

抗氧剂对聚乙醇酸热稳定性能的影响

崔爱军 朱晨浩 祝龙生 薛士瀚 辛 健 韦梅俊 何明阳* 陈 群

(江苏省先进催化与绿色制造协同创新中心,常州大学绿色催化材料与技术重点实验室,常州 213164)

摘 要 采用添加抗氧剂的方法提高聚乙醇酸(PGA)在二次加工中的热稳定性,通过热重分析、相对分子质量测定、黄度指数测试、力学性能测试等手段,最终确定主抗氧剂 2246 添加量为 2mg/g、辅助抗氧剂 THP-24 添加量为 8mg/g 且主辅抗氧剂联合使用时,效果最佳。与未添加抗氧剂的 PGA 相比,添加复合抗氧剂的 PGA 样品,其起始降解温度从 275℃ 提高到 318℃,相对分子质量保留率由 64.02% 提高到 83.15%,黄度指数从 17.23 降到 10.92,拉伸强度由 61.30MPa 提高到 91.80MPa。

关键词 聚乙醇酸,热稳定性,抗氧剂

Influence of antioxidant on thermal stability of PGA

Cui Aijun Zhu Chenhao Zhu Longsheng Xue Shihan Xin Jian Wei Meijun
He Mingyang Chen Qun

(Advanced Catalysis and Green Manufacturing Collaborative Innovation Center, Key Laboratory of Green Catalytic Materials and Technology, Changzhou University, Changzhou 213164)

Abstract Antioxidants were used to improve the thermal stability of the PGA in the process of processing. Though TG, molecular weight determination, yellow degree determination, the main antioxidant of antioxidant 2246 adding amount was 2mg/g (PGA), antioxidants THP-24 as auxiliary antioxidant 2mg/g (mass fraction) were ultimately determined, to achieve the best results. $T_{5\%}$ raised temperature from 275℃ to 318℃, the molecular weight retention also increased from 64.02% to 83.15%, the yellow index also dropped from 17.23 to 10.92. The tensile strength increased from 61.30MPa to 91.80MPa.

Key words polyglycolic acid, thermal stability, antioxidant

聚乙醇酸(PGA)具有优异的生物可降解性、生物相容性和渗透性^[1],广泛应用于外科缝合线、组织工程和药物缓释载体等医药领域^[1-3]。由于 PGA 的初始分解温度接近其加工温度,因此在高温加工过程中会发生部分 PGA 降解的现象,从而影响材料的力学性能、应用范围和使用寿命^[4]。目前普遍认可的聚酯类高分子材料降解机理是:受环境的影响聚酯类高分子材料生成自由基,而自由基又迅速氧化成过氧自由基参与反应过程中,加速了热降解的进程^[5],从而使高分子材料发生降解。所以在不改变生产工艺的条件下,最简单的方法就是通过添加抗氧剂来延缓聚酯类高分子材料的降解过程^[6]。

按照作用机理,抗氧剂可以分为主抗氧剂、辅助抗氧剂和金属离子钝化剂三类。潘江庆^[7]、王刚等^[8]对三类抗氧剂之间的协同作用进行了介绍;罗

兰等^[9]、杨波等^[10]的研究结果表明,辅助抗氧剂与主抗氧剂联合使用,效果优于使用单一的抗氧剂。本研究利用受阻酚类主抗氧剂捕获自由基,通过反应生成氢过氧化物,再利用含亚磷酸成分的辅助抗氧剂分解氢过氧化物达到抗氧化的目的,并对添加抗氧剂前后的 PGA 进行表征。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

PGA,自制;抗氧剂 1010、抗氧剂 1076、抗氧剂 2246、抗氧剂 168、抗氧剂 THP-24,纯度均大于 98.0%,阿达玛斯试剂有限公司。

热重分析仪(TG, EXSTAR6300TG/TDA 型),日本精工株式会社;高效液相凝胶渗透色谱仪(GPC, RID-10A 型),日本 Shimadzu 公司;电脑配

