

二氢杨梅素对聚丙烯的稳定作用

郑秋阔^{1*}, 范晶晶²

(1. 潍坊学院化学化工与环境工程学院, 山东 潍坊 261061;

2. 潍坊学院生物与农业工程学院, 山东 潍坊 261061)

摘要:通过检测添加了藤茶提取物二氢杨梅素(DMY)的聚丙烯(PP)在自然老化试验和烘箱老化实验中的力学性能和熔体流动性,评价了DMY对PP的抗氧化作用,并与添加合成抗氧化剂Irganox B215的样品进行比较。结果表明,添加DMY的PP在老化过程中拉伸强度和冲击强度的下降及熔体流动速率的增大均有所延缓,说明DMY是PP的一种高效抗氧化剂;另一方面,自然老化试验中添加Irganox B215的样品在105 d内的稳定性更好,但DMY的抗氧化效果持续时间更长,而在烘箱老化实验中情况有所不同,整个老化过程中Irganox B215表现出比DMY更好的抗氧化效果。DMY无毒、高效、稳定性好、资源丰富,是一种优良天然抗氧化剂。

关键词:聚合物;氧化;降解;天然抗氧化剂;二氢杨梅素;稳定性

中图分类号: O631.3+3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)05-0116-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.05.026

Effect of dihydromyricetin on stability of polypropylene

ZHENG Qiu-kai^{1*}, FAN Jing-jing²

(1. Chemistry & Chemical and Environmental Engineering College, Weifang University, Weifang 261061, China;

2. Biological and Agricultural Engineering College, Weifang University, Weifang 261061, China)

Abstract: Effects of dihydromyricetin (DMY), extracted from ampelopsis grossedentata, on the antioxidative properties of polypropylene (PP) are evaluated by investigating the differences of DMY-containing PP's mechanical properties and melt flowability in natural weathering tests and oven aging tests. The DMY-containing PP is compared with the PP sample containing a synthetic antioxidant (Irganox B215). The results show that both the reduction of mechanical properties and the increment of melt flowability of DMY-containing PP are slower than that of blank PP sample during the aging process, implying that DMY is a high efficient antioxidant for PP. On the other hand, in natural weathering tests, the PP samples containing Irganox B215 exhibits higher stability than the PP samples containing DMY during 105 days; however, the antioxidant effectiveness of DMY lasts longer than that of Irganox B215. The oven aging tests give different results that Irganox B215 shows better antioxidation effect than DMY. In a sum, DMY is a good natural antioxidant with features of not-toxicity, high efficiency, good stability and rich in resource.

Key words: polymer; oxidation; degradation; natural antioxidant; dihydromyricetin; stability

二氢杨梅素(3,5,7,3',4',5'-六羟基-2,3-双氢黄酮醇,DMY,结构式如图1所示)在多种葡萄科蛇葡萄属植物中都具有较高的单体含量^[1-2],提取方法简单,所得产物纯度高,生物活性高^[3-5],具有杀菌、抗癌、保肝和消炎等药理学作用^[6-8],在医学领域受到广泛关注。有研究表明,二氢杨梅素能够阻止油脂、油酸过氧化,可应用于油脂及肉制品的保藏^[9-11]。在前期工作中,首次将DMY分别添加到10种高聚物中测定氧化诱导温度,结果发现DMY对高密度聚乙烯(HDPE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、聚氯乙烯(PVC)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)、天然橡胶(NR)、丁腈橡胶(NBR)都具有显著的抗氧化作用,而且在含量相同的情况下,DMY对各种高分子材料抗氧化效果均优于抗氧化剂Irganox B215^[12]。笔者采

用自然老化法和烘箱老化法加速PP的老化过程,测定了添加DMY的PP样品的拉伸强度、冲击强度和熔体流动速率的变化,并与添加抗氧化剂Irganox B215的样品及空白样品进行比较,为DMY在高聚物中的应用提供基础数据。

