

引用格式: 王忠卫, 张杰, 张楷林, 等. 二苯基亚膦酸-2,4-二叔丁基苯酚酯的合成及其在聚烯烃中的抗氧化性能研究[J]. 山东科技大学学报(自然科学版), 2018, 37(2):59-65.

WANG Zhongwei, ZHANG Jie, ZHANG Kailin, et al. Synthesis of 2,4-di-tert-butylphenol diphenylphosphinate and its antioxidant performance in polyolefin[J]. Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science), 2018, 37(2):59-65.

二苯基亚膦酸-2,4-二叔丁基苯酚酯的合成及其在聚烯烃中的抗氧化性能研究

王忠卫, 张杰, 张楷林, 于青, 宋亮

(山东科技大学 材料科学与工程学院, 山东 青岛 266590)

摘要: 以二苯基氯化膦、2,4-二叔丁基苯酚为原料, 三乙胺为缚酸剂合成了一种新型抗氧化剂二苯基亚膦酸-2,4-二叔丁基苯酚酯(DPBP)。研究了DPBP的抗水解性、热稳定性和抗氧化性(以AO1010为主抗氧化剂组成抗氧化体系), 并与广泛应用的商品化产品AO168作了对比。结果表明:与AO168相比, DPBP热稳定性略低, 但仍适合常规聚烯烃的加工使用。多次挤出熔融指数(MFI)、黄变指数(YI)和1次挤出样品的老化(LTHA)研究表明:DPBP改性的PP表现出更高的加工稳定性;DPBP在提高PP的耐黄变和耐热老化方面表现优异。通过DPBP的水解和抗氧化机理分析, 解析了DPBP具有较好的抗氧化效果的原因。

关键词: 二苯基亚膦酸-2,4-二叔丁基苯酚酯; 亚磷酸酯; 辅助抗氧化剂; 聚烯烃; 抗氧化机理

中图分类号:TQ325.12

文献标志码:A

文章编号:1672-3767(2018)02-0059-07

DOI:10.16452/j.cnki.sdkjzk.2018.02.009

Synthesis of 2,4-di-tert-butylphenol Diphenylphosphinate and Its Antioxidant Performance in Polyolefin

WANG Zhongwei, ZHANG Jie, ZHANG Kailin, YU Qing, SONG Liang

(College of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China)

Abstract: A novel antioxidant of 2,4-di-tert-butylphenol diphenylphosphinate (DPBP) was synthesized by reaction of diphenylphosphine chloride (DPC) and 2,4-di-tert-butylphenol (DTBP) using Et₃N as the hydrogen chloride scavenger. The hydrolytic stability, thermal stability and antioxidizability of DPBP (combined with primary antioxidant of AO1010) were studied. The widely used commercial product of AO168 was also investigated for comparison with DPBP. The results indicate that the thermal stability of DTBP is a bit lower than AO168, but it is still qualified for the normal polyolefin processing. The study of melt flow index (MFI), yellowness index (YI) and long-term heat ageing (LTHA) indicates that the antioxidant DPBP modified PP has higher processing stability and that DPBP has a better performance in enhancing the yellow and thermal aging resistance of PP. The mechanisms of hydrolysis and antioxidative act further show the good antioxidant effects of DPBP.

Key words: 2,4-di-tert-butylphenol diphenylphosphinate; phosphites; secondary antioxidants; polyolefin; antioxidant mechanism

收稿日期:2016-12-13

基金项目:国家自然科学基金项目(21676285);青岛富斯林化工科技有限公司研发基金项目(FSL-RF 2016-2)

作者简介:王忠卫(1973—),男,山东栖霞人,副教授,主要从事有机磷精细化学品合成与应用研究。

E-mail: wangzhongwei@fusilinchem.com

聚合物在合成、加工、储运和使用过程中,会产生氧化降解,特别是加工过程中聚合物受热和催化剂作用,降解更为明显。为降低聚合物的氧化降解速度,通常会在其合成或加工过程中加入抗氧化剂,最常用的抗氧化剂体系通常由主抗氧化剂和辅助抗氧化剂组成^[1-6]。主抗氧化剂一般为受阻胺或受阻酚,其作用主要是捕捉聚合物降解过程中产生的自由基;辅助抗氧化剂分为亚磷酸酯类和硫酯类,其主要作用是分解聚合物降解过程中产生的过氧化物,其中亚磷酸酯类是用量最大的一类^[7-10]。

