

聚合物用碳自由基捕获剂的最新研究进展

孟鑫, 辛忠

(华东理工大学联合化学反应工程研究所, 上海 200237)

摘要:对聚合物用羟胺类、双酚单丙烯酸酯类、邻位烯丙基取代的酚类以及苯并呋喃酮类等4种碳自由基捕获剂的研究现状、抗氧机理以及应用性能进行了介绍,指出能同时对碳自由基以及含氧自由基进行捕获的新型自由基捕获剂的研究和开发将成为未来的发展方向。

关键词:碳自由基捕获剂;研究现状;机理;性能

中图分类号:TQ314.244

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)07-0013-05

Advances in C-centered radical scavengers used in polymer

MENG Xin, XIN Zhong

(United Laboratory of Chemical Reaction Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The research advances, stabilization mechanism and the application of carbon-centered radical scavengers including hydroxylamine, bisphenol monoacrylate, 2-allylphenol and benzofuranone in polymer are introduced in this paper. It is pointed out that the further trend is to research into and develop novel radical scavengers which can simultaneously capture C-centered and O-centered radicals.

Key words: C-centered radical scavenger; development status; mechanism; property

碳自由基 $P\cdot$ 、烷过氧自由基 $POO\cdot$ 、烷氧自由基 $PO\cdot$ 与羟基自由基 $HO\cdot$ 是聚合物在加工和使用过程中引起其降解的主要活性中间体。而碳自由基又是产生其他自由基的根源,因此对降解所产生的碳自由基进行捕获是聚合物防老化工程中最有效的途径。开发碳自由基捕获剂对于提高聚合物加工以及长期的稳定性具有重要意义。

1 聚合物降解新机理——碳自由基的形成

聚合物自氧化过程的经典理论认为:聚合物在氧气氛下的氧化降解是以过氧自由基为中心进行的,聚合物断键形成的碳自由基存活寿命很短,不足以构成对聚合物降解的直接危害。而聚合物在挤出加工条件下通常处于一种缺氧状态,聚合物自氧化的碳自由基只有很少部分能够与氧反应生成过氧自由基以及氢过氧化合物;同时氢过氧化合物分解产生非常活泼的烷氧自由基和羟基自由基,而这些自由基又会产生新的碳自由基。因此,在缺氧状态下体系中含有大量的碳自由基,此时导致聚合物发生

降解的主要是碳自由基的连锁反应,所以作为一种理想的加工稳定剂要能对加工过程中所产生的碳自由基进行捕获。

传统的聚合物抗氧稳定化核心集中在捕获过氧自由基和有效分解氢过氧化物方面,受阻酚等主抗氧剂和亚磷酸酯、硫代酯等辅助抗氧剂正是为此而开发和应用的。虽然,此二元稳定系统有效地延缓了聚合物的老化,但在需要提高加工温度和最终产品的应用性能时,通常需要通过提高稳定剂的浓度来实现。这样不仅提高了制品的成本,可能引起添加剂的不相容性或者添加剂的相互作用,还会由于食品卫生标准的限制而限制了其应用。此外,受阻酚类主抗氧剂的氧化产物容易使聚合物产生色污,因此,提高其用量会使得聚合物的颜色稳定性变差,尤其对于一些对颜色要求比较高的制品,传统的二元稳定剂系统在使用上受到了一定的限制。

因此,从提高制品的加工温度、改善性能的角度考虑,需要研发新的高效稳定剂。20世纪80年代以来^[1-2],人们将提高抗热氧稳定效果的目光投向

收稿日期:2006-03-22;修回日期:2006-05-28

基金项目:2005年中国石油化工总公司资助项目(205100)

作者简介:孟鑫(1978-),女,博士生,021-64253851, jxsmx@163.com;辛忠(1962-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为功能高分子材料, 021-64252972, xzh@ecust.edu.cn。

捕获碳自由基,其目的一方面抑制在无氧或缺氧状态下由于碳自由基的存在可能出现的断键、交联等纯热老化现象,起到抗热老化的作用;另一方面减少随后产生的过氧自由基数量,从根本上减轻主、辅抗氧化剂的负担。应该说,这种捕获碳自由基的理论是对传统抗氧稳定理论的重大突破。碳自由基捕获剂能够对加工过程中所产生的大量以碳为中心的碳自由基进行捕获,使得聚合物的自氧化过程从一开始就受到限制。同时,碳自由基捕获剂的使用可以降低受阻酚类抗氧化剂的使用量,从而能够改善产品的颜色稳定性。所以,开发碳自由基捕获剂型稳定剂具有重大而深远的现实意义。

