

酚类抗氧化剂的结构特征与发展方向

王立娟 王鉴 王焱鹏 谢文杰

(大庆石油学院化学化工学院,大庆,163318)

李桂杰

(大庆输油分公司,大庆,163318)

摘要

简要介绍了受阻酚类抗氧化剂的抗氧化机理、结构特点与抗氧化能力之间的关系,以及该类抗氧化剂最近的发展方向。

关键词:受阻酚 抗氧化剂 抗氧化机理 发展方向

过去几十年聚合物材料得到了迅猛发展。由于其质量轻、强度高,易于熔融加工,已逐渐代替传统材料如木材、金属广泛应用于生产、生活的各个领域^[1]。但遗憾的是,大多数聚合物材料在光照或极度高温下加工、使用时会发生降解,从而影响聚合物的加工稳定性和长期热稳定性,进而使其物理性能和外观受损^[2]。为了防止聚合物材料的氧化降解,最有效的方法是向聚合物材料中添加抗氧化剂。受阻酚类抗氧化剂作为主抗氧化剂是防止聚合物氧化降解最重要的一类商用抗氧化剂。

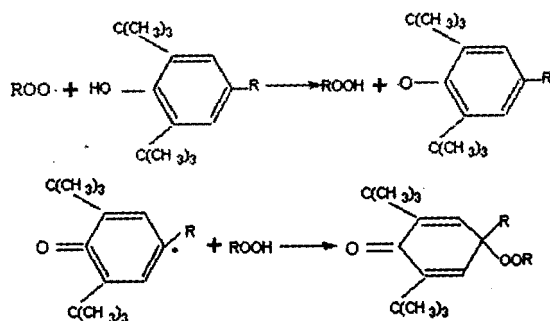
1 受阻酚类抗氧化剂作用机理

经过多年的研究发现,聚合物的自动氧化过程是一系列自由基反应过程。聚合物材料在高温加工或使用中,不可避免地从生产加工中带入催化剂的残渣和官能团,诱导导致高活性自由基产生,在氧气环境下,迅速氧化成高活性的过氧自由基($\text{ROO}\cdot$)。 $\text{ROO}\cdot$ 和 $\text{R}-\text{H}$ 反应又生成新的碳链自由基($\text{R}\cdot$),这样将构成一个循环,使得新的自由基不断产生。氢过氧化物对热和光是敏感的,会发生氧化降解,生成的 $\text{RO}\cdot$ 和 $\text{HO}\cdot$ 继续参加自由基链反应,加速了降解反应。

受阻酚类抗氧化剂是一类在苯环上 $-\text{OH}$ 一侧或两侧有取代基的化合物。由于 $-\text{OH}$ 受到空间障碍, H 原子容易从分子上脱落下来,与过氧自由基($\text{ROO}\cdot$)、烷氧自由基($\text{RO}\cdot$)、羟自由基($\cdot\text{OH}$)等结合使之失去活性,从而使热氧老化的链反应终止,这种机理即为链终止供体机理^[3]。

由聚合物的老化过程我们可以看出,如果可以

有效地捕获烷基自由基,就可以终止该氧化过程。因此需要防止过氧自由基的生成,但生成过氧自由基的反应速度极快,所以在有氧气存在的条件下,自由基捕获剂就会失效。在受阻酚类抗氧化剂存在的情况下,一个过氧化自由基($\text{ROO}\cdot$)从聚合物(RH)夺取一个质子,打断这一系列自由基反应,这是自动氧化的控制步骤。当加入受阻酚抗氧化剂时,它比那些聚合物更易提供质子,即提供了一个更加有利的反应形成酚氧自由基,这使聚合物相对稳定不会进一步发生氧化。



除此之外,受阻酚还可以进行一些捕捉碳自由基的反应。例如,上式的2,4,6-自由基还可以生成二聚物,而这种二聚物又可与过氧化自由基反应使其失去活性,自身则变成稳定的醌分子^[3]。由于每个受阻酚可以捕捉几个自由基,故其抗老化的效果很好。