大量研究表明,亚磷酸酯的化学结构骨架、酯的类型以及与磷原子相连原子或基团的电子效应或空间效应决定了其物理化学性能和抗氧化效率,几种影响因素相互作用,导致不同结构的亚磷酸酯抗氧化剂表现差异较大的性质。如市场上常见的亚磷酸酯类抗氧化剂有168、PEP36、626、PEPQ、9228(表1)。168、626和PEPQ均为2,4-二叔丁基苯酚酯化物,168具有较高的耐水解性、适中的热稳定性和较差抗氧化性^[11-12];PEPQ和626抗水解性较差,但PEPQ表现出优异的耐加工黄变性能和抗氧化效率^[13]。626和9228为具有相同化学骨架的枯酚酯化合物,626耐水解性较差,9228则在耐水解性、热稳定性、抗氧化效率等方面均表现优异^[14-16]。尽管168抗氧化效率较差,但因其耐水解性好、加工温度适中、价格低廉而成为市场上用量最大的辅助抗氧化剂。

表1 常见的商品化亚磷酸酯抗氧化剂结构及特点

Tab. 1 Chemical structure and properties of some commercial antioxidants

代号	结构	商品名	磷含量/%	性能特点
P-1		本文合成	7.93	—
P-2		AO 168	4.79	耐水解性高,热稳定性中,抗氧化效率低
P-3		AO P-EPQ	5.98	耐水解性差,热稳定性较高,抗氧化效率高,耐黄变性高
P-4		AO P24	10.24	耐水解性差,热稳定性低,抗氧化效率中
P-5		PEP36	9.79	耐水解性较高,热稳定性较高,抗氧化效率较高
P-6		AO 9228	7.26	耐水解性高,热稳定性高,抗氧化效率高,耐黄变性适中

当前大分子和天然抗氧化剂研究比较热门^[17-20],但具有应用前景的成果仍不多见,传统的抗氧化体系仍是市场主导。尽管亚磷酸酯类抗氧化剂是常用的辅助抗氧化剂,但市场上应用的品种并不多,仍需开发出新结构的抗氧化剂以适应塑料加工和应用条件的多样性。本研究在市场常见抗氧化剂结构基础上,设计合成了一个新结构的有机亚膦酸酯化合物——二苯基亚膦酸-2,4-二叔丁基苯酚酯(DPBP),合成路线如图1所示,作为潜在辅助抗氧化剂,分别测试了其热稳定性、抗水解性,并将其与主抗氧化剂四(3,5-二叔丁基-4-羟基)苯丙酸季戊四醇酯(抗氧化剂1010)复配成抗氧化体系后应用于聚烯烃,通过双螺杆5次挤出聚丙烯的熔融指数(MFI)和黄变指数(YI)以及1次挤出样品的老化(LTHA)脆化时间对抗氧化效率进行评价,所有测试与评价结果均与商品化产品168进行对比。

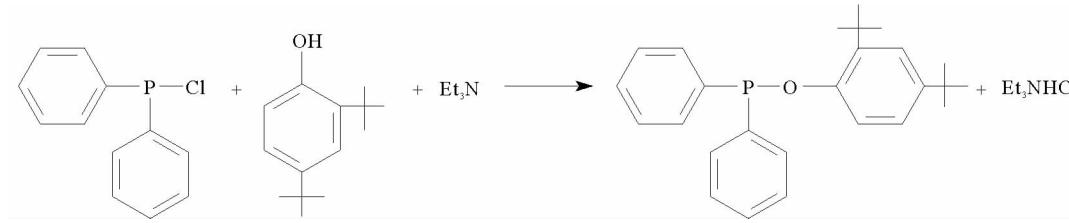


图1 DPBP 合成路线

Fig. 1 Synthesis of DPBP

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

二苯基氯化膦(GC含量99.2%)、商品化产品抗氧化剂168、抗氧化剂1010、硬酯酸锌由青岛富斯林化工科技有限公司提供;化学纯2,4-二叔丁基苯酚、三乙胺、甲苯、异丙醇以及色谱纯异丙醇、乙腈、甲醇购于青岛正业化学试剂有限公司。所有试剂均未经处理直接使用。

