专论与综述·

亚磷酸酯类抗氧剂的开发及应用

丁慧萍 ,邢翠萍
(云南省化工研究院 ,昆明 650041)

摘　要: 简述了亚磷酸酯抗氧剂的结构、性能、制备方法、开发进展及在塑料加工中的使用效果、国内外需求状况 ,介绍了亚磷酸酯复合抗氧剂及其主要衍生产品的市场前景 ,并提出开发建议。

关键词: 亚磷酸酯 ;抗氧剂 ;开发
中图分类号: TQ314. 24　　**文献标识码**: A　　**文章编号**: 1004-275X(2004) 01-0015-04

Development and Application of Phosphite Antioxidant

DING Hui-ping , XIN Cui-ping
(Yunnan Research Institute of Chemical Industry , Kunming 650041 , China)

Abstract : Structure , property , preparation , research development of phosphite antioxidants and their application in plastic process and consumption in domestic and international were introduced , and the market prospect for compound phosphite antioxidants were described.

Keywords : phosphite ; antioxidant ; development

亚磷酸酯类抗氧剂主要用于聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)等高分子材料中 ,防止其氧化并改善色泽。

自从 20 世纪 70 年代中期汽巴-嘉基公司高抗水解性的 Irgafos 168 在聚烯烃中作为加工稳定性助剂开发以来 ,亚磷酸酯在聚烯烃中的应用得到了迅速发展 ,特别是它与酚类抗氧剂并用能产生极好的协同效应。在各类抗氧剂中 ,亚磷酸酯类抗氧剂发展近年来一直处于领先地位。以美国为例 ,亚磷酸酯类抗氧剂的产量以每年 7 %的速度增长 ,占抗氧剂总产量的 30 % ,而其增长速度远远高于抗氧剂平均 5.3 %年增长率和硫化酯类 2.6 %年增长率。

1　亚磷酸酯抗氧剂的结构与使用效果

1.1　结构性能

基于三价磷化合物的基本性能 ,亚磷酸酯的氧化产物 P = O 键极为稳定 ,标志着亚磷酸酯类化合物具有较强的氧化还原作用。但磷元素的亲核作用及体积较大 ,因此亚磷酸酯类抗氧剂都不同程度地存在水解稳定性差之弊 ,而在亚磷酸酯分子内直接引入电负性较大的原子则能有效地抑制其水解。亚磷酸酯将氢过氧化物分解成不活泼产物 ,抑制其自动催化作用 ,这是亚磷酸酯抗氧作用的关键。

1.2　使用原理

尽管亚磷酸酯类抗氧剂能以多种方式实现稳定聚合物的目的 ,但分解氢过氧化物仍是其基本而又主要的功能。因此 ,作为辅助抗氧剂的亚磷酸酯只有与受阻酚等主抗氧剂配合才能取得理想的稳定效果。

亚磷酸酯与酚类抗氧剂配合使用能够显著提高聚烯烃树脂的加工稳定性能。尤其是随着亚磷酸酯配比的提高 ,聚烯烃的加工稳定性增强。基于上述事实 ,近年来以亚磷酸酯-受阻酚复合型抗氧剂的开发十分引人注目 ,比较著名的牌号如 Ciba-Geigy 公司的 Irgamox B 系列产品。

在聚烯烃树脂中添加亚磷酸酯类抗氧剂则能最大限度地抑制聚烯烃树脂加工时的色泽变化 ,改善制品的色泽稳定性。比如 Irgafosl68、Mark HP-10、Mark PEP-36 和 Sandstab P-EPQ4 种亚磷酸酯抑制聚丙烯加工着色性效果 ,受阻酚类亚磷酸酯 Mark HP-10、Mark PEP-36 的性能居优。

亚磷酸酯类抗氧化剂具有与光稳定剂协同的耐候效果。以材料物性和生产效率两方面看 ,适

© 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

于高温加工熔融粘度高的塑科需求量很大,故对具良好加工稳定性的亚磷酸酯抗氧剂需求也日益增大。

2 亚磷酸酯类抗氧剂国内现状和需求

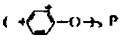
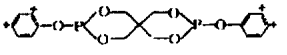
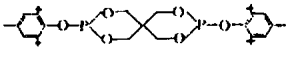
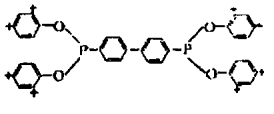
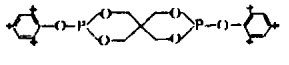
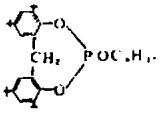
近年来我国塑料制品产量增长迅速,1996 年我国塑料制品产量达到 1574 万 t, 2001 年 1185 万 t,比 2000 年增长 13.1 %,2002 年塑料制品产量达到 1 315 万 t。随着我国经济发展和人民生活水平提高,近期国内市场对塑料制品需求量仍将以较高的速度继续增长。据预测"十五"期间,我国塑料制品总产量年均增长率约 10 %,2005 年我国塑料制品需求量为 2 500 万 t,届时,70 %的塑料制品将达到国际 20 世纪 90 年代末水平。这为亚磷酸酯的应用和开发提供了良好地市场前景。