2 结构与抗氧化性能之间的关系

目前对酚类抗氧化剂的性能是以其每摩尔在分子聚合物中所捕获的氢过氧化物的摩尔数(n)和速

率常数 k_{inh} 来评价的。其结构与其抗氧化性能之间的关系很大。一般说来,受阻酚类抗氧化剂的活性依赖于取代基的数量和种类。

2.1 对位取代基的影响

对位取代基有两种功能,一是通过取代基的供电性增加酚类羟基上氧原子的电子云密度,另一个是通过其对位取代基的诱导效应来定位对位的自由电子。对位取代基的这些功能加速了羟基上氢原子和氧原子的分离,进而提高了与自由基反应的速率常数 k_{inh} ,降低了酚类自由基的亲电子置换基常数⁺,即增加了自由基捕捉数 n 。Scott 等人定性地报道了一些供电子基团例如甲基、叔丁基和甲氧基在酚的 2,4,6 位置发生取代,增加了抗氧化活性,而吸电子基团例如卤素、硝基或羟基则降低了酚的抗氧化活性。

Tetsuto 等人^[4]以邻位甲氧基酚为例,研究了对位取代基对抗氧化活性的影响。邻位甲氧基酚本身不具有任何抗氧化活性,但引入一个对位取代基如烷氧基或烷基,即增加了邻甲氧基酚的抗氧化活性。这是由于分子内束缚氢原子的程度主要取决于羟基上氧原子的电子云密度。供电子取代基给氧原子提供电子,当过氧自由基到达有多余电子的氧原子上时,它以亲电体的形式得到电子,导致了类似于碳负离子的过氧自由基夺取酚羟基上的氢原子作为质子,进而提高了酚类的抗氧化活性。

2.2 邻位取代基的影响

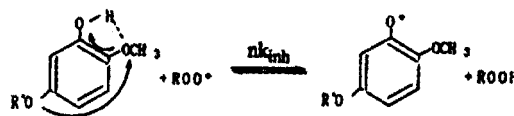
邻位取代基的空间位阻是影响抗氧化性能的一个重要因素。当邻位基团体积较大时,由于分子的配置使苯环与羟基不易处于同一平面上,妨碍了氧原子 p 轨道上的电子与苯环上的电子共轭,使取代酚分子丧失因共轭作用产生的稳定,结果使 -OH 上的 H 容易脱离。但当邻位基团体积过大时,会由于空间障碍抑制了羟基的自由旋转,使得自由基不易与 -OH 接近,从而不易起捕捉自由基作用,使酚类的抗氧化活性大大降低。

最近, Yasukazu Ohkatsu 等人^[5]对邻位取代基对抗氧化性能的影响有了一些新的发现,例如邻位 -C 上的氢原子转移可以使酚再生等,并以此为基础开发出几种高性能的酚类抗氧化剂。

2.3 间位取代基的影响

间位取代基的影响至今还没有人深入地研究。Ingraham 等人研究了近 30 种具有间位取代基的酚

类抗氧化剂,他们对间位取代基对抗氧化剂抗氧化活性的影响有了一些新的发现^[6]。研究结果表明,只具有间位取代基的酚类,没有任何抗氧化活性,但对具有邻位取代基酚类的抗氧化活性有一定的影响,例如邻甲氧基酚。邻甲氧基酚本身并没有抗氧化活性,但是额外引入间位取代基如烷氧基或氨基,该类酚具有很好的抗氧化活性。其作用机理^[6]如下图所示:



首先,电子通过邻对位的共振从烷氧基转移到甲氧基上。由于 RO 基团具有很强的供电性,甲氧基上的电子云密度大大增加,甲氧基上的电子云密度远远大于它所能容纳的电子数。多余的电子被甲氧基的邻位即酚羟基所束缚。这一电子转移的过程,导致了分子内氢氧键的断裂,使邻位甲氧基酚具有了抗氧化活性。因此,在有邻位甲氧基酚的协助下,烷氧基表现出类似于对位取代基的作用。他们把这一效应称之为间位取代基的“第二取代基效应”^[7]。

