚羟基氢信号对应在 $\delta=13.97$ (1H),伯胺氢对应在 $\delta=7.42$ (2H)处,咪唑环上N—H和C—H分别对应在 $\delta=12.93$ (1H),和 $\delta=8.11$ (1H)。同样,从SB2的¹H NMR谱图(图2b)中可以看到, $\delta=9.92$ (1H)对应希夫碱桥氢对应化学位移, $\delta=3.93$ (3H)为结构中—Ph—O—CH₃对应的化学位移,Ar—H分别对应在 $\delta=6.98, 7.12, 7.19$ (3H),酚羟基氢信号对应在 $\delta=13.97$ (1H),伯胺氢对应在 $\delta=7.42$ (2H)处,咪唑环上N—H和C—H分别对应在 $\delta=11.13$ (1H)和 $\delta=8.09$ (1H)。

结合FTIR和¹H NMR分析结果,可以证明生物基席夫碱稳定剂SB1和SB2合成成功。

2.2 SB1及SB2的热稳定性

通过TG分析对SB1及SB2热稳定性进行评价,测试曲线如图3所示,对应失重5%,10%和50%的温度分别为 $T_{5\%}$, $T_{10\%}$ 和 $T_{50\%}$ 。结果表明,SB1和SB2的热稳定性高于原料OVA, $T_{5\%}$ 分别为 $202\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $219\text{ }^{\circ}\text{C}$,比OVA提高了 $58\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{10\%}$ 分别为 $307\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $225\text{ }^{\circ}\text{C}$,比OVA提高了 $82\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $68\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。这是由于OVA与26-DAPY和Ade通过席夫碱桥键结合后形成大的共轭结构且增大了分子量,从而具有更高的热分解温度。相较于商用抗氧剂,SB1和SB2的 $T_{5\%}$ 和 $T_{10\%}$ 均好于DAP,且SB1和SB2分别在 $434\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $584\text{ }^{\circ}\text{C}$ 失重50%,而DAP和抗氧剂770在此温度时完全分解。因此,两种稳定剂SB1及SB2可满足高加工温度和高温度环境下使用的要求。

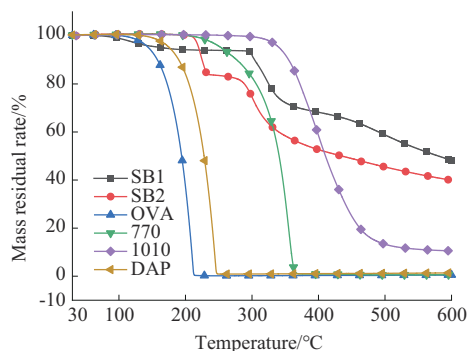


图3 SB1,SB2,OVA和抗氧剂770,1010以及DAP的TG曲线

Fig. 3 TG curves of SB1,SB2,OVA and Antioxidant 770,1010,and DAP

2.3 SB1及SB2对PP的热氧化性能影响

将SB1和SB2作为PP的稳定剂,与PP共混,得

到 SB1-PP 和 SB2-PP。通过 OIT 和 IOT 表征抗热氧老化性能,测试结果见表 1。商用抗氧剂 770、DAP 和 1010 添加到 PP 后 OIT 和 IOT 见表 2。

结果表明,添加不同质量分数(0.1%, 0.3%, 0.5%, 0.8%, 1%)SB1 能提高 PP 的 OIT(2.2~4.9 min)。随着 SB1 添加比例的增大,PP 的 OIT 总体上体现出减少的趋势,说明随着 SB1 添加量增加,抗热氧效果逐渐变差。这可能是由于 SB1 本身碱性太强带来的负面影响。在添加质量分数为 0.1%时,SB1 相较于 770 和 DAP 具有更高的 OIT,但效果不如 1010。