红外光谱由Nicolet 380红外光谱仪测试(KBr压片,扫描范围400~4 000 cm⁻¹);¹H NMR、¹³C NMR和³¹P NMR由Aglient 400-MR核磁共振仪测试(CDCl₃溶剂,TMS(tetramethylsilane)和85%磷酸作内标);质谱由Agilent LC-MS 1100测试;熔点由X4型显微熔点测试仪测得,温度计经校正后使用。

1.2 DPBP的合成

在三口圆底烧瓶中加入2,4-叔丁基苯酚(0.11 mol)、三乙胺(0.015 mol)、溶剂甲苯(14 mL),混合后降温到-5℃,滴加二苯基氯化膦的甲苯溶液(0.01 mol,4.0 mL),滴加过程控温-5~0℃。加完后缓慢升温到70℃左右,保温反应3 h。反应结束后,冷却,过滤除去三乙胺盐酸盐,滤液减压蒸除溶剂和过量三乙胺,所得粗品用乙腈重结晶,纯品收率68.6%。熔点:88~89℃。

纯度≥98%,IR(KBr)(ν ,cm⁻¹):911(P_{III}-C),1 205,1 158,1 124,1 031,817,770(P_{III}-O-C);¹H NMR spectrum(400 MHz,CDCl₃) δ :1.28(d,J=1.2 Hz,9H),1.31(d,J=3.6 Hz,9H),7.00(m,1H),7.11(m,1H),7.32(m,1H),7.37(m,6H),7.60(m,4H);¹³C NMR spectrum(100 MHz,CDCl₃) δ :30.1,31.7,34.5,35.0,117.3,117.1,123.9(d,J=25.5 Hz),128.6(d,J=7.2 Hz),129.8,131.1(d,J=23.4 Hz),138.8(d,J=2.8 Hz),141.1(d,J=17.5 Hz),144.5,154.0(d,J=9.5 Hz);³¹P NMR(162 MHz,CDCl₃) δ :107.66;MS(ESI,m/z):392(M+H)⁺;391 M. Anal. Calcd for C₂₆H₃₁OP。

1.3 双螺杆挤出条件

将主抗氧化剂、辅助抗氧化剂、硬酯酸锌和聚烯烃混合后,经HT-35型双螺杆挤出机(南京橡塑机械制造厂)挤出后造粒,双螺杆各区温度依次为:160、180、190、190、200、200、195、195、190和190℃,螺杆转速为100 r/min,所有挤出均在空气环境下,相应的物料配比见表2。

1.4 加工稳定性研究

用 XNR-400AM 熔融指数测试仪按 ASTM D238 标准方法测试连续 5 次挤出的聚丙烯颗粒的熔融指数(MFI), 即平均每 10 min 通过口模的 PP 的质量 $MFI = m_g / 10 \text{ min}$ 其中 m_g 是十分钟挤出的 PP 的量。测试条件为 2.16 KG, 230 °C; 连续 5 次挤出聚丙烯的黄变指数(YI)按标准 GB/T 2409—1980 塑料黄色指数试验方法测得。

1.5 热稳定性测试

热重分析由 Mettler Toledo TGA/DSC1 分析仪完成, 测试条件: 样品量 5~10 mg, N₂ 气氛(80 mL/min), 升温速率 10 °C/min, 升温范围 50~400 °C。

1.6 水解测试

抗氧化剂的水解速率按文献[16]所述方法测试, 样品于 60 °C 温度和 75% 湿度条件下水解后, 用色谱纯乙腈溶解, 制成 5 mg/L 的试液, 由岛津 LC-20A 型液相色谱仪测试水解率, 液相条件: C18 柱, 紫外光检测器, 检测波长 245 nm, 流动相为乙腈, 流速 0.5 mL/min, 进样量 10 μL。抗氧化剂的水解率按下式计算得到:

$$H = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%.$$

其中, A_0 和 A_t 分别为样品水解前和水解后每小时的峰面积。

1.7 老化实验

将一次挤出的料粒制成 40 mm×50 mm×3 mm 样片, 在 140 °C 下由 BG502 型换气热老化箱(苏州本高分析仪器有限公司)完成长时热老化(LTHA)实验。