3 受阻酚类抗氧化剂发展的新方向

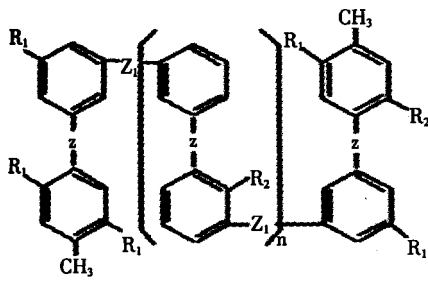
3.1 聚合型受阻酚类抗氧化剂的开发

抗氧化剂常应用于聚合物的高温加工与应用过程,这就要求抗氧化剂具有良好的热稳定性。由于高分子化合物具有挥发性低、耐抽提,尤其是耐较高的加工温度等优点,用增加抗氧化剂的分子量来提高其热稳定性的方法是最近抗氧化剂研究的一个新趋势。由于受阻酚具有无毒、不着色、与聚合物的耦合作用好的特点,它将代替受阻胺成为聚合型抗氧化剂研究的新热点。聚合性受阻酚类抗氧化剂的合成主要是通过单体均聚或共聚^[8]、大分子官能化反应^[9]、单体型稳定剂的氢甲基硅烷基化^[10]或应用自由基反应机理把受阻酚接枝到聚合物的链上,使聚合物具有抗氧化剂的功能,也可以通过增长的链与带有单官能团的分子端接来实现。

聚合型受阻酚类抗氧化剂的最佳相对分子质量通常在 1000—3000^[11]范围内,这个范围是对热稳定性、耐抽提性和效率进行了综合权衡得出的。最近的研究表明,用异氰酸酯化法可以合成适当分子量的聚合型抗氧化剂。

3.2 含有邻位 -H 原子取代基的酚类抗氧化剂的开

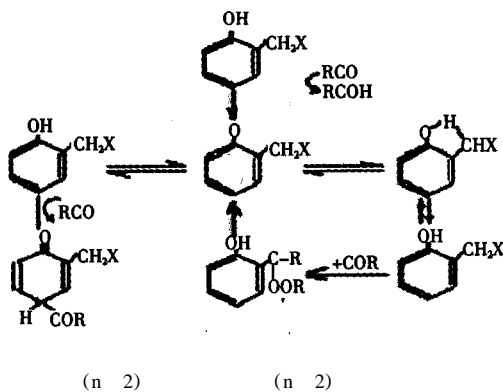
发



Z = Me₂C; Z₁ = S, C = C 链; R₁ = C₁₋₁₂; 烷基; R₂ = H, Me; n = 0

- 50

叔丁基取代基通常被认为是酚类抗氧化剂较优秀的邻对位取代基。但是,每个酚基至多可以捕获 2 个过氧自由基,所捕获的自由基数随着自由基捕获速率的增加而降低,因此,对于酚类自由基捕获数超过 2,自由基捕获速率更大被认为是不可能的。但同时具有高 n 值和 k_{inh} 值的新型酚类抗氧化剂已经在研究邻位取代基对抗氧活性的影响的基础上发展起来了。对取代基的影响,研究了一个邻位取代基具有氢原子的酚氧自由基的稳定性,氢原子转移到酚氧自由基以实现酚的再生。为了解释这种现象,日本大胜靖一等提出并验证了一种新的酚系抗氧化剂的抗氧机理^[12],即邻位取代基的碳上的氢原子有将自由基的电子转移的作用。因此,碳原子上如有吸电子基团将有助于 n 的提高而不会引起 k_{inh} 下降。下图^[13]用图解的方式说明了这一点。

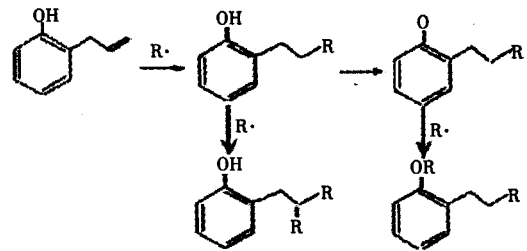


首先,酚捕捉过氧自由基形成酚氧自由基,如果酚氧自由基捕捉另一个过氧自由基,所捕获的过氧自由基数(n)将至多为 2(上图),如果酚氧自由基能够形成一个在邻位带有 -氢原子的五元环(下图),那么两个过氧自由基的耦合将被抑制,导致酚的抗氧活性增加^[14]。另外,稳定的酚氧自由基能够转移 -氢原子形成一个稳定的苄基自由基,苄基自由基