表 1 PP 的 DSC 和 TG 数据
Tab. 1 DSC and TG data of PP

Samples	IOT/°C	OIT/min	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$
PP	220	6.4	262	270	312
SB1-01	228	11.3	270	279	316
SB1-03	227	10.9	267	276	310
SB1-05	229	9.1	266	275	314
SB1-08	232	11.3	270	280	322
SB1-10	239	8.6	270	281	324
SB2-01	219	4.4	264	274	312
SB2-03	215	1.9	258	267	314
SB2-05	216	1.5	262	273	315
SB2-08	215	1.2	265	277	317
SB2-10	217	1.2	263	275	314

表 2 添加商用抗氧剂的 PP 的 OIT 和 IOT
Tab. 2 OIT and IOT of PP with commercial antioxidants

Samples	IOT/°C	OIT/min
1010-01	239	33.7
770-01	226	1.5
770-05	209	1.1
DAP-01	222	2.0
DAP-05	230	2.7

当 SB1 添加质量分数为 0.1%时,PP 的 OIT 为

11.3 min,比纯 PP 高出 5 min,比添加 DAP 和 770 的 PP 高出 9.3 min~10.8 min。此外,IOT 测试结果表明,添加比例为 0.1%, 0.3%, 0.5%, 0.8%, 1.0% 的 SB1 的 PP 的 IOT 均在 220 °C 以上,比纯 PP 提高了 7~19 °C。然而,添加 SB2 制成的 PP 的 OIT 和 IOT 不及纯 PP,并且随着其添加量增加也表现出减少的趋势。

以上 OIT 和 IOT 的结果表明,合成的稳定剂 SB1 能提高 PP 的耐热氧老化性能,而 SB2 加速 PP 的热氧化。

2.4 SB1 及 SB2 对 PP 热氧稳定性影响

在空气氛围下,通过 TG 测试 SB1 和 SB2 对 PP 热氧稳定性的影响,结果见表 1。PP 的 $T_{5\%}$ 为 262 °C,添加不同比例 SB1 对 PP 材料 $T_{5\%}$ 有 4~8 °C 的提升,且随着稳定剂比例提高出现先下降后上升的趋势。添加 0.1%,0.8% 和 1.0% 的 SB1 的 PP 的 $T_{5\%}$ 有 8 °C 的提升,均为最佳添加量。不同于 SB1,SB2 加入对 PP 的 $T_{5\%}$ 提升不大(1~3 °C),在添加量为 0.3%时降低到 258 °C。

以上结果表明,SB1 对 PP 具有较好的热氧稳定效果,SB2 对 PP 热氧稳定性较差。这与上述 IOT 和 OIT 测试结果相符。

2.5 SB1 和 SB2 对 PP 的光氧老化性能的影响

PP 在应用过程中不可避免地受到光氧和热氧老化,进而影响其力学性能。对薄膜进行不同时间的氙灯老化实验并测试拉伸性能通常用来评测稳定剂在基材光氧稳定性能。

使用氙灯老化箱对 SB1-PP 和 SB2-PP 薄膜进行光氧老化后测试拉伸性能,薄膜断裂伸长率随老化时间变化见表 3。在未老化时 SB1 的加入使 PP 膜

表 3 SB1-PP 及 SB2-PP 氙灯老化断裂伸长率

Tab. 3 Xenon Aging Elongation at Break for SB1-PP and SB2-PP under xenon aging

Samples	Time/h						
	0	24	48	72	96	120	144
PP	628.9	623.4	548.0	526.0	19.0	14.3	13.2
SB1-01	560.4	467.4	439.2	329.4	306.1	81.7	11.3
SB1-03	477.9	386.5	355.7	12.5	11.1	10.3	9.4
SB1-05	19.7	12.3	11.9	10.9	9.9	9.8	9.8
SB1-08	17.2	17.1	12.5	10.9	10.6	9.9	9.3
SB1-10	13.9	11.4	10.8	10.1	9.9	8.5	8.3
SB2-01	614.4	607.1	365.5	363.3	338.1	23.3	8.3
SB2-03	522.9	419.0	378.3	15.5	13.4	11.3	10.2
SB2-05	410.7	403.3	381.0	14.5	13.8	13.0	11.3
SB2-08	391.6	337.2	18.3	13.7	13.0	11.8	8.8
SB2-10	379.5	19.5	16.5	13.3	12.9	12.0	10.3