巴斯夫、陶氏化学,埃克森美孚等大型跨国公司在华均有很大的投资,这将促进中国塑料原料产量的增长,而同时对塑料添加剂,如抗氧剂、光稳定剂、阻燃剂、色母粒等的需求也将稳步增加。我国现有塑料助剂生产企业 100 多家,1995 年我国塑料助剂产量为 45.03 万 t,2000 年达到 67.81 万 t,2001 年产量 1 万 t 以上的企业有 16 家,2 万 t 以上的企业有 11 家,5 万 t 以上的企业 3 家,2002 年我国塑料助剂产量达到 85 万 t,比 2001 年增长 12.2 %。

3 亚磷酸酯抗氧剂产品的开发进展

受阻酚类亚磷酸酯已发展成为磷系抗氧剂的主流产品。究其原因,一方面受阻酚结构的高度空间位阻效应有利于提高亚磷酸酯的水解稳定性能,另一方面它们能够以多种途径赋予聚合物稳定化作用,部分优良的亚磷酸酯代表品种与其结构见表 1。

表 1 部分优良的亚磷酸酯代表品种与其结构

牌 号	结 构	适用范围
Irgafos 168 (Ciba-Geigy)		PP、PE、PVC、ABS、纤维素树脂等
Ultranox 626 (Borg-Warner)		PVC、ABS、PC、聚烯烃、聚酯、尼龙等
Mark PEP-36 (アデカ・アガス)		PE、PP、工程塑料等
Sandstab P-EPQ (Sandoz)		PE、PP、PS、PC、聚酯、ABS 等
XR-633 (GE)		聚烯烃、尼龙等
Mark HP-10 (アデカ・アガス)		聚烯烃、ABS 等

3.1 抗氧剂 168

Irgafosl68 是瑞士 Ciba-Geigy 公司开发的一种性能优异的亚磷酸酯抗氧剂,是树脂加工中不可缺少的热稳定剂,有效地防止加工过程中卤化氢的产生,从而大大减少了对模具的腐蚀,并能分解在聚合物降解中形成的氢过氧化物而起到良好的增效作用。其特点是:抗萃取性强,对水解作用稳定,并能显著提高制品的光稳定性,已获美国 FDA 批准,德国、瑞士、日本、意大利等国也已准许用于接触食品的制品中。它可广泛用于 PP、HDPE、LDPE、LLDPE、ABS、聚碳酸酯等。据日本专家预言,在磷类抗氧剂中,168 在今后呈现很高的增长

© 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

趋势,其原因是它不仅能抑制塑料制品变黄,还可添加于耐热 300 ℃以上的塑料制品中,具有能够适应除氯化以外的所有塑料制品。国内已有近 20 个厂家可工业化生产该抗氧剂。

3.2　高分子量化产品

提高分子量、抑制添加剂在聚合物加工及应用中的挥发或迁移损失是 20 世纪 80 年代聚合物助剂开发研究领域的共同特征,这些高性能品种的问世无疑为提高再生塑料性能奠定了基础。亚磷酸酯类辅助抗氧剂也属此类产品,这类高分子量抗氧剂的最大特点是挥发性低、耐析出性高,因而可得到较好的耐久性。比较典型的品种包括 Sandstab P-EPQ、Phosphit A,前者是瑞士 Sandoz 公司开发的抗氧剂品种,分子量高达 1034,是含磷抗氧剂高分子量化的典型例证,是唯一具有 P—C 键的亚磷酸酯类抗氧剂,存在的 P—C 键,使其具有良好的热稳定性和耐水解稳定性使其具有高温抗氧效能突出,不污染,不着色,水解稳定性优良,在 350 ℃左右仍保持稳定,在 PP 中使用可使光稳定性提高 30 %。产品已被日本化学物质审查法认可,美国 FDA 批准用于接触食品的塑料。