基金项目:国家自然科学基金(21676030)

作者简介:崔爱军(1977-),男,博士,讲师,从事高分子材料改性研究工作。

联系人:何明阳(1961-),男,教授,从事清洁工艺生产技术研究工作。

色仪(SF600 型),美国 Datacolor 公司;多功能拉伸测试仪(SANS-CMT5504 型),美国美斯特工业系统有限公司。

1.2 PGA 的制备

将适量的乙醇酸加入 5L 四口烧瓶中,用加热套缓慢加热至 190℃,随着温度升高抽真空至 1300Pa,反应持续 3h 左右,直到没有水被蒸出,停止反应。将合成的产物倒出冷却,用粉碎机粉碎,得到 PGA 低聚物。

将适量 PGA 低聚物加入四口烧瓶中,再加入催化剂,升温至低聚物融化。机械搅拌后,抽真空至 600Pa,然后缓慢加热到 230℃,加热过程中不断有乙交酯粗产品析出。待无产品析出时,停止反应。使用溶剂对粗产品重结晶 3 次,得到纯乙交酯。

利用恒速搅拌机将纯乙交酯与催化剂二水合氯化亚锡按一定比例混合均匀,然后放入双螺杆挤出机得到 PGA,通过双螺杆挤出机造粒后备用。

1.3 抗氧化剂的选择

实验用抗氧化剂包括主抗氧化剂和辅助抗氧化剂,主抗氧化剂以受阻酚为主要成分。根据考察决定选取具有代表性的主抗氧化剂和辅助抗氧化剂对 PGA 的热稳定性能进行改进。主抗氧化剂选取抗氧化剂 1010(β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸)季戊四醇酯)、抗氧化剂 1076(β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸正十八碳醇酯)、抗氧化剂 2246[2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)]。抗氧化剂 1010 是 4 个受阻酚联合而成的抗氧化剂,抗氧化剂 1076 是由 1 个受阻酚和 1 个长的脂肪族碳链连结而成的抗氧化剂,而抗氧化剂 2246 是由 2 个半受阻酚通过亚甲基相连组成的。辅助抗氧化剂选择含有 1 个亚磷酸结构的抗氧化剂 168[三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯]和含有 2 个亚磷酸结构的抗氧化剂 THP-24[双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯]。

1.4 含抗氧化剂的 PGA 样品的制备

将 20g 不添加任何抗氧化剂的纯 PGA 样品(1 份)作为参比样,另取多份 PGA(每份 20g)分别加入 5 种抗氧化剂或者不同配比的复合抗氧化剂,放入多功能搅拌机中打碎混合,经过多次搅拌混合均匀后,将样品依次加入双螺杆挤出机中进行二次熔融加工,得到含不同抗氧化剂的 PGA 样品,将样品切割成小块,真空密封保存待用。经过二次熔融加工的纯 PGA 样品记作纯 PGA-2。

1.5 测试与表征

采用热重分析仪对样品的热稳定性能进行分

析,氮气保护,升温速率为 10℃/min,温度范围 30~600℃;采用液相凝胶渗透色谱仪测量 PGA 样品的相对分子质量及其分布,使用标准聚甲基丙烯酸甲酯进行相对分子质量校正^[11];采用电脑配色仪测定 PGA 样品的黄度指数;使用多功能拉伸测试仪测试样品的力学性能。