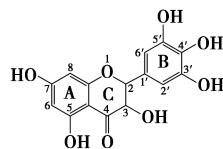


图1 二氢杨梅素的结构式

1 实验部分

1.1 材料

聚丙烯(PP),XD-045,岳阳兴长石化股份有限

收稿日期:2017-10-15;修回日期:2018-03-10

基金项目:山东省自然科学基金(ZR2016CB28,ZR2013BL015);国家星火计划项目(2015GA740060,2012GA740030);潍坊市科学技术发展计划(2017GX005)

作者简介:郑秋阔(1982-),男,博士,讲师,研究方向为天然产物的开发应用,通讯联系人,zqikai@163.com。

公司生产;抗氧化剂 Irganox B215,工业市售品;二氢杨梅素(DMY),实验室自制,经高效液相色谱检测纯度为99.7%。

1.2 分析测试仪器

SHR-100A型高速混合机,张家港市科达机械有限公司生产;TE-35型双螺杆挤出机,南京科亚公司生产;HTF86X1型注塑机,宁波海天塑机集团公司生产;CMT7503型电子拉力试验机,深圳新三思计量技术有限公司生产;B-5113型摆锤冲击试验机,德国Zwick公司生产;ZRZ-400型熔体流动速率仪,深圳市新三思计量技术有限公司生产;DHG-9245A型鼓风干燥箱,上海一恒科技有限公司生产。

1.3 样品的制备

按表1所示的实验配方分别称量PP、DMY、Irganox B215并置于高速混合机中混合10 min,混合好的物料进行挤出造粒,从挤出机的进料口到模头分7个温度区间,温度分别为:180、185、190、190、200、200、190℃,螺杆的转速为140 r/min。造粒切好的料粒用真空烘箱于50℃干燥24 h后注塑成标准实验样条,注塑温度为200℃。

表1 PP样品实验配方

样品编号	$m(\text{PP})$ /g	$m(\text{迷迭香})$ /g	$m(\text{二氢})$ 杨梅素/g	$m(\text{Irganox B215})$ /g
Blank	8000	0	0	0
DMY	8000	0	32	0
Irganox B215	8000	0	0	32

1.4 测试与表征

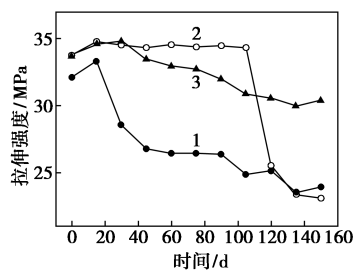
根据GB/T 3681—2011标准所述方法进行150 d的PP标准样条的自然老化实验,每隔15 d取PP标准样条;烘箱老化实验温度为150℃,每隔1 h取PP标准样条。每组样品取5个平行样,测定结果取平均值。取出的样品室温放置12 h后测定拉伸强度、冲击强度和熔体流动速率。PP标准样条的拉伸断裂强度、缺口冲击强度、熔体流动速率分别按照GB/T 1040—2006《塑料拉伸性能的测定》、GB/T 1843—2008《塑料悬臂梁冲击强度的测定》、GB/T 3682—2000《热塑性塑料熔体质量流动速率和熔体体积流动速率的测定》中所述的方法进行测试。

2 结果与讨论

2.1 自然老化

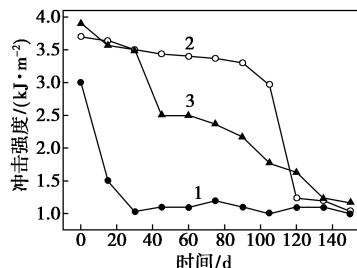
在自然老化实验过程中测定PP标准样条的拉伸强度和冲击强度,结果如图2、图3所示。由图2、

图3可以看出,在150 d的自然老化过程中,3种样品的拉伸强度和冲击强度都呈下降趋势,说明PP在光、热、氧的综合作用下降解交联导致机械性能降低;相对于未加抗氧化剂的PP,添加了DMY的PP的拉伸强度和冲击强度下降趋势更加缓慢,说明DMY对PP具有抗氧化作用。