2 结果与讨论

2.1 物理化学性能

在 60 °C、湿度 75% 的条件下测试了 P-1 的水解率与时间的关系(如图 2)。由图 2 中的水解曲线可以看出 P-1 具有良好的耐水解性, 在前 30 h 基本不水解, 30~35 h 时间段为水解起始阶段, 在测试条件下缓慢水解, 35 h 后水解速度不断增加, 在 35~40 h 内迅速水解完全。P-1 的耐水解性明显优于文献报道的 P-3(20 h 水解完全), 但比 P-2 和 P-6(50 h 不水解)差。

抗氧化剂的耐水解性在高分子材料加工过程中的耐黄变性有重要作用。根据亚磷酸酯抗氧化作用机理, 如果耐水解性太差, 在加工过程中会因水解而降低含量, 相应地降低材料储运、应用、再加工或回收的抗氧化性; 如果耐水解性太强, 不利于材料加工过程的耐黄变性。因此从水解性方面分析 P-1 是一种水解性适中的辅助抗氧化剂。

进一步测试了 P-1 的热稳定性, 由图 3 中 P-1 的 TGA 曲线和表 3 中部分热分解数据可以看出, P-1 的热稳定性较差, 1%、5% 分解温度均低于 P-2, 但 5% 分解温度达到 248 °C(表 3), 仍适用于普通聚烯烃的加工。

表 2 试样组成

Tab. 2 Composition and proportion of different formulations

样品	添加量/g			
	AO-1	ZnSt ₂	P-1	P-2
PP	—	—	—	—
P1-1	10	5	10.0	—
P1-2	10	5	5.0	—
P1-3	10	5	2.5	—
P2	10	5	—	10

注: 表中 P1-1 代表添加 P-1 的添加量为 PP 质量(5 kg)的 0.2%; P1-2 代表添加 P-1 的添加量为 PP 质量的 0.1%; P1-3 代表添加 P-1 的添加量为 PP 质量的 0.05%; P2 代表添加 P-2 的添加量为 PP 质量的 0.2%

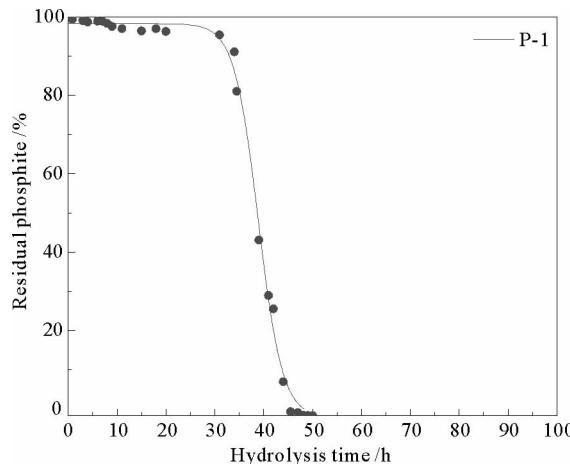


图 2 DPBP 的水解曲线

Fig. 2 The hydrolysis curve of DPBP

条件。

2.2 抗氧化性能

为了测试 P-1 的抗氧化效率, 分别以 P-1 和 P-2 为辅助抗氧化剂、1010 为主抗氧化剂组成抗氧化剂体系, 用于聚丙烯中, 测试了双螺杆连续 5 次挤出聚丙烯的 MFI 和 YI 以及 1 次挤出 LTHA 脆化时间。不同添加比例两种体系 PP 的连续 5 次挤出 MFI、YI 及 1 次挤出 LTHA 结果分别见图 4~6。由图可见, 不同添加量的 P-1 均表现出一定的抗氧化性, 随着用量的增加抗氧化性相应增加, 值得注意的是 P-1 的抗氧化效率明显优于 P-2。图 4 中的 MFI 对比表明, 当 P-1 用量分别为 0.05% 和 0.1% 时抗氧化效果不如添加 0.2% 的 P-2, 但当 P-1 用量与 P-2 相同时, 则表现出比 P-2 更优秀的加工稳定性。图 5 中 YI 对比和图 6 中 LTHA 对比可以看出, P-1 使用 0.05% 的低添加量时, 其耐黄变性能和热老化脆化时间仍优于用量为 0.2% 的 P-2, 表明 P-1 具有更优异的抗氧化效率。