2 结果与讨论

2.1 抗氧化剂对 PGA 热稳定性的影响

在 PGA 中添加 5 种抗氧化剂,抗氧化剂添加量均为 2mg/g,含抗氧化剂的 PGA 样品及纯 PGA-2 的 TG 曲线图见图 1。由图可以看出:含抗氧化剂的 PGA 样品其起始降解温度($T_{5\%}$,质量剩余 95%的温度点)相较于未添加抗氧化剂的纯 PGA-2 样品都有一定的提高,而效果最显著的是添加辅助抗氧化剂 THP-24 的 PGA 样品,其 $T_{5\%}$ 由纯 PGA-2 的 275℃ 提高到 302℃,提高了将近 30℃;其次是添加主抗氧化剂 2246 的 PGA 样品,其 $T_{5\%}$ 提高到 290℃,比纯 PGA-2 提高了 15℃;添加主抗氧化剂 1010 的 PGA 样品,其 $T_{5\%}$ 提高到 287℃,比纯 PGA-2 提高了 12℃。而辅助抗氧化剂 168 对 PGA 热稳定性的影响与主抗氧化剂 2246 类似,添加这 2 种抗氧化剂后,PGA 样品的 $T_{5\%}$ 均提高 15℃,由此可以看出亚磷酸酯对 PGA 的热稳定性影响更大。

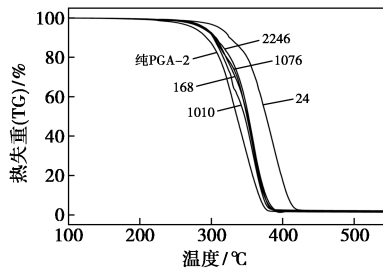


图 1 纯 PGA-2 及含抗氧化剂的 PGA 样品的 TG 曲线图

2.2 复合抗氧化剂对 PGA 热稳定性的影响

按主抗氧化剂 2mg/g、辅助抗氧化剂 8mg/g 的配比,将主抗氧化剂与辅助抗氧化剂复配,然后与 PGA 共混,得到 6 组含复合抗氧化剂的 PGA 样品。其中 1 号样品添加的是主抗氧化剂 1010 和辅助抗氧化剂 THP-24,2 号样品添加的是主抗氧化剂 1076 和辅助抗氧化剂 THP-24,3 号样品添加的是主抗氧化剂 2246 和辅助抗氧化剂 THP-24,4 号样品添加的是主抗氧化剂 1010 和辅助抗氧化剂 168,5 号样品添加的是主抗氧化剂 1076 和辅助抗氧化剂 168,6 号样品添加的是主抗氧化剂 2246 和辅助抗氧化剂 168。图 2 为含复合抗氧化剂的 PGA 样品的 TG 曲线图。从图可以看出:添加主

抗氧化剂 2246 和辅助抗氧化剂 THP-24 的 3 号样品,其 $T_{5\%}$ 提高到 318°C ,与纯 PGA-2 的 $T_{5\%}$ 相比,提高了 43°C ,样品的完全降解温度达到 424°C ;添加辅助抗氧化剂 THP-24 的 3 组样品(1 号、2 号、3 号样品)均比添加辅助抗氧化剂 168 的 3 组样品(4 号、5 号、6 号样品)效果显著,符合之前的结论,即亚磷酸结构的数量对改善 PGA 的热稳定性有一定的促进作用,亚磷酸结构的数量越多抗氧化效果越明显。而对于主抗氧化剂而言,抗氧化剂 1010 的效果比抗氧化剂 1076 的效果明显,效果最显著的是主抗氧化剂 2246。可能是由于主抗氧化剂 2246 相对分子质量较小,质量相同的情况下其含有更多的受阻酚成分;而主抗氧化剂 1010 是由 4 个受阻酚结构构成的大分子化合物,比主抗氧化剂 1076 拥有更多的受阻酚结构。由此可知,受阻酚对主抗氧化剂稳定 PGA 的效果有一定的影响。