1—空白;2—Irganox B215;3—DMY

图2 自然老化中老化时间与PP的拉伸强度关系



1—空白;2—Irganox B215;3—DMY

图3 自然老化中老化时间与PP的冲击强度关系

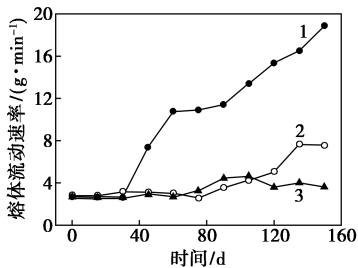
从图2中可以看到,空白样品的拉伸强度下降很快,60 d拉伸强度由32 MPa降低为24 MPa,其后变化不大,说明PP耐候性很差,使用时必须添加抗氧化剂;样品Irganox B215的拉伸强度在105 d的老化过程中几乎没有变化,而在105~120 d突然降低,其后的拉伸强度与空白样品近似,150 d时拉伸强度为24 MPa,说明Irganox B215能在一定时间内保持PP的拉伸强度不降低,但其后迅速失效;样品DMY的拉伸强度在整个老化过程中一直缓慢下降,150 d时拉伸强度为31 MPa,可见DMY对PP拉伸强度的保持效果不如Irganox B215,但其有效时限比Irganox B215更长。

由图3中可以看出,3种PP样品的冲击强度变化趋势与拉伸强度类似。空白样品的冲击强度在30 d内由3 kJ/m²下降至1 kJ/m²,其后不再变化;样品Irganox B215的冲击强度在105 d的老化过程中由3.7 kJ/m²缓慢下降至3 kJ/m²,而在105~

120 d 突然降低至与空白样品近似的 1.2 kJ/m^2 ; 老化过程中样品 DMY 的冲击强度下降速率几乎不变, 0~105 d 其抗氧化效果不如 Irganox B215, 120~150 d 抗氧化效果稍强于 Irganox B215。

另外还可以看出, 老化初期, 3 种 PP 样品的拉伸强度都有所上升, 15~30 d 达到最大值, 原因是老化中 PP 分子发生交联, C—H 键断裂, 产生的高分子自由基相互结合, 形成网状结构, 分子质量增大。交联密度增加, 使得抗拉强度有所增加。在其后的老化过程中, PP 分子受紫外线、热、氧等因素的作用而发生分子链的断裂, 分子质量下降, 从而使拉伸强度下降。

熔体流动速率可以表征 PP 的熔体流动性及平均分子质量。熔体流动速率大, 表示 PP 在熔融状态下流动性好, 平均分子质量低, 在老化过程中则表示 PP 样品降解程度高。测定了自然老化的过程中 PP 样条的熔体流动速率, 结果如图 4 所示。由图 4 可以看出, 空白样品的熔体流动速率在 30 d 后迅速上升, 150 d 时上升至 18 g/min ; 样品 Irganox B215 的熔体流动速率在 75 d 后开始缓慢上升, 150 d 时上升至 8 g/min ; 在整个老化过程中 DMY 样品的熔体流动速率几乎没有变化。从熔体流动速率值变化趋势来看, DMY 对 PP 具有很好的抗氧化效果。

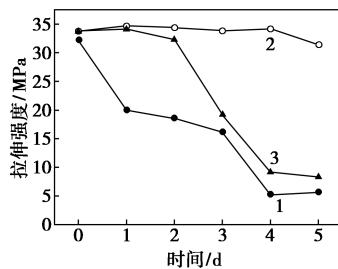


1—空白; 2—Irganox B215; 3—DMY

图 4 自然老化中老化时间与 PP 的熔体流动速率关系

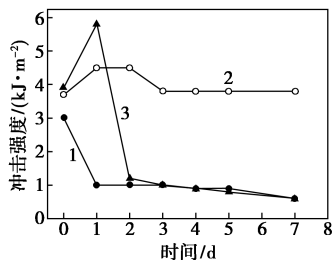
2.2 烘箱老化

将标准样条放入 150°C 的烘箱, 老化前后拉伸强度和冲击强度的变化情况分别如图 5、图 6 所示。老化过程中, 加有抗氧化剂 Irganox B215 的 PP 拉伸强度和冲击强度几乎没有降低。相对未加抗氧化剂的 PP, 添加 DMY 的 PP 力学性能下降速度较慢, 老化 2 d 拉伸强度有少许下降, 而 3 d 以后迅速下降; 老化 1 d 冲击强度有所增加, 这是因为在热氧作用下, PP 分子发生重排, 分子质量增大所致, 老化 3 d 后, 冲击强度迅速降至没添加抗氧化剂的水平。



