

# 高分子材料抗氧剂的抗氧机理及发展趋势分析

杨 婷 张海宽 魏立梁 辛晓文 付连欣

甘肃省化工研究院有限责任公司(兰州精细化工有限责任公司) 甘肃兰州 730020

**摘要:** 为了促进化学工业的发展,参与新材料研发和创新的技术人员开始进行高分子材料的研究和运用。高分子材料在人们的日常生活中能够得到较为广泛的使用,让民众的生活质量大幅度提升。本文通过文献研究和行动研究法的运用,全面分析和研究高分子材料的抗氧机理,并对高分子材料抗氧剂的主要类型展开全面论述,以期能够更客观地分析抗氧剂的未来发展趋势,让高分子材料抗氧剂进一步便利人们的日常生活。

**关键词:** 高分子材料抗氧剂; 抗氧机理; 发展趋势

## Analysis of antioxidant mechanism and development trend of macromolecular antioxidant

Ting Yang, Haikuan Zhang, Liliang Wei, Xiaowen Xin, Lianxin Fu

Gansu chemical industry research institute co., ltd(Lanzhou Fine Chemical Industry Co., Ltd.) Lanzhou City, Gansu Province 730020

**Abstract:** To promote the development of the chemical industry, technicians involved in the development and innovation of new materials began to conduct research and application of polymer materials. Polymer materials can be widely used in people's daily life so that the quality of people's life is greatly improved. In this paper, through the application of literature research and action research method, the antioxidant mechanism of polymer materials is comprehensively analyzed and studied, and the main types of polymer materials antioxidants are comprehensively discussed. It can more objectively analyze the future development trend of antioxidants so that the polymer material antioxidants further facilitate people's daily life.

**Keywords:** Polymer material antioxidant; Antioxidant mechanism; Trend of development

### 引言:

高分子材料的具体应用环境往往较为复杂。大多数技术人员都会在生产环节使用高分子材料,但这样一来,高分子材料就很可能在与其它机械的融合碰撞过程中出现性能损害现象。久而久之,高分子材料本身的物理性能就会发生较为明显的变化,譬如外观颜色改变,使用寿命不断缩短等。正因如此,技术研究人员才意识到了高分子材料抗氧剂研究的重大意义。只有使用合理的抗氧方式,才能够让高分子材料的使用寿命得到更进一步的保障,才不会让高分子材料在正常使用过程中,出现物理性质变化的现象,因此从上述几个方面来看,高分子材料抗氧剂的研发和使用是很有必要的。

### 一、高分子材料抗氧剂的主要类型及作用机理分析

#### 1.1 链终止剂的分析和概述

链终止剂是一种较为常见的高分子材料抗氧剂,它本身的化学性能较为活泼,因此内部的羟基基团反应型较为活跃,在使用过程中能与空气发生较为明显的氧化作用,最终使得原有的羟基基团逐步转变成过氧自由基。相比较传统的反应方式而言,链终止剂内部的氧氢键化学性质十分活泼,因此其在反应过程中出现断裂现象的概率会大大提升。相比较其他类型的抗氧剂而言,链终止剂在使用过程中能够轻而易举地析出氢质子,进而使得高分子材料内部的抗氧化性能大幅度提升。而氢质子的提供能够让氧自由基分子内的氢键完成对共轭键,最终使得新形成的自由基更为稳定。