将捕获另一个过氧自由基形成一个新的酚,这个酚再次作为自由基捕捉剂参与反应^[15]。根据这一机理开发出了邻羟基肉桂酸酯类在酚基邻位具有烯丙酸酯基的化合物^[6]。实验结果表明, k_{inh} 及 n 均优于在羟基邻位具有两个位阻大的特丁基的抗氧化剂 BHT。

3.3 邻位烯丙基酚类抗氧化剂的开发

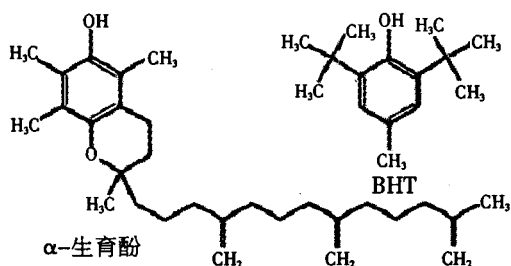
有机材料的实际降解过程中,烷基和过氧自由基都起到了很重要的作用。例如,塑料薄膜在其厚度范围内氧浓度呈梯度变化。表面氧浓度较高,自动氧化过程过氧自由基起主要作用。在内部氧浓度较低,降解过程中主要是烷基参与反应。但是,一般情况下,由于烷基自由基反应过快,所以不容易捕获,当它遇到氧气时又可以继续引发一个自动氧化链反应。因此,在许多应用领域中,急需开发出一种既能捕获过氧自由基又能捕获烷基自由基的酚类抗氧化剂。Yasukazu Ohkatsu 和他的同事在日本 Kogakuin 大学研究发现了一种他们称之为“邻位取代基效应”的新方法来捕获烷基自由基^[5]。他们以此为基础开发出了具有邻位烯丙基酚结构的抗氧化剂^[4],其捕获烷基自由基机理如下所示:



3.4 由天然抗氧化剂维生素 E 的结构特点来提高酚类抗氧化剂的性能

为了满足环保和人们身体健康的需要,近年来提倡使用天然抗氧化剂。但大多数天然抗氧化剂热稳定性差,并不适用于聚合物合成工业。到目前为止,维生素 E 是合成天然抗氧化剂应用于聚合物加工工业中最成功的例子。维生素 E 的主要成分是一生育酚,它的特点是具有受阻酚和能增加与聚合物相容性的结构,分子量大。大多数的合成酚类抗氧化剂如 Irganox1010、1076 和 3125 都是依靠 BHT 官能团起到抗氧作用,合成的受阻酚抗氧化剂通过把 BHT 单元加到其它结构上来增加分子量,降低挥发性和抽出性。一生育酚也是一种受阻酚类抗氧化剂,但它是以 2,6-二叔丁基-4-甲氧基苯酚(BHA)结构为基

础,其结构为:



K. D. Breese 和 J. F. Lamethe 等测试了 α -生育酚及一系列商用受阻酚类抗氧化剂如 Irganox1010、259、1098、BHT 的氧化诱导期 (OIT), 并比较了它们的抗氧化性能。该项研究进一步地证明了 α -生育酚比传统的合成商用抗氧化剂的抗氧化效果更佳。Burton 和 Ingold 发现 BHT 受阻酚和过氧自由基反应的速率常数为 $1.2 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ S}^{-1}$, 但使用 BHA (在活泼的 -OH 对位有甲氧基) 的速率常数可以增加至 $7.8 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ S}^{-1}$ [15]。他们筛选了一些化合物作为模型进行了一系列的试验, 目的是确定使 α -生育酚高效的关键结构。

Burton 和 Ingold 通过研究发现, α -生育酚和 BHT 之间最大的结构差别是 α -生育酚在 -OH 的对位上含有一个氧原子, 这个对位氧原子使得 BHA 的抗氧化活性比 BHT 高出 94%。这一发现可以说明有可能通过改变商用抗氧化剂的结构使其也含一个对位氧原子进而大大提高它的抗氧化活性。但是在对位引入一个氧原子将会减少抗氧化剂每个受阻酚部分所捕捉的自由基数, 由于邻对位取代基亲电子置换基常数 k_{ortho}^+ 相等, 即 $k_{ortho}^+ = k_{para}^+$, 所以邻对位电子是等效的, 把氧原子放在邻位又不会减少该抗氧化剂每个受阻酚部分所捕捉的自由基数, 所以在一个或两个邻位上引入氧原子抗氧化效果将会更好 [15]。