2.3 水解及抗氧化机理

大量文献对亚磷酸酯抗氧化剂的水解及抗氧化机理作了充分研究^[21~24], 在此基础上结合 P-1 的结构特点, 推出其可能的水解机理如图 7 所示。首先 P-1 与一分子水反应(6a 式)生成 Ph₂POH 和 DTBP, Ph₂POH 异构化成 Ph₂P(O)H(式 7), Ph₂P(O)H 易于与氧作用生成相应的氧化物 Ph₂P(O)OH(式 8), Ph₂P(O)OH 为有机酸能释放出质子(式 9), 对 P-1 的水解起催化作用(6b 式)加速水解速度。在水解前期 P-1 与水作用较慢, 随着 Ph₂P(O)OH 的生成和质子释放, 催化加速作用逐渐起主导作用, 故水解速度迅速增大, 从而可以解释图 2 水解曲线中 P-1 在 1~30 h 几乎不水解, 30~35 h 较慢水解以及 35~40 h 迅速水解完全的现象。

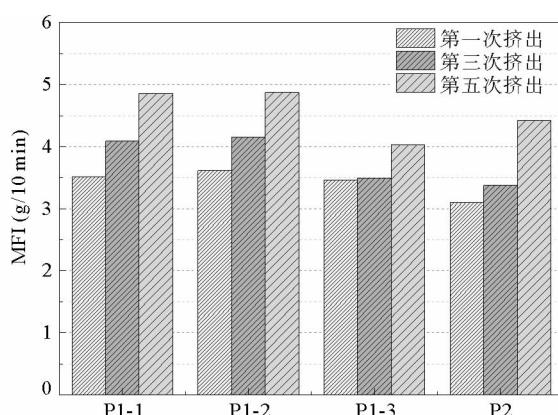


图 4 添加抗氧化剂 PP 多次挤出 MFI 对比

Fig. 4 MFI versus extrusion passes
of antioxidants modified PP

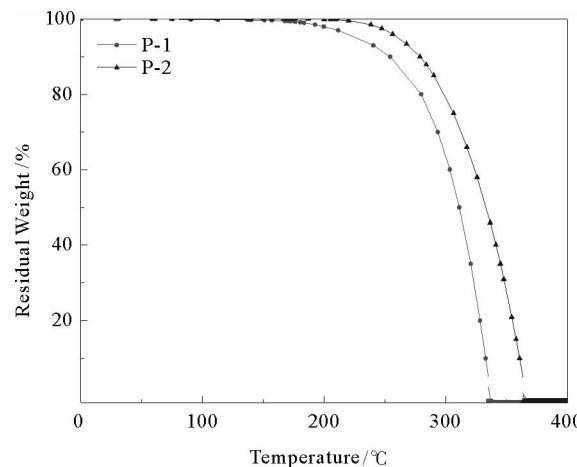


图 3 P-1 和 P-2 的 TGA 曲线

Fig. 3 The TGA curves of P-1 and P-2

表 3 P-1 和 P-2 的部分热分解数据

Tab. 3 Selected decomposition temperature of P-1 and P-2

化合物	分解温度 / ℃	
	T _{1%}	T _{5%}
P-1	193	248
P-2	232	261

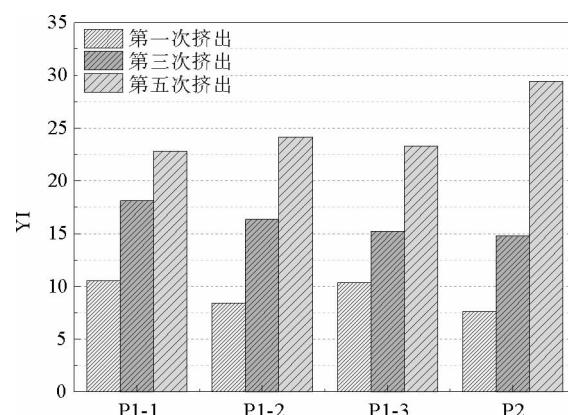


图 5 添加抗氧化剂 PP 多次挤出 YI 对比

Fig. 5 YI versus extrusion passes
of antioxidants modified PP

P-1与P-2的磷含量分别为7.93%和4.79%，由于亚磷酸酯的抗氧化主要是通过图7中式(1)~(5)所列的5种途径发挥作用，其中(1)、(2)、(4)途径的作用效率与抗氧化剂的磷含量有关，P-1的磷含量远高于P-2，可能是其抗氧化效率高的原因之一；途径(3)中亚磷酸酯经水解生成的DPBP起到主抗氧化剂作用增加抗氧效率，P-2耐水解性强，而P-1耐水解性较低、相对易水解，故尽管P-2中2,4-二叔丁基苯氧基含量远高于P-1，但其通过(3)发挥抗氧作用不如P-1，这也可能是P-1的耐黄变性能更优的原因之一。