除此之外,链终止剂内部还有一种酚类抗氧化剂。酚类抗氧剂通常指受阻酚类抗氧剂,其酚羟基邻位上被

项目编号: 20YF3GA002

项目类别: 重点研发计划-工业类

其他位阻较大的基团如叔丁基等取代。抗氧机理为：受阻酚失去的一个质子与一个活泼自由基结合终止其链反应，本身形成酚氧自由基；由于位阻的影响，形成的自由基相对稳定，不易引发进一步的氧化反应。同时，受阻酚类抗氧剂在给出氢原子后形成酚氧自由基，由于酚氧自由基与苯环处于共轭体系，自由基电子云密度进一步降低，使酚氧自由基活性再次弱化。受阻酚类抗氧剂主要用于塑料薄膜、塑料瓶、塑料盒和塑料袋等，涉及的高分子材料有聚乙烯（HDPE、LDPE、LLDPE）、PP、PS、PVC、PVDF、PET等。受阻酚抗氧剂按照其分子中酚的个数分为单酚型、双酚型、多酚型。一侧为烷基取代基的受阻酚类抗氧剂的抗氧机理<sup>[14]</sup>如图1所示。受阻酚邻位取代基如果存在 $\alpha$ -C-H，在酚氧基形成后，酚羟基邻位的C-H键能较弱，将失去一个质子转移到酚氧基，进而可增强抗氧效果。在塑料中应用此类抗氧剂，其抗氧机理与氧存在与否有关，可分为氧化和非氧化降解，此抗氧剂对过氧自由基和烷基自由基都有很好的结合能力<sup>[15]</sup>。

高分子氧化剂330一种典型的大分子量受阻酚抗氧剂，学名为1, 3, 5-三甲基-2, 4, 6-三(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基)苯，分子式 $C_{54}H_{78}O_3$ ，相对分子质量775.2。其常温常压下为无味无嗅的白色晶体，熔点为244 ~ 248℃，挥发性很低，毒性低。不溶于水。抗氧剂330在高温下加工性稳定，耐热性好，不变色，具有优异的抗氧化性、介电性能及树脂相容性。应用领域包括聚烯烃和等热塑性聚酯聚酰胺苯乙烯类树脂及聚氨酯天然橡胶等弹性体材料特别适用于高温加工的聚烯烃管材注塑制品电线电缆等制品的加工领域。此外由于它无毒不污染可保持塑料的良好色泽故可用于与食品接触的包装材料。

抗氧剂330的制备经历了漫长的发展历程，国外开发较早，国内开发较晚。国内抗氧剂330的开发和利用从反应机理出发，将抗氧剂330的合成分为苜醇法，苜醚法及苜卤法。

苜醇法：20世纪60年代，ALBERT L等以二氯甲烷为溶剂，在硫酸催化剂的存在下，使2, 6-二叔丁基4-羟基苜醇（简称为苜醇）和均三甲苯发生反应，脱去3分子水，一步生成抗氧剂330。该方法其原料不易得，且目标产物收率低，熔点低，因此无产业化意义。苜醚法：苜醚与均三甲苯一步法合成抗氧剂330，优点是反应工艺较易控制，目标产物收率高，主要的不足是工业废酸多，产品提纯工艺复杂，但随着新型催化剂的开发，苜醚法的优势会愈发明显。苜卤法：其核心是以固体酸为催化剂，以卤代苜醇为原料，通过F-C烷基化反应制备

抗氧剂330。无论是以苜醇、苜醚还是苜卤为原料合成抗氧剂330，其反应机理是完全一致的，即在酸催化剂的存在下，苜醇、苜醚或苜卤与均三甲苯发生Friedel-Crafts（F-C）烷基化反应。

高分子量抗氧剂330具有无味、低毒、兼容性好、挥发性低、抗氧效果好等特点，在塑料和橡胶中应用广泛。但该产品目前仍需进口，国内尚未完成工业化生产。瑞士Sandoz公司开发了一种含磷抗氧剂，相对分子质量高达1034；英国ICI公司推出的高分子量抗氧剂Topanol 205具有较高氧化稳定性、无污染、无着色、热稳定性好等特点，可用于食品包装材料；美国Albemarle公司用二苜胺类与2, 6-叔丁基苜酚衍生物在酸性催化剂催化下生成的抗氧剂不含低分子量副产物，其方法为：首先合成双环戊二烯和对苜酚的低聚物，再与异丁烯在催化剂催化下进行烷基化，得到聚合型受阻酚抗氧剂。此类抗氧剂无毒，主要用于橡胶、聚酰胺、聚氨酯等制备卫生要求比较高的产品。