2 碳自由基捕获剂的最新研究进展

2.1 羟胺类碳自由基捕获剂

羟胺类稳定剂不仅能够对自由基进行捕获,还可以对氢过氧化物进行分解(如图 1、图 2 所示),属于多功能稳定剂。其捕获机理是:首先,羟胺类稳定剂提供一个活泼氢原子而形成具有稳定结构的自由基,然后,此自由基对导致聚合物降解的碳自由基以及烷氧自由基进行捕获,从而来终止聚合物的自氧化过程,并且由于羟胺中同时包含拥有未共用电子的氮、氧原子,使其能够同时对多个自由基进行捕获。与传统二元稳定剂系统相比,羟胺类稳定剂

活性高,能在比较低的浓度范围内表现出优良的抗氧化效果。一般情况下,羟胺类物质与受阻胺类稳定剂一起使用,可使聚合物具有长期的热稳定性,并且由于避免了酚类物质的存在,使得聚合物与 NO_x 等气体接触时不会出现变色现象,因而具有良好的颜色稳定性^[3]。此外,羟胺类稳定剂与受阻胺光稳定剂进行复配,还可以提高聚合物的光稳定性。并且,在受阻酚类抗氧化剂的合成、储存以及使用过程中加入一些羟胺类稳定剂,则能有效地阻止酚类抗氧化剂变色现象的发生^[4]。

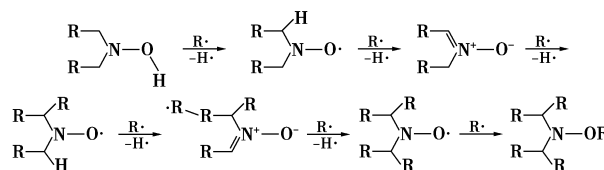


图 1 羟胺捕获自由基的机理

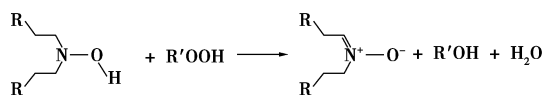


图 2 羟胺类稳定剂分解氢过氧化物的机理

2.2 双酚单丙烯酸酯类碳自由基捕获剂

双酚单丙烯酸酯中丙烯酰基上的双键能够对碳自由基进行捕获,使之以共轭方式结合到双键上,形成烯醇类自由基 I;而羰基氧与羟基之间的分子内

(上接第 12 页)

2.2.2 工艺研究进展

笔者提出了一个较为合理的工艺路线(如图 4 所示)^[10],但该方法增加了操作的复杂性,在大面积盐田生产中不易控制。

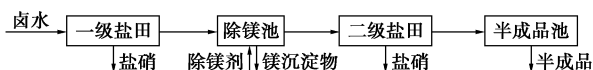


图 4 由硝酸钾卤水矿生产硝酸钾工艺

3 结语

经过几十年的发展,新疆罗布泊硝酸盐矿的开发利用技术和基础理论研究已有了长足的进步,但技术含量不很高,自动化水平也较低,基础理论研究还不够全面深入,需做更多的努力。

参考文献

[1] 李亚文,韩蔚田.硝酸盐钾盐沉积的物理化学分析[J].地质评论,1999,45(3):301-305.

[2] Silcock H. Solubilities of inorganic and organic compounds[M]. 3rd ed. Pergamon: New York Pergamon Press, 1979.

[3] 苏裕光,吕秉玲,王向荣.无机化工生产相图分析(一):理论基础[M].北京:化学工业出版社,1985:254.

[4] 朱丽娟,黄雪莉.硝酸钠卤水沸点变化的研究[J].化工矿物与加工,2005,34(10):7-8.

[5] 黄雪莉,郑维智.多级盐田浓度分布模型及优化[J].计算机与应用化学,2006,23(3):248-250.

[6] 黄雪莉,吕秉玲,胡克林,等.杂硝石制取硝酸钾工艺的相图分析(一)[J].无机盐工业,2001,28(1):9-11.

[7] 黄雪莉,高飞,胡克林,等.杂硝石制取硝酸钾工艺的相图分析(二)[J].无机盐工业,2001,32(5):37-40.

[8] 黄雪莉,马风云,胡子昭.新疆罗布泊卤水生产硝酸钾半成品工艺研究(一):相图分析及计算[J].化工矿物与加工,2002,31(4):1-4.