1—空白; 2—Irganox B215; 3—DMY

图 5 烘箱老化中老化时间与 PP 的拉伸强度关系



1—空白; 2—Irganox B215; 3—DMY

图 6 烘箱老化中老化时间与 PP 的冲击强度关系

烘箱老化实验中, Irganox B215 对 PP 力学性能的保持效果明显优于 DMY, 这不同于自然老化实验中的结果。这种差异是由于 DMY 长期处于高温环境分解失效造成的, 另一个原因是由于 DMY 的极性较强, 与 PP 的相容性不好, 老化过程中发生迁移, 导致抗氧化剂失效。

3 结论

添加 DMY 的 PP 在老化过程中, 拉伸强度和冲击强度的下降速度及熔体流动速率的增大速度有所减缓, 说明 DMY 对 PP 具有抗氧化作用。通过与 Irganox B215 样品的比较可以看到, 2 种抗氧化剂在力学性能保持率和时效方面各有所长, 用 DMY 作抗氧化剂的 PP 制品的使用环境温度有一定限制。DMY 是一种易提纯、活性高、无毒、具有保健功效的天然产物, 可以作为抗氧化剂用于食品、医疗等对安全要求较高的高分子材料中。

参考文献

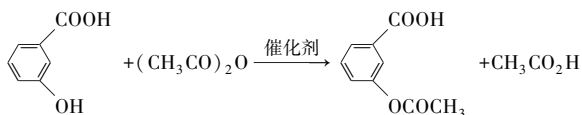
[1] Kato T, Yamane F, Morita y. Chemical components of crude drug "Byakuren" (Ampelopsis Radix) [J]. Natural Medicines, 1995, 49 (4): 478-483.
 [2] 张友胜, 杨伟丽, 熊皓平. RP-HPLC 法测定显齿蛇葡萄植物中杨梅素的含量 [J]. 中草药, 2001, 32(11): 983-985.

剂均为分析纯。

仪器: FTIR-300 傅里叶红外光谱仪, 日本岛津公司生产; DW-3 电动搅拌器, 巩义英峪予华仪器厂生产; D/MAX-2500 型 X 射线粉末衍射仪, 日本理学会社生产; DZF-6050 真空干燥箱, 上海三发仪器公司生产; KQ-100DB 超声波清洗器, 昆山超声仪器公司生产。

1.2 乙酰水杨酸合成原理

在催化剂催化下, 以水杨酸为原料, 用醋酐乙酰化得到乙酰水杨酸。反应式如下:



1.3 树脂的预处理及改性

树脂预处理: 用 NaCl 溶液浸泡 732# 阳离子交换树脂 18~20 h, 再用去离子水漂洗至去离子水不带黄色; 用稀 NaOH 溶液浸泡树脂 2~4 h, 再用去离子水冲洗树脂直至排出水接近中性; 用稀 HCl 溶液浸泡树脂 4~8 h 后水洗至中性。抽滤, 干燥, 备用。

树脂改性: 将预处理后的树脂、无水 AlCl₃-无水乙醇混合溶液加入三口瓶, 水浴温度为 80℃, 回流, 浸渍改性 10 h, 冷却后加入去离子水使过剩 AlCl₃ 水解, 抽滤后洗涤至树脂无 Cl⁻ (稀 AgNO₃ 溶液检测), 干燥, 备用。

1.4 乙酰水杨酸的合成与提纯

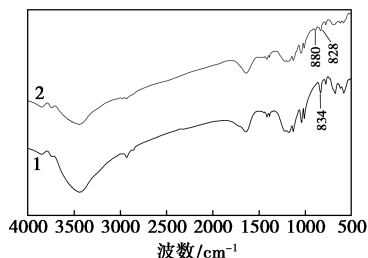
向配有冷凝管和电磁搅拌器的三口瓶中加入一定比例的水杨酸、乙酸酐和改性树脂催化剂, 超声辅助反应一段时间后, 自然冷却至室温, 缓慢加入冰水, 待反应体系稳定后加入去离子水, 将反应装冰水浴冷却结晶, 抽滤后得到乙酰水杨酸粗品, 经饱和 NaHCO₃ 溶液重结晶后得白色结晶产品, 真空干燥, 称重, 计算产率。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的分析表征