断裂伸长率降低,且降低程度随添加量增加而增大,SB1添加0.1%(560.4%)和0.3%(477.9%)时保有一定的伸长率,添加0.5%及以上断裂伸长率降至20%以内。一方面,SB1受分散性或相容性的影响,在添加SB1的PP膜中具有肉眼可见的团聚小颗粒,进而破坏PP分子结构内链段间的相互作用;另一方面可能是由于SB1中富含电子的嘌呤环使其具有较强的碱性,与PP分子链作用导致加工过程中PP分子链断裂。在未老化时SB2的加入使PP膜断裂伸长率降低,SB2-01(614.4%)断裂伸长率略低于纯PP(628.9%),而随SB2添加量增加断裂伸长率逐渐降低,这可能是由于SB2-PP本身热氧稳定性差,在加工过程中对PP分子链造成了破坏。如SB1一样,SB2分子也具有较强碱性易破坏PP分子链。

当上述因素影响较小时(添加量为0.1%),SB1-01(306.1%)和SB2-01(338.1%)PP膜在老化96 h后仍具有较好的断裂伸长率,好于纯PP膜(19.0%),这可能是由于SB1及SB2本身具有较好的紫外吸收活性,起到了一定的光稳定作用。另外,从表3中可知,SB2-PP膜断裂伸长率骤降对应时间随其添加量增加而减短,可能是SB2本身碱性对分子链破坏作用随SB2添加量的增加超过SB2对链的光稳定作用导致的。

以上结果表明,SB1及SB2会降低PP的断裂伸长率,随稳定剂添加量的增加,断裂伸长率降低得越明显,当添加质量分数为0.1%时,SB1及SB2体现出较好的光氧稳定作用。

2.6 理论计算

键解离能(BDE)值与抗氧剂O—H或N—H键提供氢的能力密切相关,常作为评估抗氧剂清除自由基潜力参数^[18]。图4为抗氧剂中O—H和N—H键的BDE值。如图4所示,SB1结构中O—H的BDE值(320.9 kJ/mol)高于商用受阻酚稳定剂1010(313.4 kJ/mol),SB2结构中O—H的BDE值(292.0 kJ/mol)低于1010;SB1和SB2结构中N—H的BDE值高于受阻胺770(366.4 kJ/mol)。相比OVA中O—H的BDE值337.9 kJ/mol,SB1和SB2中O—H的BDE较低。这说明酚羟基在苯环与C=N桥连之后具有更高的氢贡献能力。SB1结构中—NH₂(400.3 kJ/mol)的BDE值与原料26-DAPY(401.5 kJ/mol)相差不大,这说明C=N桥连后对—NH₂的氢贡献能力影响不大。SB1(371.6 kJ/mol)和SB2(405.3 kJ/mol)

嘌呤环上N—H的BDE值分别略高于原料26-DAPY(363.8 kJ/mol)和Ade(399.1 kJ/mol),这可能是由于C=N的给电子共轭效应使嘌呤环更加稳定。进而,对SB1和SB2的电子分布情况进行了进一步分析。

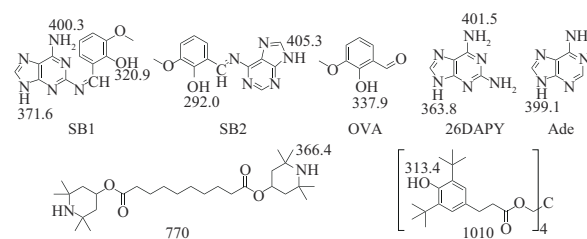


图4 抗氧剂中O—H和N—H键的BDE值(kJ/mol)

Fig. 4 BDE of O—H and N—H bonds of antioxidants (kJ/mol)