3.3　季戊四醇双亚磷酸酯

季戊四醇酯类结构的耐热稳定性及其衍生的双亚磷酸酯的有效磷含量高,赋予此类抗氧剂良好的稳定性能,是聚烯烃、ABS 等聚合物理想的加工稳定剂和色泽改良剂。不足之处在于耐水解稳定性差,多数品种需要添加必要的抗水解组分。这类抗氧剂不仅符合高分子量化的趋势,而且在提高加工稳定性,改善色泽,提高耐候性等方面都表现出卓越的效果。广泛使用的有 U1tranox 626 和 Mark PEP-36,加上 60 年代早期已经工业化的 weston 618、weston 619 和新近开发的 XR-633,已经形成一个引人注目的亚磷酸酯系列。

Ultranox 626 是美国博格-瓦纳(Borg-Warner)公司 1983 年商业化的产品。它可赋予制品优良的颜色稳定性,提高制品的光稳定性,并使树脂的加工性能显著改善,能部分替代高档抗氧剂和紫外线吸收剂以降低原料成本。近年来人们发现,添加该产品的树脂经多次挤压,色泽稳定,在塑料回收行业有着广阔的应用前景。国外的许多公司预测,今后回收材料利用将成为一个主要课题。GE 公司的扩试表明,626 对回收 PET 有很好的稳定效果。美国 FDA 批准本品用于 PP 及其共聚物、HDPE 及其共聚物,允许在用量不超过 0.10 % 的情况下,用于 100 ℃以下接触食品的材料中。国内山西省化工研究所进行了该类抗氧剂的开发工作。

由于抗氧剂 626 的主要原料为 168 和季戊四醇,因此可在开发 168 的基础上,继续开发该产品。据了解目前国内尚无研制和生产单位。

3.4　氟代亚磷酸酯

美国乙基公司新开发了一种牌号为 Ethanox398 的氟代亚磷酸酯,并建成规模为350 t/a 的工业生产装置,该产品不吸湿,在乳液聚合或溶液聚合中使用具有抗水解作用,同吸湿性较高的亚磷酸酯并用,能解决加工和贮存过程中存在的许多问题。此外,Ethanox 398 在 288 ℃才到炭化温度,显示出较高的热稳定性,可防止挤出过程中的“黑斑(blackspecs)”现象。试验表明,该产品不会因辐照消毒而影响性能,对于 PP、PE、PC 还具有加工控制性、颜色稳定性和熔融流动性好的特点。乙基公司已提交美国食品及药物管理局(FDA)进行无毒审查,建议用于间接接触食品的包装材料。

3.5　高耐热产品

近年来,特殊工程塑料发展很快,对抗氧剂的耐热提出了更高的要求为了满足高耐热性,新近开发了 Phosphite A(图 1)。与现行产品相比,Phosphite A 的耐热性高得多。若能对其结构再加以改善,则可进一步提高其耐热性,使亚磷酸酯在特殊工程塑料的加工应用方面发挥更大的潜力。

3.6　高耐水亚磷酸酯

此类产品是针对传统亚磷酸酯程度不同地存在着易水解之不足而产生的。除日本旭电化公司推出的耐水解性比传统品种有较大程度提高的双酚亚磷酸酯品种 Mark HP-10 之外,最近美国 Dover 化学公司亦报道了开发专用防止高湿度环境下水解的系列化亚磷酸酯新品种 Doverphos S-686、S-687,据该公司介绍,这种耐水解的亚磷酸酯广泛应用于聚烯烃、PS、PVC、ABS、聚酯、PC 及纤维素的稳定化,产品为自由流动的粒状物,在聚合物加工中显示出良好的色泽稳定性和熔融流动性。目前,该公司正在请求 FDA 审查,要求允许在食品接触的容器中使用。GE 专用化学品公司在传统品种改性方面进行了大量的研究,最新推出的 Ultranox 627A 即属该公司 Ultranox 626 的耐水解改

© 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

性品种。XR-633 为美国 GE 公司开发的高耐水抗氧化剂,1988 年 GE 公司分别申请了 XR-633 合成及应用专利,1990 年获欧洲专利。XR-633 在相对湿度 80 %的条件下,贮存 1 674 h,水解增重仅为 1 %,明显优于目前常用的亚磷酸酯。含 XR-633 的线型低密度聚乙烯(LLDPE)在 525 ℃下经 5 次挤压仍表现出良好的性能。