## 1.2 金属离子钝化剂的分析和概述

金属离子钝化剂也是一种较为常见的高分子抗氧剂，它在使用过程中需要依靠诸如水滑石纳米复合材料或是聚丙烯来进行辅助催化，在辅助催化功效发挥的过程中，材料的老化速率会极具加快。这一反应原理并不复杂，金属离子在过氧化物分解的过程中会起到一定的促进作用，这能够起到加速老化的效果，这是研究人员需要重视的问题。如若在这类抗氧化剂使用过程中，过渡金属和催化成分在短时间内产生了极具明显的反应，那么金属离子的钝化氧化现象就会变得更为明显，在这种情况下，金属材料的使用性能不会在短时间内发生较大的变化，其所能够达到的抗氧化效果也会较为理想。在金属离子的作用下，容易发生氧化反应的元素，其活性会受到进一步的控制，在这种情况下氧化物和金属离子的充分融合，能够让氧化元素逐步消减。这能够更进一步的降低氧化反应的速率，使得高分子材料在使用过程中呈现出较为稳定的性能。实际上在不发生意外的情况下，金属离子都会由于其配位所出现的反应机制而变得更为稳定，其内部的化合价通常不会出现太大的变化。但如果配位反应机制受到了外部条件的影响，那么化合价出现变化的概率就会明显提升，在这种情况下，金属离子钝化技术无法显现出良好的抗氧化效果的。

## 二、抗氧化剂未来的发展趋向分析

### 2.1 抗氧化剂的功能将会变得更加多元化

目前高分子材料的运用已经渗透到了各行业领域当中去，因此各行业的研究人员在不断地开发高分子材料的多元化使用效能，让高分子材料的多功能属性得到了

更进一步的凸显。为了使得各类高分子材料的使用寿命得到进一步的延长,使用物理性能尽可能地得到稳固,抗氧化剂的研发和使用频率需要跟上高分子材料的发展趋向。因此抗氧化剂功能的多元化构建,也会成为其未来研究的发展方向。现阶段参与抗氧化剂研究的技术人员已开始尝试,在同一个抗氧化剂分子的内部自由基团构建过程中,尽可能地复制不同基团的自由基进入到分子内部,而让分子集合不同自由基的优势,让分子的抗氧化性能得到更进一步的提升,这能够使得抗氧化剂多元化功能的研发早日达到更为理想的状态。在具体的抗氧化剂多元化功能研发过程中,大多数技术人员都遵循了主抗氧化剂和负抗氧化剂协同运作的理念。具体说来,就是在抗氧化剂使用的过程中,争取让抗氧化剂内部的每一个抗氧化分子,都含有主抗氧化剂和副抗氧化剂。不论是主抗氧化剂还是负抗氧化剂,都需要在抗氧化过程中发挥其各自的作用,使得每一个抗氧化分子能够呈现出多元化的抗氧化功效,这样一来,抗氧化剂的使用质量和效果就能达到更为理想的状态。在各类高分子材料的使用过程中,相应的抗氧化剂都能针对当前高分子材料的实际使用状况,发挥极佳的抗氧化性能。

## 2.2 进行反应型抗氧化剂的研发

反应型抗氧化剂的研发,是当前时代发展潮流趋向于研究人员集中关注的议题。在现阶段所使用的抗氧化剂中,大多存在着一个共同的问题,那就是新形成的机体内部耐热性能并不理想,其相容性也存在不断完善的空间,这会在一定程度上影响到抗氧化剂的使用效能。但特殊的反应型抗氧化剂,在具体使用的过程中,其本身所具有的抗氧化基团会通过镶嵌的方式稳定在分子链中,这能够进一步加固相应抗氧化剂的矿物氧化性能,但高分子材料本身具备抗氧化机理。而实际上,在反应型抗氧化剂使用的过程中,抗氧化剂能够和其他化学聚合物逐步相融,这对推动高分子材料抗氧化剂的发展,能够起到至关重要的作用,也能更进一步的提升反应型抗氧化剂的发展潜力。使得反应型抗氧化剂在抗氧化剂的使用过程中占据更高的比例。