抗氧剂HOMO和LUMO之间的能隙通常用于反映其电荷转移的总体趋势,并与抗氧剂的活性相关,具有较小HOMO-LUMO能隙的抗氧剂通常表现出更好的抗氧化性能^[19]。如图5所示,SB1和SB2的能隙分别为4.26 eV和3.90 eV,低于商用抗氧剂770(6.22 eV)和DPA(4.96 eV),并且合成的生物基稳定剂相较于原料OVA(4.60 eV),26-DAPY(5.23 eV)和Ade(5.47 eV)具有更低的能隙,这表明SB1和SB2比原料OVA,26-DAPY和Ade具有更高的反应活性。

前沿分子轨道理论认为反应物的HOMO电子可以流向与之能量相近的另一个反应物的LUMO,因此,HOMO电子密度的分布可以指示易产生自由基的活性结构^[18]。由图5可看出,SB1的HOMO电子密度集中在嘌呤环和酚羟基上,说明嘌呤环和酚羟基能够优先获得自由基,这与氢供体相符。相比之下,SB2的HOMO电子分布较独特,分子内C=N与苯环和嘌呤环共轭形成的平面结构导致其HOMO电子分布较为均匀,这说明SB2分子内各原子获取自由基的概率相差较小,相比SB1具有更多的活性位点,结合其HOMO-LUMO能隙(3.90 eV)较低,可以得出SB2具有很高的反应活性。

以上结果表明,SB2相比SB1具有更低O—H解离能和HOMO-LUMO能隙,通常认为其具有更高的抗氧活性,但在IOT和OIT测试中,SB1在PP表现出较好的抗氧化效果,而SB2加速了PP氧化。结合理论计算和实验结果推测,可能是由于SB2其本身反应活性高,反应所需能量低,分子易活化自由基与高分子链反应,进而加速了PP氧化。

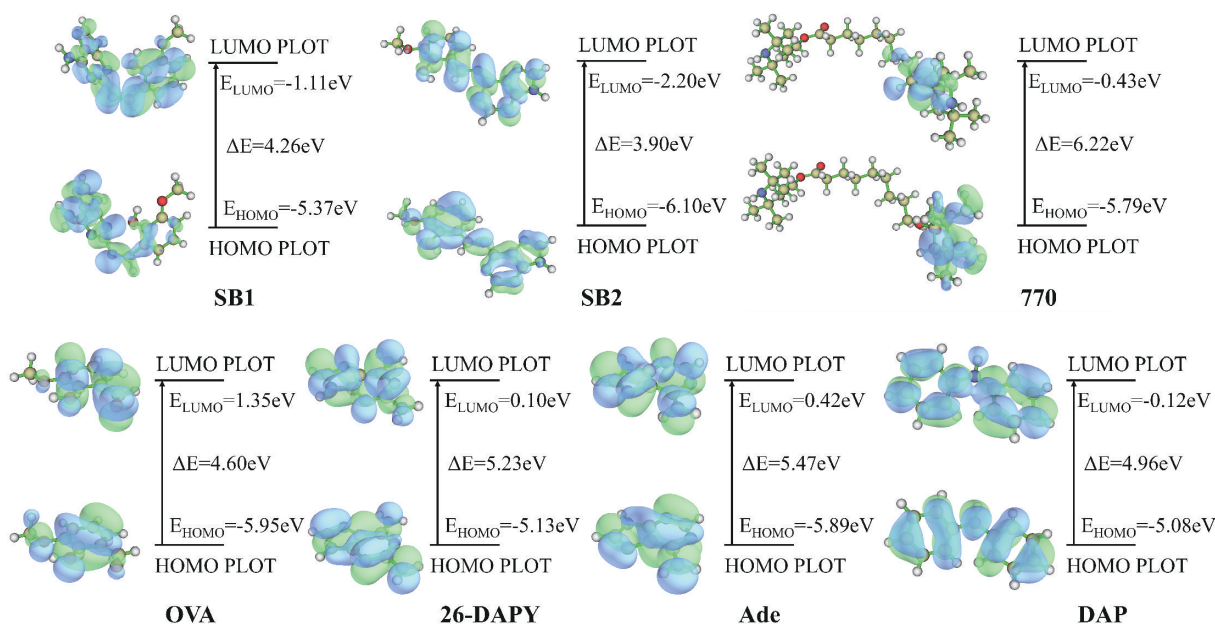


图5 所研究化合物前沿分子轨道的原子轨道组成

Fig. 5 Atomic orbital compositions of the frontier molecular orbital for studied compounds