3.7 抗氧剂 Alkanox TWP24

Alkanox TWP24 是美国大湖(Great Lakes)化学公司近年来推出的新型抗氧剂,它是一种固体有机亚磷酸酯抗氧剂,在较低添加量的情况下,为使用者提供了卓越的颜色和熔流保护。在 PP、HDPE、LDPE、LLDPE、苯乙烯、PVC、聚酯、弹性体和粘合剂中,Alkanox TWP24 也赋予了热老化的长期稳定性。它是一种优异的加工稳定剂,当与其它抗氧剂和紫外线稳定剂合用时,表现出增效作用。

3.8 复合型产品

亚磷酸酯与主抗氧剂并用,将主辅抗氧剂的作用溶为一体,不仅可以降低塑料配方的成本,而且抗氧活性高,挥发性低,特别适合于高温加工,是聚烯烃、橡胶改性聚苯乙烯,以及其它聚合物使用的一种性能优良的抗氧剂。根据这个特点,国外近年开发出许多种复配型抗氧剂,例如,汽巴嘉基公司不单独出售亚磷酸酯抗氧剂 168,而将其与酚类抗氧剂 1010、1076 和 1790 等以各种比例复配,以 B 系列复合抗氧剂加以出售。美国 GE 公司专用化学公司推出的 Uitranox 产品,美国氰胺公司的 Cyanox2777(即 Cyanoxl790/ Irgafos 168 的掺合物),兰化公司 LLDPE 生产中所用的 B561 就是其中 1 种。美国氰胺公司最近推出的抗氧剂 2777 是用 1 份酚类抗氧剂 1790 和 2 份磷酸酯类抗氧剂 168 复配而成。据称该抗氧剂具有活性高,挥发性低的特点,特别适合于高温加工。

4 开发亚磷酸酯抗氧剂的建议

我国塑料用抗氧剂的研制始于 20 世纪 50 年代,与国外相比,亚磷酸酯类抗氧剂的开发比较迟缓。20 世纪 80 年代之前,除少数用于 PVC 热稳定剂协同组分的亚磷酸酯品种实现工业化外,专门用于聚烯烃加工稳定化的亚磷酸酯品种几乎处于空白。酚类、硫酯类、亚磷酸酸类工业生产却是在 1980 s 年代以后,而大量应用国内产品则开始于 1985 年,主要是由于石化工业的发展为高性能亚磷酸酯的品种开发提供了原料保障;另一方面,国内多套乙烯工程的投产又为亚磷酸酯抗氧剂的市场应用奠定了基础。聚烯烃的抗氧剂国内市场主要面向大型石化公司,总需求约 5 000 t/ a,其中齐鲁石化公司 200 t/ a,既可直接出售,也可与其它抗氧剂复配后出售。目前国内亚磷酸酯类抗氧剂主要生产厂家 13 家,总生产能力约为 9 000 t/ a,主要是老品种 TWP、168,试生产抗氧剂 618 的厂家约 6 个左右,626 正在应用研究开发之中,一些受阻酚-亚磷酸酯复合型品种将相继问世。

国内抗氧剂生产起步晚,与国外相比差距很大,主要问题是品种少、产量低,成本高、原材料供应不配套,并缺乏统一的规划与管理等。“九五”期间我国酚类和亚磷酸酯类抗氧剂的需求量分别达到 1 000 t/ a 以上,但与其配套的重要助剂抗氧剂却发展缓慢,极不适应。为此,笔者对我国亚磷酸酯抗氧化剂的开发提出以下建议:

1) 提高包括 2,4-二特丁基苯酚在内的芳基亚磷酸酯抗氧剂品种的质量。

2) 对目前广泛使用的传统抗氧剂进行工艺改进,稳定质量并达到更高的经济效益。

3) 继续提高亚磷酸酯抗氧剂的推广应用水平,进一步开发高性能的受阻酚-亚磷酸酯复合抗氧剂品种。重视主、辅抗氧剂协同效应的研究,加强以酚类抗氧剂为主体加亚磷酸酯和光稳定剂的掺合物的研制,使其同时具有抗氧、阻燃、抗紫外线等多种功能。

4) 抓紧组织含氟亚磷酸酯等高性能抗氧剂的开发研究工作,尽快在短时期内研制出满足各种应用需要的亚磷酸酯新品种。

5) 由于近年来世界塑料工业正致力于使通用树脂高功能化,高附加值化,扩大工程塑料和复合材料应用范围。这就要求抗氧剂具有高效、低毒、相容性好、不析出等性能。满足这些要求的重要途径,就是使抗氧剂分子内部含有更多的功能团,高分子量化亚磷酸酯是新品种的开发方向。