[9] 黄雪莉,张建树,胡子昭,等.新疆罗布泊卤水生产硝酸钾半成品工艺研究(二):等温蒸发实验研究[J].化工矿物与加工,2004,33(8):6-7.

[10] 黄雪莉,张建树,胡子昭,等.新疆罗布泊卤水生产硝酸钾半成品工艺研究(三):自然蒸发及工艺研究[J].化工矿物与加工,2004,33(10):13-15.

[11] 黄雪莉,朱丽娟.罗布泊硝酸钾卤水盐田蒸发浓度分布模型及优化[J].化工矿物与加工,2006,35(3):5-7. ■

氢键合又使烯醇类自由基很快发生分子内氢转移,最终生成稳定的酚氧自由基 II。此稳定化过程归功于双酚单丙烯酸酯中的丙烯酰基和羟基 2 个特效官能团,故被日本学者称之为双官能稳定机理(捕获自由基的机理如图 3 所示)。

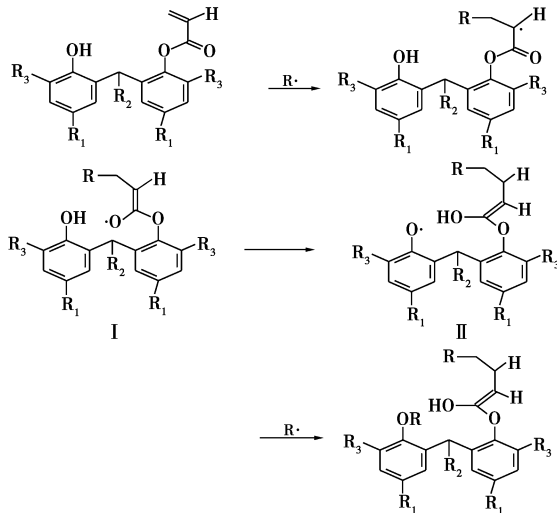


图 3 双酚单丙烯酸酯的自由基捕获机理

一般,双酚单丙烯酸酯结构中连接苯环的架桥取代基 R_2 能够阻止苯环绕桥键的旋转。当 R_2 为 H 时,由于架桥两端的苯环可以自由旋转,在分子获得能量后,自由旋转的进行必然导致分子构型的变化,同时减弱了羰基氧与羟基之间的氢键合,因而不利于双酚单丙烯酸酯捕获自由基后所形成的烯醇类自由基进行分子内氢转移,有碍于双官能稳定化作用的发挥。但当 R_2 为甲基等基团时,上述旋转因结构受阻而得以抑制,这样,即使在较高的温度下,羟基和羰基氧之间的氢键合仍被牢牢地固定在同一分子构型中,这无疑促进了高温下双酚单丙烯酸酯的双官能稳定化作用。

双酚单丙烯酸酯与传统受阻酚抗氧剂类似,酚羟基邻位上有庞大的取代烷基,通过空间位阻作用使氢转移后生成的苯氧自由基得以稳定,从而提高其抗热老化性。因此,双酚单丙烯酸酯中酚羟基邻位上的 R_3 一般为支链化叔烷基。在 R_3 相同的情况下,当 R_1 为庞大的取代基时,将导致双酚单丙烯酸酯抗热老化性能降低。

聚合物氧化着色主要是指聚合物树脂及制品在合成、加工和应用中受热、氧、光催化剂残渣及加工助剂等作用,生成相应的着色化合物,最终导致制品变色的现象。为了考察双酚单丙烯酸酯类抗氧剂的氧化着色性能,日本住友化学(Sumitomo Chemical)公

司的研究人员进行了深入细致的氧化着色机理研究,他们将 Surrilizer GM ($R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{H}$, $R_3 = t\text{-Bu}$)样品置于由碱性铁氰化钾而得到的强氧化条件下,进行强制氧化实验,最后分别提取各种氧化产物,通过质谱和核磁共振等分析手段剖析它们的化学结构,认为氧化着色机理如图 4^[5]所示。