2.7 紫外屏蔽性能

通过紫外-可见漫反射(UV-Vis DRS)测试PP膜光学透过率,结果如图6所示。稳定剂的加入明显降低PP膜在紫外区的透过率,且随着稳定剂含量增加透过率也逐渐下降。PP在294 nm处有67.2%透过率,添加SB1质量分数为0.1%,0.3%,0.5%,0.8%

和1.0%的PP薄膜的透过率分别降低到39.2%,14.8%,12.2%,9.9%和5.8%。值得注意的是,当SB1添加量仅为0.3%时,在250~400 nm紫外光区域的透过率不超过25.0%,而当其含量增加至1.0%时不超过6.0%,表现出优异的屏蔽紫外效果。

如同SB1一样,SB2的加入同样表现出明显的紫外屏蔽效果。SB2添加质量分数为0.1%,0.3%,0.5%,0.8%和1.0%的PP薄膜的透过率分别降低到24.2%,8.3%,11.9%,6.3%和6.2%,且在228~278 nm间透过率均低于10%,远低于纯PP在此区间透过率。与SB1不同的是,SB2添加量为0.8%时其效果达到最好,而增加至1.0%透过曲线相差不大,这表明继续增加SB2含量不能获得更好的效果。以上结果表明,SB1及SB2能大幅提高PP的紫外屏蔽性。

SB1和SB2在DMF中的紫外-可见吸收光谱如图7所示。SB1在269,343 nm和470 nm处显示出3个强吸收峰,SB2在266 nm和339 nm处显示出两个吸收峰。PP膜的紫外-可见吸收光谱如图8所示,与纯PP膜吸收光谱比较,SB1-PP薄膜在352 nm表现出强的紫外吸收,此处吸收峰与上述SB1溶液343 nm处吸收相对应。通过比较辐照12 h后的SB1-PP膜,在352 nm处的吸收峰降为吸收带。如同SB1-PP膜,SB2-PP膜在346 nm处吸收峰与SB2溶液在339 nm处吸收相对应,在经过12 h氙灯辐照后,SB2-PP膜在此处吸收显著降低。以上结果表明,在