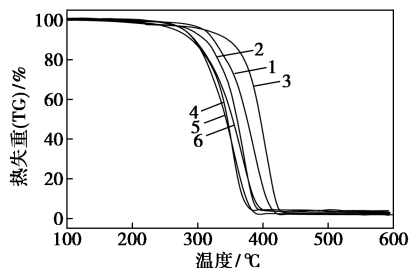


图 2 含复合抗氧化剂的 PGA 样品的 TG 曲线图

2.3 主辅抗氧化剂配比对 PGA 热稳定性的影响

由于主抗氧化剂在捕获自由基时会生成过氧化物,而辅助抗氧化剂的作用是分解 PGA 分子中的过氧化物使其稳定性提高,所以辅助抗氧化剂的添加量比主抗氧化剂的添加量多,抗氧化剂的最佳添加量应低于高分子材料总质量的 1%。按照主辅抗氧化剂质量比为 2:2、2:4、2:6、2:8、4:6 复配,然后与 PGA 共混,得到 5 组主辅抗氧化剂配比不同的 PGA 样品。图 3 为主辅抗氧化剂配比不同的 PGA 样品 TG 曲线图。由图可以看出:主辅抗氧化剂质量比为 2:8 的 PGA 样品热稳定性能最佳,其 $T_{5\%}$ 比纯 PGA 提高了 43°C ,达到 318°C ;其次为主辅抗氧化剂质量比为 4:6 的 PGA 样品,其 $T_{5\%}$ 提高了 36°C ,比其他样品具有更好的热稳定性,可见提高抗氧化剂的添加量能使 PGA 的稳定性更强。主辅抗氧化剂质量比为 2:8 的 PGA 样品效果比质量比 4:6 的样品更好的原因在于,辅助抗氧化剂的添加量比主抗氧化剂多,能够分解更多的因添加主抗氧化剂而产生的过氧化物。主辅抗氧化剂质量比为 2:2 的 PGA 样品效果最差,但 $T_{5\%}$ 也提高了 12°C 。在主抗氧化剂相同的 PGA 样品中,辅助抗氧化剂添加的越多则效果越显著,表明 PGA 的降解主

要是由于在存放和二次加工过程中会产生大量的过氧化物,引发了 PGA 的迅速降解。

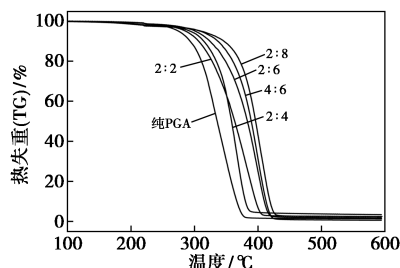


图 3 主辅抗氧化剂配比不同的 PGA 样品 TG 曲线图

2.4 PGA 相对分子质量的测定与分析

PGA 样品的相对分子质量及其分布测试结果见表 1。由表可知:经过开环聚合的 PGA 其重均分子量(M_w)为 84653,二次加工后,在未添加任何抗氧化剂的情况下 M_w 降到 54195,相对分子质量保留率仅为 64.02%。经过二次熔融加工后,纯 PGA 的相对分子质量分布(M_w/M_n , M_n 为数均分子量)由 1.61 提高到 2.35,说明其相对分子质量分布也变宽,表明在二次加工过程中 PGA 发生了剧烈的热降解。但添加抗氧化剂的 PGA 经过二次加工后,其相对分子质量保留率都有一定程度的提高:添加主抗氧化剂 2246 的 PGA 样品,其 M_w 为 59738,相对分子质量保留率为 70.57%, M_w/M_n 提高到 1.77;添加辅助抗氧化剂 THP-24 的 PGA 样品,其 M_w 为 64829,相对分子质量保留率为 76.58%;效果最好的是主抗氧化剂 2246 与辅助抗氧化剂 THP-24 配合使用的 PGA 样品,其 M_w 为 70385,相对分子质量保留率为 83.15%。这也从相对分子质量的角度反映了抗氧化剂的添加对二次加工的 PGA 热稳定性有重要的作用。

表 1 PGA 样品的相对分子质量及其分布

样品	抗氧化剂	M_w	M_n	M_w/M_n	相对分子质量保留率/%
纯 PGA		84653	52664	1.61	
纯 PGA-2		54195	23037	2.35	64.02
PGA	主抗氧化剂 2246	59738	26859	1.77	70.57
PGA	辅助抗氧化剂 THP-24	64829	37494	1.73	76.58
PGA	主抗氧化剂 2246+ 辅助抗氧化剂 THP-24	70385	39719	1.77	83.15