K. D. Breese 和 J. F. Lamethe 等正致力于将 α -生育酚的高效结构和当前广泛应用的合成商用酚类抗氧化剂结合起来, 以更为有效的 BHA 基础结构代替现在所通用的传统 BHT 结构来生产新型的高效商用酚类抗氧化剂 [16]。

4 结语

受阻酚类抗氧化剂是无污染、效率高、应用范围最广的一类商用抗氧化剂。但近年来并没有突破性的发展。本文简要地介绍了酚类抗氧化剂的作用机理、结构特征对其抗氧化性能的影响, 以及几种受阻酚类抗

氧剂发展的新方向。深入研究受阻酚类抗氧化剂的结构特点, 并以此为基础进一步开发出新型、高效的酚类抗氧化剂, 将对聚合物材料的加工与广泛应用起到深远的影响。

参考文献

- [1] Ivan Vulic; Giacomo Vitarelli; John M. Zenner, Structure-property relationship: phenolic antioxidants with high efficiency and low colour contribution, *Polymer Degradation and Stability*, 2002, 78: 27-34
- [2] 马建民; 吴爱芹, 抗氧化剂的特征及作用, *高分子材料科学与工程*, 2004, 20(5): 46-49
- [3] 杨明, 塑料添加剂手册, 南京: 江苏科技出版社, 2002, 80-86
- [4] Tetsuto Kajiyama; Yasukazu Ohkatsu, Effect of para-substituents of phenolic antioxidants, *Polymer Degradation and Stability*, 2001, 71: 445-452
- [5] Yasukazu Ohkatsu; Takanori Matsuura; Mitsugu Yamato, O-substituted phenolic antioxidant traps both alkyl and peroxy radicals, *Polymer Degradation and Stability*, 2003, 81: 151-156
- [6] Testate Kajiyama; Yasukazu Ohkatsu, Effect of meta-substituents of phenolic antioxidants-proposal of secondary substituent effect, *Polymer Degradation and Stability*, 2002, 75: 535-542
- [7] Jiri Tochacek, Effect of secondary structure on physical behaviour and performance of hindered phenolic antioxidants in polypropylene, *Polymer Degradation and Stability*, 2004, 86: 385-389
- [8] Jiang-Qing Pan; N. C. Liu; Wayne W. Y. Lau, Preparation and properties of new antioxidants with higher MW, *Polymer Degradation and Stability*, 1998, 62: 165-170
- [9] 潘江庆, 最佳分子量新型稳定剂的合成与特征, *塑料助剂*, 2002, 1: 14-20
- [10] Helena Bergenudd; Petter Eriksson; Chris DeArmitt; et al., Synthesis and evaluation of hyperbranched phenolic antioxidants of three different generations, *Polymer Degradation and Stability*, 2002, 76: 503-509
- [11] Jiang-Qing Pan; N. C. Liu; Wayne W. Y. Lau, Synthesis and properties of new polymerisable antioxidants, *Polymer Degradation and Stability*, 1998, 62: 315-322
- [12] Yasukazu Ohkatsu; Takeshi Nishiyama, Phenolic antioxidants-effect of ortho-substituents, *Polymer Degradation and Stability*, 2000, 67: 313-318
- [13] Takanori Matsuura; Yasukazu Ohkatsu, Phenolic antioxidants: effect of o-benzyl substituents, *Polymer Degradation and Stability*, 2000, 70: 59-63
- [14] Yoshiyuki Dobashi; Jun-ichi Kondou; Yasukazu Ohkatsu, Photo-antioxidant abilities of 2-hydroxybenzoyl compounds, *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 89: 140-144
- [15] Yasukazu Ohkatsu; Testate Kajiyama; Yuji Arai, Antioxidant activities of tocopherols, *Polymer Degradation and Stability*, 2001, 72: 303-311
- [16] K. D. Breese; J. F. Lamethe; C. DeArmitt, Improving synthetic hindered phenol antioxidants: learning from vitamin E, *Polymer Degradation and Stability*, 2000, 70: 89-96