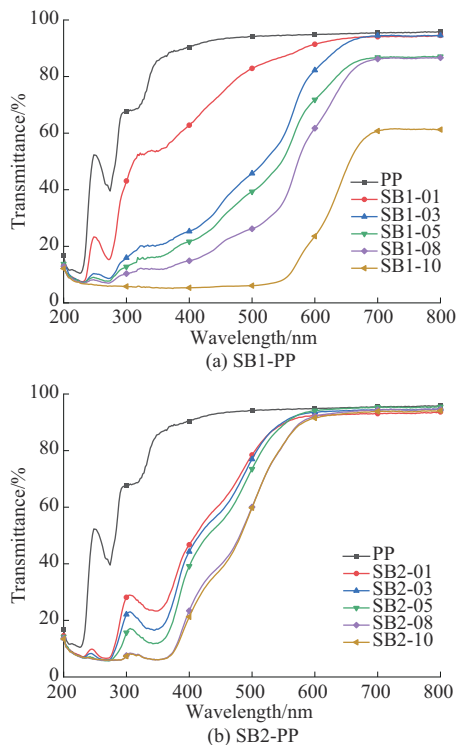


图6 SB1-PP和SB2-PP膜紫外-可见透过光谱

Fig. 6 UV-vis transmission spectra of SB1-PP and SB2-PP

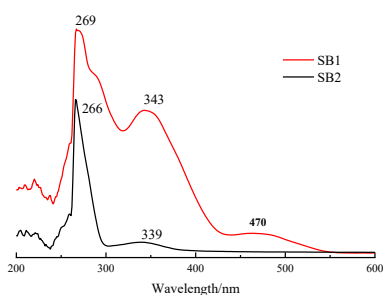


图7 SB1和SB2的紫外-可见吸收光谱

Fig. 7 UV-vis absorption spectra of SB1 and SB2

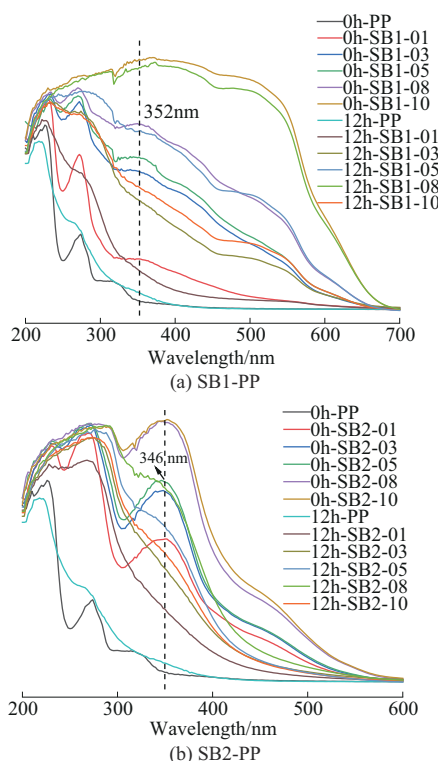


图8 SB1-PP和SB2-PP膜在不同辐照时间的紫外-可见吸收光谱

Fig. 8 UV-vis absorption spectra of SB1-PP and SB2-PP under different irradiation time