(下转第 35 页)

© 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

影响。主要干扰离子峰电位及开始干扰时离子质量浓度见表 5。

表 5　主要干扰离子的峰电位及开始干扰时浓度

干扰离子	Cu(Ⅱ)	Fe(Ⅲ)	Mo(Ⅵ)	P(Ⅴ)
峰电位(V)	- 0.52	- 0.51	- 0.50	- 0.51
ρ/(μg/mL)(≥)	2.5	18.66	7.5	20

3　结论

(1) 本实验选择了盐酸-碘化钾-酒石酸-抗坏血酸溶液作为测定铅的底液,确定出实验最佳条件为室温时在酸度 5 %,汞柱高度 50 cm 时,铅 10 μg/mL 离子无干扰,铅(Ⅱ)于 - 0.54V 处产生一个非常灵敏的吸附催化波。

(2) 示波极谱曲线是平滑且呈峰状的图形,只要相邻的峰电位差 40 mV 就可以分开。

(3) 波极谱仅测峰值,所以即使电容电流比电解电流大数十倍,仍可觉察出波峰的存在,并进行测量。

(4) 采用滴汞电极时,水滴不断下滴,电极表面总是新鲜的,因此,一次电解不会给另一次电解产生影响。电极上测得的数据不仅重现性好,而且比较准确。

(5) 氢在水上的超电位比较大,在中性或酸性溶液中滴水电极电位达到 - 1.3 V(vs) s(E) 时,还不致析出氢,这可以使极谱测定在酸性溶液中进行。

(6) 用示波极谱法测定铅,具有灵敏度高,操作简便,分析速度快,成本低等优点,此方法不仅可以应用于微量铅的分析,还可以应用于病理、生理方面的研究[5,6]和水样中铅测定的理想方法。

参考文献:

[1] 吴淑岱. 水和废水监测分析方法[M]. 北京:中国环境科学出版社,1983, 153.
[2] 大连理工大学无机化学教研室. 无机化学(下册)[M]. 北京:高等教育出版社,1990, 583～588.
[3] 兰斌明. 分析化学应用计算机[M]. 西安:陕西科技出版社,1995, 70～75.
[4] 高小霞,等. 电分析化学导论[M]. 北京:科学出版社,1986, 408.
[5] 罗登柏,沈汝,等. 铅 - 抗坏血酸配合物极谱法的研究[J]. 分析化学,1991 ,19(3), 342～345.

作者简介:毛云(1975～),女,在读硕士;主要研究方向:水污染控制。

(收稿日期:2003-09-22)

(上接第 18 页)

参考文献:

[1] 山西省化工研究所. 塑料橡胶加工助剂. 第二版[M]. 北京:化学工业出版社,2002:171.
[2] 周大纲,谢鸽成. 塑料老化与防老化技术[M]. 北京:轻工业出版社,1998:463.
[3] 邹宝玲. 亚磷酸酯抗氧剂现状及开发建议[J]. 山西化工,1992,(4):12.
[4] 郑维彬. 抗氧剂三(壬苯基)亚磷酸酯生产工艺改进[J]. 贵州化工,2002,27(4):17.
[5] 张强华. 抗氧剂十六烷基季戊四醇双亚磷酸酯的合成[J]. 化学工程师,2001,(6):9.
[6] 林汉枝,等. 抗氧剂二亚磷酸双酚 A 四十甘醇(及其单丁醚)酯的合成[J]. 广东化工,1999,(2):105.
[7] 王克智. 亚磷酸酯类抗氧剂及其应用[J]. 现代塑料加工应用,1994,6(4):38.
[8] 蔡宏国. 抗氧剂 619 在聚丙烯中的应用[J]. 太化科技,1996,(4):99.
[9] 蔡宏国. 含磷抗氧剂的最新开发进展[J]. 精细石油化工,1994,(5):1.
[10] 杜非. 抗氧剂 168 的合成与应用研究[J]. 辽宁化工,1997,26(6):332.
[11] 马宗立. 聚烯烃抗氧剂的发展与开发建议[J]. 兰化科技,1995,13(3):189.
[12] 渐月增,杨云明. 亚磷酸酯类抗氧剂 626 及应用[J]. 沈阳化工,1995,(2):11.
[13] 彭伟存. 塑料抗氧剂国外发展近况[J]. 塑料工业,1994,(1):57.

作者简介:丁慧萍(1966～),女,云南昆明人,现从事化工科研管理工作。

(收稿日期:2003-11-07)

© 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net