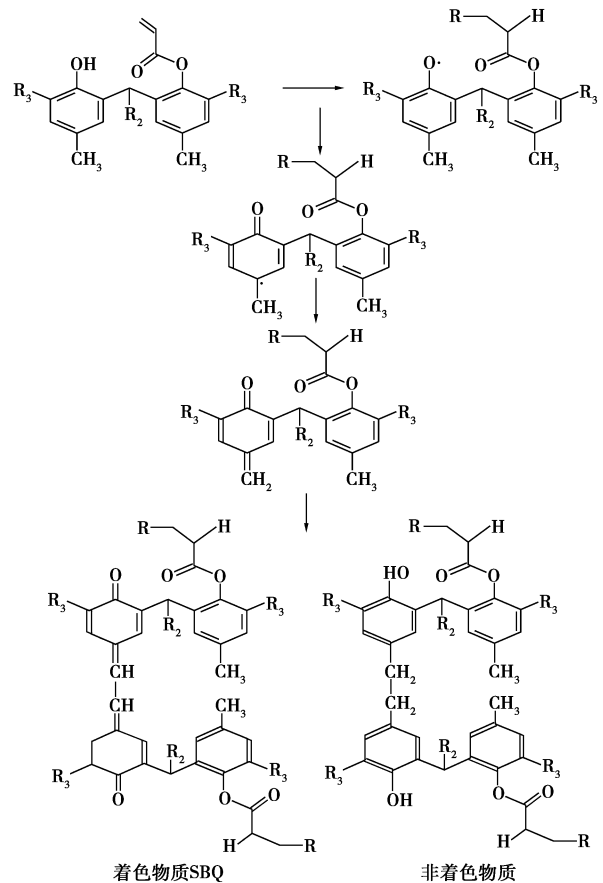


图 4 双酚单丙烯酸酯的氧化着色机理

由此可见,聚合物在强制氧化的条件下所产生的 SBQ 醌类物质是使聚合物着色的主要因素,因此要开发非着色的双酚单丙烯酸酯类稳定剂,就要尽量降低 SBQ 物质的形成。对氧化变色机理的研究表明,双酚单丙烯酸酯中酚羟基对位上取代烷基的 $\alpha\text{-H}$ 是导致聚合物变色的根源,因此酚羟基对位上具有季碳化取代基团(如叔丁基、叔戊基等)的双酚单丙烯酸酯,其氧化着色行为极低^[6-7]。

双酚单丙烯酸酯热稳定剂的开发代表了国外 20 世纪 80 年代受阻酚抗氧剂研究领域的一大特征。住友化学公司成功地推出热稳定剂 GM(Surrilizer GM),之后瑞士汽巴-嘉基(Ciba-Geigy)公司也生产出牌号为 Irganox 3052 的双酚单丙烯酸酯热稳定剂(性能相当于热稳定剂 GM)。其中热稳定剂 GM 可应用于苯乙烯-丁烯-苯乙烯聚合物(SBS)、丁

苯橡胶(SBR)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)等。此外,当用作聚烯烃树脂的热稳定剂时,双酚单丙烯酸酯很少单独使用,较多的场合是与受阻酚和硫醚抗氧化剂配合使用。

2.3 烯丙基取代的酚类自由基捕获剂

经典的研究理论表明,受阻酚通过对烷过氧自由基的捕获来抑制聚合物的自氧化过程。最新研究表明,邻位烯丙基取代的受阻酚类抗氧化剂可以同时烷氧基以及烷过氧自由基进行捕获,其所捕获的自由基类型取决于周围环境的氧浓度。对其自由基捕获动力学的研究表明,此类烯丙基取代的稳定剂的自由基捕获能力在很大程度上取决于邻位烯丙基与酚羟基所形成的分子内氢键的强度以及酚类供氢之后所形成的自由基自聚反应的程度。2,4位上甲基取代的邻烯丙基苯酚的自由基捕获能力相对于4位上未取代的烯丙基苯酚的自由基捕获能力有了明显增强,这是因为:邻位上的烯丙基中的亚甲基氢可以与供氢后所形成的苯氧自由基通过分子内氢键作用而形成一个具有稳定结构的五元环,而对位上的供电子甲基的取代一方面提高了苯氧自由基氧上的电子云密度,从而使得五元环体系得以稳定,另一方面又使得酚羟基对位上的电子得以离域,降低了自由基自聚的可能性,所以其自由基捕获能力有了明显的提高^[8-9]。因此,当苯环上取代基的性质以及位置发生变化时,其捕获自由基的数目会有明显的差别。烯丙基苯酚的自由基捕获机理见图5。