辐照过程中PP膜通过消耗稳定剂SB1及SB2进而起到优异的紫外屏蔽效果。

3 结论

以生物来源OVA、腺嘌呤及2,6-二氨基嘌呤为原料,通过席夫碱反应合成了两种OVA基稳定剂,并研究了其在PP中的热氧稳定性、光氧稳定性、紫外屏蔽效果。

(1)SB1及SB2的 $T_{5\%}$ 温度在202℃以上,可以满足较高加工温度需求。

(2)SB1的加入提高PP的热氧稳定性和起始氧化温度,添加质量分数为0.1%时效果最佳,OIT达11.3 min,IOT提高8℃,有优异的抗氧化效果,而

SB2加速了PP热氧老化。

(3)SB1及SB2显著提高了PP膜紫外屏蔽效果,添加质量分数为1.0%时效果最佳。

参考文献

- [1] MARTURANO V, MAROTTA A, SALAZAR S A, et al. Recent advances in bio-based functional additives for polymers[J]. Progress in Materials Science, 2023, 139. DOI: 10.1016/j. pmatsci. 2023.101186.
- [2] 陈蕾,高山雪,徐一卢.塑料添加剂向生态环境中的释放与迁移研究进展[J].生态学报,2021,41(8):3 315-3 324.
CHEN Lei,GAO Shanxue,XU Yilu. Progress on release and migration of plastic additives to ecological environment[J]. Acta Ecologica Sinica,2021,41(8): 3 315-3 324.
- [3] Deng Q, He B, Shen M, et al. First evidence of hindered amine light stabilizers as abundant, ubiquitous, emerging pollutants in dust and air particles: A new concern for human health[J]. Environmental Science & Technology,2024,58(2): 1 349-1 358.
- [4] 冯建湘,吴任钊,何雨霖,等.新型抗氧化剂研究进展[J].包装学报,2021,13(3):71-82.
FENG Jianxiang, WU Renzhao, HE Yulin, et al. Research progress on new antioxidants[J]. Packaging Journal, 2021, 13(3):71-82.
- [5] HE M, DONG H, YIMIT M. Effect on the antioxidant capacity of polypropylene by vanillin: A natural antioxidant extracted from cotton stalk lignin[J]. Polymer Korea, 2021, 45(5):717-726.
- [6] 夏会敏.天然提取物在聚烯烃抗氧化改性中的应用研究[D].青岛:山东科技大学,2021.
XIA Huimin. Study on the application of natural extracts in the anti-oxidative modification of polyolefin[D]. Qingdao: Shandong University of Science and Technology, 2021.
- [7] 张予东,刘欢,刘小明,等.没食子酸甲酯对聚丙烯抗氧化、流变及热分解行为的影响[J].化学研究,2017,28(1):120-126.
ZHANG Yudong, LIU Huan, LIU Xiaoming, et al. Effect of anti-oxidation activity, rheological behavior and thermal decomposition behavior of methyl gallate in PP matrix[J]. Chemical Research, 2017,28(1):120-126.
- [8] 戴春燕,詹国锋,张志辉,等.没食子酸丁酯的合成及其对聚丙烯的抗氧化作用的研究[J].合成材料老化与应用,2015,44(3): 47-50.
DAI Chunyan, ZHAN Guofeng, ZHANG Zhihui, et al. Study of synthesis of butyl gallate and its antioxidation activity in pp matrix [J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2015,44(3):47-50.
- [9] GRIGSBY W J, BRIDSON J H, LOMAS C, et al. Evaluating modified tannin esters as functional additives in polypropylene and biodegradable aliphatic polyester[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2014,299(10):1 251-1 258.
- [10] Quiles-Carrillo L, Montava-Jorda S, Boronat T, et al. On the use of gallic acid as a potential natural antioxidant and ultraviolet light stabilizer in cast-extruded bio-based high-density polyethylene films[J]. POLYMERS, 2020, 12(1). DOI:10.3390/polym12010031.

- [11] LYU S, LIANG S, ZUO J, et al. Lignin-based anti-UV functional materials: recent advances in preparation and application[J]. Iranian Polymer Journal, 2023, 32(11): 1 477–1 497.
- [12] OLIVIERO M, STANZIONE M, D' AURIA M, et al. Vegetable tannin as a sustainable uv stabilizer for polyurethane foams[J]. Polymers, 2019, 11(3). DOI:10.3390/polym11030480.
- [13] SAMPER M D, FAGES E, FENOLLAR O, et al. The potential of flavonoids as natural antioxidants and UV light stabilizers for polypropylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 129(4): 1 707–1 716.
- [14] YANG W, ZHOU Q, PAN W, et al. Synthesis of vanillin-based porphyrin for remarkably enhancing the toughness, UV-resistance and self-extinguishing properties of polylactic acid[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 469. DOI:10.1016/j.cej.2023.143935.
- [15] 赵颖, 李倩, 朱晓曼, 等. 邻香兰素对黄曲霉生长的抑制作用研究[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2022, 43(2): 79–85, 102. ZHAO Ying, LI Qian, ZHU Xiaoman, et al. Study on the inhibitory effect of o-vanillin against the growth of aspergillus flavus[J]. Journal of Henan University of Technology(Natural Science Edition), 2022, 43(2): 79–85, 102.
- [16] LI Q, ZHU X, XIE Y, et al. O-vanillin, a promising antifungal agent, inhibits aspergillus flavus by disrupting the integrity of cell walls and cell membranes[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2021, 105(12): 5 147–5 158.
- [17] LU T, CHEN F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer[J]. Journal of Computational Chemistry, 2012, 33(5): 580–592.
- [18] TROUILLAS P, MARSAL P, SIRI D, et al. A DFT study of the reactivity of OH groups in quercetin and taxifolin antioxidants: The specificity of the 3-OH site[J]. Food Chemistry, 2006, 97(4): 679–688.
- [19] MAHMOUDI S, DEHKORDI M M, ASGARSHAMSI M H. Density functional theory studies of the antioxidants—a review[J]. Journal of Molecular Modeling, 2021, 27(9). DOI: 10.1007/s00894-021-04891-1.