2.1.1 改性前后树脂红外光谱分析

利用傅里叶红外光谱仪对改性前后的阳离子交换树脂进行对比分析, 结果如图 1 所示。



1—未改性阳离子交换树脂; 2—AlCl₃ 改性后阳离子交换树脂

图 1 AlCl₃ 改性阳离子交换树脂前后红外谱图

从图 1 可以看出, 未改性的阳离子交换树脂在 834 cm⁻¹ 处的 S=O 吸收峰经三氯化铝改性后发生偏移, 分别在 828 cm⁻¹ 和 880 cm⁻¹ 处出现 2 个吸收峰。说明改性后引入的 Al³⁺ 与树脂磺酸基团发生了络合反应, 造成改性阳离子交换树脂的 S=O 振动吸收峰偏移, 达到了改性效果。

2.1.2 改性前后树脂热重分析

在氮气保护, 升温速率为 20℃/min, 最高升温至 700℃ 条件下, 对三氯化铝改性前后的阳离子交换树脂进行热重分析, 结果如图 2 所示。

从图 2(a) 可以看出, AlCl₃ 改性树脂在 342℃ 左右开始明显失重, 370℃ 失重速率最大。未改性树脂在 375℃ 左右开始失重, 387℃ 失重速率最大。此后, 2 种树脂失重速率均变缓。未改性树脂和改性树脂失重率分别为 65% 和 55%, 改性树脂失重率相对未改性树脂低, 说明 AlCl₃ 与阳离子交换树脂磺酸基的结合阻止了树脂中磺酸基的流失。从图 2(b)

(上接第 118 页)

[3] Oshima Y, Ueno Y, Ampelopsins D F H, et al. oligostil benes from Ampelopsis brevipedunculata var. hancei root [J]. Phytochemistry, 1993, 33(1): 179-182.

[4] Yabe N, Tanaka K, Matsui H. An ethanol-extract of ampelopsis brevipedunculata (vitaceae) berries decreases ferrous ironstimulated hepatocyte injury in Culture [J]. Journal of Ethnopharmacology, 1998, 59(3): 147-159.

[5] Yang L L, Yen K Y, Kiso Y, et al. Antihepatotoxic actions of formosan plant drugs [J]. Journal of Ethnopharmacology, 1987, 19(1): 103-110.

[6] Zhang Q, Liu J, Liu B, et al. Dihydromyricetin promotes hepatocellular carcinoma regression via a p53 activationdependent mechanism [J]. Sci Rep, 2014, 4(4): 4628-

[7] Shen Y, Lindemeyer A K, Gonzalez C, et al. Dihydromyricetin as a novel anti-alcohol intoxication medication [J]. J Neurosci: Official J Soc Neurosci, 2012, 32(1): 390-401.

[8] Qi S, Xin Y, Guo Y, et al. Ampelopsin reduces endotoxic inflammation via repressing ros-mediated activation of pi3k/akt/nf-kappa B signaling pathways [J]. Int Immunopharmacol, 2012, 12(1): 278-287.

[9] 郑秋闯, 范晶晶, 陈鸣才, 等. 二氢杨梅素对油脂中叔氢的保护作用研究 [J]. 实验技术与管理, 2014, 31(01): 49-51.

[10] 郑秋闯, 范晶晶, 李帅, 等. 二氢杨梅素对冷鲜肉的保鲜效果. 上海交通大学学报 (农业科学版), 2016, 34(3): 74-78.

[11] 杨书珍, 宁正祥, 张友胜. 油溶性二氢杨梅素对油脂的抗氧化作用 [J]. 中国油脂, 2003, 28(1): 44-46.

[12] 郑秋闯, 范晶晶, 王林同, 等. 二氢杨梅素对高分子材料的抗氧化作用. 化学通报, 2015, 78(03): 254-258. ■