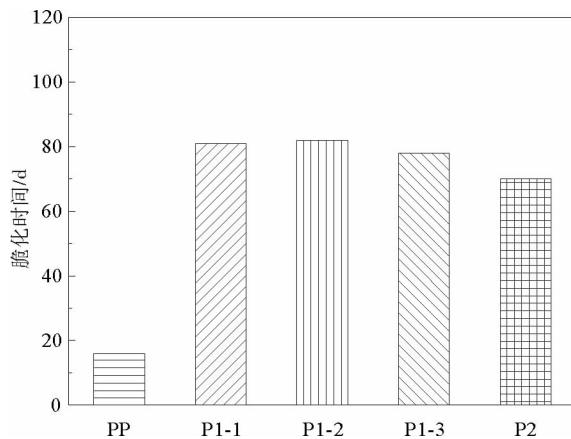


图6 添加抗氧化剂的PP试样(3 mm)老化脆化时间对比

Fig. 6 Embrittlement time for 3 mm compression moulded plaques of pure PP and antioxidants modified PP

3 结论

合成了一种新结构的亚磷酸酯抗氧化剂P-1，测试了其热稳定性和耐水解性，并与商品化产品P-2作了比较。分别以P-1和P-2为辅助抗氧化剂、1010为主抗氧化剂组成抗氧化剂体系，通过双螺杆5次挤出聚丙烯的MFI和YI以及1次挤出样品的LTHA实验评价了两种抗氧化体系的抗氧化效率。结果表明：当P-1用量为0.2%时其对PP的加工稳定性作用优于同样用量的P-2；P-1用量仅为0.05%时，其改性PP的耐黄变能力和耐老化能力均高于用量为0.2%改性的PP，说明P-1具有更高的抗氧化效率。机理分析表明，P-1的高磷含量和水解特性是其具有高抗氧化效率的主要原因。

参考文献：

- [1] RITA P, PAUL D. Antioxidants for industrial applications[J]. CHIMIA International Journal for Chemistry, 1994, 48(9): 417-419.
- [2] HABICHER W D, BAUER I, POSPISIL J. Organic phosphites as polymer stabilizers[J]. Macromolecular Symposia, 2005, 225(1): 147-164.
- [3] ZWEIFEL H, MAIER R, SCHILLER M. Plastics additives handbook[M]. 6th ed. New York: Hanser Publishers, 2009.
- [4] 姜兴亮. 聚丙烯老化及抗氧剂的应用和发展[J]. 化学工程与装备, 2016(4): 207-210.
- [5] JIANG Xingliang. Application and development of anti-aging and antioxidants for polypropylene[J]. Chemical Engineering & Equipment, 2016(4): 207-210.
- [6] 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(2): 43-50.
- [7] LU Yuan, ZHAN Liying, GONG Qinghai, et al. Classification, mechanism and research development of antioxidants[J]. Plastic Additives, 2016(2): 43-50.
- [8] GUO Zhenyu, NING Peisen, WANG Yumin, et al. Research progress and development trend of antioxidants[J]. Journal of Plastic Additives, 2013(3): 1-10.
- [9] GUO Zhenyu, NING Peisen, WANG Yumin, et al. Research progress and development trend of antioxidants[J]. Journal of Plastic Additives, 2013(3): 1-10.