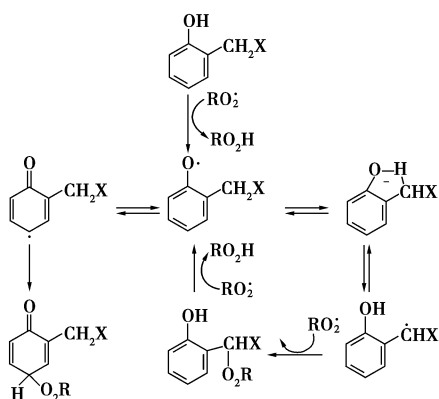


图5 烯丙基苯酚的自由基捕获机理

2.4 苯并呋喃酮类碳自由基捕获剂

最近瑞士汽巴-嘉基公司开发出含有内酯结构的XP系列三元复配型稳定剂,其中含有内酯结构的抗氧化剂Irganox HP-136是3-芳基-苯并呋喃-2-酮的混合物,通常由90%的5,7-二叔丁基-3-(3,4-二甲基苯基)3H-苯并呋喃-2-酮与10%的5,7-二叔

丁基-3-(2,3-二甲基苯基)3H-苯并呋喃-2-酮组成,此类自由基捕获剂首先能提供一个活泼氢原子与体系中的自由基结合,同时自身形成一个非常稳定的自由基,可以进一步对其他自由基进行捕获(如图6所示),因此是一种有效的碳自由基以及含氧自由基捕获剂。

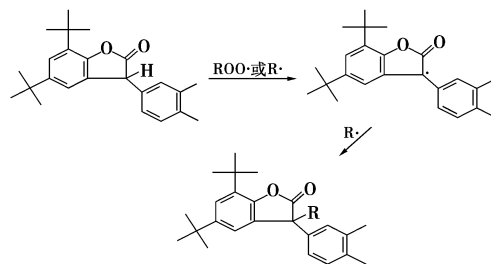


图6 苯并呋喃酮的自由基捕获机理

在传统的二元稳定剂系统中,通过加入内酯型HP-136系列抗氧化剂,可以形成具有特殊作用的稳定系统,在此系统中3种化合物都具有独特的活性:受阻酚抗氧化剂用来捕获氧中心自由基并提供了加工和长期的热稳定性;含有烷芳基的亚磷酸酯类抗氧化剂作为氢过氧化物分解剂提供了加工稳定性和低色变性;内酯型HP-136抗氧化剂作为碳中心自由基捕获剂能在一开始便通过对碳自由基的捕获而阻止聚合物的自氧化过程。同时,由于内酯型HP-136抗氧化剂能够提供活泼氢而使受阻酚类抗氧化剂得到再生,因此少量内酯型HP-136抗氧化剂的添加,能够有效地降低受阻酚类和亚磷酸酯类抗氧化剂的用量^[10]。此外,由于内酯型HP-136抗氧化剂在有机聚合物和有机溶剂中的相容性比较好,所以其用量可以低于0.1%^[11]。目前,瑞士汽巴-嘉基公司^[12]已经推出了包含内酯抗氧化剂的高效HP系列以及XP系列稳定剂。

作为一种良好的碳自由基以及含氧自由基捕获剂,内酯型HP-136抗氧化剂被广泛用作PP的加工稳定剂。对PP氧化过程中氧消耗动力学的研究表明,内酯型HP-136抗氧化剂通过与过氧自由基的反应成为一种中等强度的链终止型抗氧化剂。当受阻酚、亚磷酸酯或者硫化物存在时内酯型HP-136抗氧化剂的效率比较高,这样可以降低聚合物中含有酚和磷的稳定剂的浓度,甚至可以不用酚基稳定剂,从而能够减弱或者消除氧化过程中的颜色。同时,对增塑剂磷酸烷基苯酯合成中除色过程的研究结果表明,在含有受阻酚的磷酸烷基苯酯中加入内酯型HP-136抗氧化剂,能够有效抑制受阻酚的变色反应^[13],即在不减少受阻酚用量的情况下,内酯型HP-136抗氧化剂

同样能够降低或消除由于酚的氧化所产生的变色现象。即内酯型苯并呋喃酮类抗氧化剂不仅能够对自由基进行有效捕获,而且能够通过提供活泼氢使受阻酚类主抗氧化剂得到再生,避免了酚类物质的氧化变色,同时减少了用量,因此是一种非常理想的碳自由基捕获剂型稳定剂。