## 2.3 抗氧化剂的安全化发展

目前我国所使用的抗氧化剂,大体可被分为如下几类。第1类是在构成成分安全性能无法得到更为全面保障,使用过程中会存在一定风险的抗氧化剂,这类抗氧化剂虽然在正常使用过程中能够取得较为良好的抗氧化效果,就很容易导致突发事件的出现。有些研究人员尝试在质量检测环节提升对该类抗氧化剂安全性能的控制,但效果并不理想。这是因为对该类抗氧化剂安全性能的检测,需要耗费大量的人力资源和物理资源,相应的检

测成本迟迟无法得到合理化的控制,因此想要对这类抗氧化剂的安全性能进行全面的约束是很困难的。第2类较常见的抗氧化剂由于其构成成分提取自自然界,因此相比较第1类抗氧化剂而言,其安全性能要明显更好一些,更易于为人民群众所接受,但相应的自然物提取存在一定难度,因此相应抗氧化剂的制备效率不如第1类抗氧化剂。如何提高这类氧化剂的产能是当前研究人员重视的问题。而第3类抗氧化剂主要提取自人民群众日常使用的食品之中,因此它本身具有较为明显的可食用性与优势,相比较第1类或第2类抗氧化剂而言,这一类的抗氧化剂安全性能要高很多。因此,这类抗氧化剂将会成为我国抗氧化剂发展和研究的重点方向。实际上相比较使用安全性能较低的抗氧化剂而言,大部分行业在发展建设过程中,都更倾向于使用安全性能更高的抗氧化剂。但需要注意的是,安全性能更高的抗氧化剂,在制备和生产过程中并不是绝无缺陷的。大部分提取自植物或人类食品中的抗氧化剂,都不具备较为良好的稳固性能。因此制备人员需要对天然类的抗氧化剂制作温度进行必要的把控,并对可能影响到抗氧化剂制作效果的外部环境和条件进行深入的分析研究。只有为相应抗氧化剂的制作提供更为良好的外部环境,才能够使得相应抗氧化剂的制备更贴合时代的发展需求,更贴合各行业生产和建设过程中的使用需求。

## 三、结束语

总而言之,高分子材料抗氧化剂的使用是很有必要的,这能够让高分子材料在各行业的渗透和运用得到更为全面的推进,让高分子材料在人民群众的日常生活和生产中发挥更为明显的作用,提升人们的生活和生产质量。

## 参考文献:

- [1]冯建湘,吴任钊,何雨霖,石璞.新型抗氧化剂研究进展[J].包装学报,2021,(03):71-82.
- [2]郑秋闯,范晶晶,王林同,郭焕美,宋明君.潍坊学院.应用于高分子材料的绿色抗氧化剂的开发应用[Z].项目立项编号:2017GX005.鉴定单位.鉴定日期:2020-06-16
- [3]张雪松.高性能抗氧化剂的抗氧化机理及在橡胶中的性能评价研究[D].导师:吴卫东;周钟懿.北京化工大学,2019.
- [4]周文强.有机铜盐抗氧化剂对尼龙6抗老化性能影响的研究[D].导师:周海骏.江苏科技大学,2018.
- [5]任洪新.抗氧化剂330研究进展[J].中外能源,2021,(09):65-71.
- [6]田江波.抗氧化剂330的合成进展[C]//中国工程塑料工业协会.2005塑料助剂生产与应用技术信息交流会论文集.南京,2005:34-36.