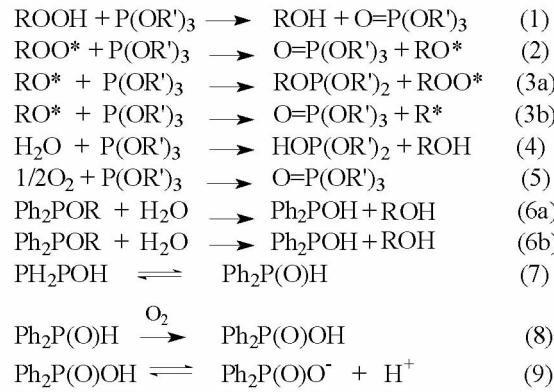


图7 抗氧化剂作用及水解机理

Fig. 7 Proposed action and hydrolysis mechanism of P-1

- [7]SCOTT G. Mechanism of polymer stabilization[J]. Pure and Applied Chemistry,1972,30(1/2):267-290.
- [8]BAUER I, HABICHER W D, RAUTENBERG C, et al. Antioxidant interaction between organic phosphites and hindered amine light stabilisers during processing and thermoxidation of polypropylene[J]. Polymer Degradation and Stability,1995,48(3):427-440.
- [9]SCHWETLICK K. Mechanisms of antioxidant action of organic phosphorus compounds[J]. Pure and Applied Chemistry, 1983,55(10):1629-1636.
- [10]SCHWETLICK K, KONIG T, RÜGER C, et al. Chain-breaking antioxidant activity of phosphite esters[J]. Polymer Degradation and Stability,1986,15(2):97-108.
- [11]MITTERHOFER F. Processing stability of polyolefins[J]. Polymer Engineering and Science,1980,20(10):692-695.
- [12]KRISTON I, ORBÁN-MESTERÁ, NAGY G, et al. Melt stabilisation of Phillips type polyethylene, Part I: The role of phenolic and phosphorous antioxidants[J]. Polymer Degradation and Stability,2009,94(4):719-729.
- [13]雷祖碧, 谭卓华, 王庆, 等. 亚磷酸酯抗氧剂 PEPQ 及 168 对 LDPE 加工性能和热稳定性的影响[J]. 塑料助剂, 2014(3): 50-53.
LEI Zubi, TAN Zhuohua, WANG Qing, et al. Effect of phosphite ester antioxidant PEPQ and antioxidant 168 on the processability and thermal stability of LDPE[J]. Journal of Plastic Additives, 2014(3): 50-53.
- [14]COSTANZI S, FARRIS R, GIRELLI D. New high performance phosphites[J]. Polymer Degradation and Stability,2001,73(3):425-430.
- [15]ORTUOSTER N, ALLEN N S, PAPANASTASIOU M, et al. Hydrolytic stability and hydrolysis reaction mechanism of bis (2,4-di-tert-butyl) pentaerythritoldiphosphite (Alkanox P-24)[J]. Polymer Degradation and Stability,2006,91(1): 195-211.
- [16]KRISTON I, PÉNZES G, SZIJJÁRTÓ G, et al. Study of the high temperature reactions of a hindered aryl phosphite (Hos-tanox PAR 24) used as a processing stabiliser in polyolefins[J]. Polymer Degradation and Stability,2010,95(9): 1883-1893.
- [17]XUE B, OGATA K, TOYOTA A. Synthesis of polymeric antioxidants based on ring-opening metathesis polymerization (ROMP) and their antioxidant ability for preventing polypropylene (PP) from thermal oxidation degradation[J]. Polymer Degradation and Stability,2008,93(2):347-352.
- [18]AMBROGI V, CERRUTI P, CARFAGNA C, et al. Natural antioxidants for polypropylene stabilization[J]. Polymer Degradation and Stability,2011,96(12):2152-2158.
- [19]OSORIO E, PEREZ E G, ARECHE C, et al. Why is quercetin a better antioxidant than taxifolin? Theoretical study of mechanisms involving activated forms[J]. Journal of Molecular Modeling,2013,19(5):2165-2172.
- [20]MARCOS B, SÁRRAGA C, CASTELLARI M, et al. Development of biodegradable films with antioxidant properties based on polyesters containing α -tocopherol and olive leaf extract for food packaging applications[J]. Food Packaging Shelf Life, 2014,1(2):140-150.
- [21]SCHWETLICK K, PIONTECK J, WINKLER A, et al. Organophosphorus antioxidants; Part X. Mechanism of antioxidant action of aryl phosphites and phosphonites at higher temperatures[J]. Polymer Degradation and Stability,1991,31(2):219-228.
- [22]WALLING C, RABINOWITZ R. The reaction of trialkylphosphites with thiyl and alkoxyradicals[J]. Journal of the American Chemical Society,1959,81(5):1243-1249.
- [23]NERI C, COSTANZI R, RIVA R M, et al. Mechanism of action of phosphites in polyolefin stabilization[J]. Polymer Degradation and Stability,1995,49(1):65-69.
- [24]SCHWETLICK K, HABICHER W D. Organophosphorus antioxidants action mechanisms and new trends[J]. Angewandte Makromolekulare Chemie,2003,232(1):239-246.

(责任编辑:吕海亮)