此外,对苯并呋喃酮类稳定剂自由基捕获能力的研究结果表明^[14],此类稳定剂在有氧和无氧条件下都可以对烷氧自由基进行捕获,并且苯环上供电子取代基的减少可以提高此类分子与烷氧自由基的反应活性,因此,开发苯环上具有吸电子取代基的高效烷氧自由基以及碳自由基捕获剂,对于提高三元复配体系的稳定化作用、实现无酚二元稳定体系的应用具有重要意义。同时,对苯并呋喃酮类稳定剂抗氧化性能的评价结果表明^[15],此类稳定剂氧化的产物也能引起聚合物的变色,因此,对其抗氧化产物的分离分析、模拟合成以及取代基对其抗氧化产物颜色的影响的研究,对于开发无色稳定体系具有重要意义,也是今后工作的重点。

3 结语

随着材料加工技术的不断发展和聚合物材料应用领域的不断扩展,需要不断提高材料在加工以及特殊使用条件下的稳定性,因此,能够同时对碳自由基以及含氧自由基进行捕获的新型自由基捕获剂的研究和开发将成为未来的发展方向。

参考文献

[1] 周大纲,谢鹤成.塑料老化与防老化技术[M].北京:中国轻工业出版社,1998:33-41.

- [2] 刘银乾,王丽娟.塑料助剂的工业现状与发展趋势[J].石油化工,2002,31(4):305-310.
- [3] Wolfgang V, Roberto T. New approaches to the melt stabilization of polyolefins[J]. Polymer Degradation and Stability, 2002, 77:397-402.
- [4] Goodyear Tire and Rubber Company. Discoloration prevention of phenolic antioxidants: US, 4316996[P]. 1982-02-23.
- [5] Shinci Y, Kanako I, Manji S, et al. Studies on polymer stabilizers Part V: Influences of structural factors on oxidative discoloration and thermal stability of polymers[J]. Polymer Degradation and Stability, 1993, 39:317-328.
- [6] 王克智,李好祥.双酚单丙烯酸酯热稳定剂[J].合成橡胶工业, 1995, 18(1):47-49.
- [7] 王克智.新型耐热双酚单丙烯酸酯类抗氧化剂[J].现代塑料加工应用, 1992(6):30-33.
- [8] Yasukazu O, Takanori M, Mitsugu Y. A phenolic antioxidant trapping both alkyl and peroxy radicals[J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 81(1):151-156.
- [9] Tetsuo K, Yasukazu O. Effect of para-substituents of phenolic antioxidants[J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 71:445-452.
- [10] Alexander M, Lucedio G, Paul D. Antioxidant activity of 3-aryl-benzofuran-2-one stabilizers (Irganox HP-136) in polypropylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2002, 76(3):489-494.
- [11] Alexander M, Lucedio G, Paul D. Physical behavior of 3-aryl-benzofuran-2-one (Irganox HP-136) in polypropylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2002, 78:263-267.
- [12] Paulabert I, Anantha D, Alan A. Benzofuranone stabilization of phosphate esters: 中国, 2402224[P]. 2001-09-13.
- [13] Akzo Nobel NV. Benzofuranone stabilization of phosphate esters: 中国, 2402224[P]. 2001-09-13.
- [14] Bejan E V, Font-Sanchis E, Scaiano J C. Lactone-derived carbon-centered radicals: Formation and reactivity with oxygen[J]. Organic Letter, 5(25):4059-4062.
- [15] Meng Xin, Xin Zhong. The stabilization of substituted benzofuranone in PP[C]//Shanghai Jiaotong University. The international polymer materials engineering conference, Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2005: A38. ■

“国内外化工新技术推广、成果转化及投资洽谈会”资料汇编

由中国化工信息中心主办、由国家科技成果网、国家科技图书文献中心、《现代化工》编辑部承办的“国内外化工新技术推广、成果转化及投资洽谈会”于2006年4月19—20日在上海光大国际会展中心成功召开。本次大会通过信息发布、直接洽谈等形式,为项目供求双方提供了有效的交流平台,为促进我国化工科技成果的转化发挥了积极作用。

为了本届会议的成功召开我编辑部编辑了此本资料汇编,并得到了有关专家、科研单位、大专院校及国内外投资公司的大力支持。该资料收录了专家报告6篇、高校

和科研单位项目200余项、投资公司介绍及联系方式等。全书共计242页,定价为300元/套。因数量有限,有需用者请速与编辑部联系。

联系人:翟瑞平

电话:010-64444095;64444090

邮箱:zhairp@cheminfo.gov.cn

地址:北京安外小关街53号化信大厦B座《现代化工》编辑部

邮编:100029