2.5 PGA 黄度指数的测定

黄度指数可以从一定程度上影响高分子材料的应用范围,而过氧化物的增多会使高分子材料变黄,黄度指数上升。图 4 为 PGA 样品的黄度指数。由图看出:经过二次加工之后,PGA 样品的黄度指数

都有一定程度的上升;未添加抗氧剂的纯 PGA 经过二次加工后,其黄度指数从 9.45 提高到了 17.23,提高了近 1 倍。而添加抗氧剂的 PGA 样品,其黄度指数均减小。效果最为明显的是主抗氧剂 2246 与辅助抗氧剂 THP-24 质量比为 2:8 的 PGA 样品,其黄度指数为 10.02,仅比纯 PGA 提高了 0.57。从图还可以看出,辅助抗氧剂对于色度的改变效果强于主抗氧剂。原因是主抗氧剂能够捕捉自由基同时会生成过氧化物,而辅助抗氧剂能将过氧化物分解从而使色度降低。同理,在主抗氧剂添加量相同的条件下,辅助抗氧剂越多,产生的效果越好。在辅助抗氧剂添加量相同的条件下,与样品 3-3 相比,主抗氧剂添加量多的样品 3-5 黄度指数更低,原因是熔融加工过程中自由基被捕捉得更多,有助于降低色度。

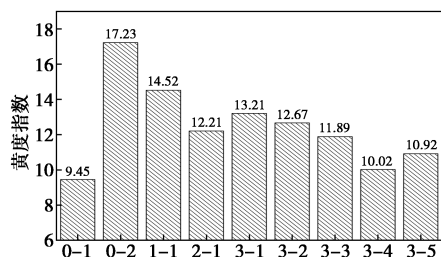


图 4 PGA 样品的黄度指数

注:0-1 为纯 PGA;0-2 为纯 PGA-2;1-1 添加主抗氧剂 2246;2-1 添加辅助抗氧剂 THP-24;3 表示主抗氧剂 2246 与辅助抗氧剂 THP-24 复配(3-1—3-5 分别表示主辅抗氧剂质量比为 2:2、2:4、2:6、2:8、4:6)

2.6 PGA 力学性能的测定

力学性能决定着高分子材料的应用领域,由于 PGA 韧性较差,所以确定其拉伸速度为 20mm/min。PGA 样品的力学性能见表 2。由表看出:经过二次加工后,PGA 样品的力学性能都有所下降;纯 PGA-2 力学性能下降最明显,拉伸强度从 118.37MPa 下降到 61.30MPa,强度保留率为 51.79%,断裂伸长率从 25.62%降到 12.57%,降低了 13.05%。由此可知,纯 PGA-2 不仅拉伸强度变小,而且韧性也变差,材料变得更脆,易断裂。而含有抗氧剂的 PGA

表 2 PGA 样品的力学性能

样品	抗氧剂	拉伸 强度/MPa	弹性 模量/MP	断裂 伸长率/%
纯 PGA		118.37	594.23	25.62
纯 PGA-2		61.30	300.23	12.57
PGA	主抗氧剂 2246	75.29	340.95	15.49
PGA	辅助抗氧剂 THP-24	83.93	453.55	16.84
PGA	主抗氧剂 2246+辅助 抗氧剂 THP-24	91.80	495.67	17.33

样品力学性能均优于纯 PGA-2,其中效果最佳的是添加复合抗氧剂的 PGA 样品,其拉伸强度为 91.80MPa,强度保留率为 77.55%,断裂伸长率为 17.33%;其次为添加辅助抗氧剂 THP-24 的 PGA 样品,再次为添加主抗氧剂 2246 的样品。力学性能测试结果与相对分子质量和黄度指数分析结果一致,因此得出以下结论:抗氧剂的添加能提高 PGA 的稳定性且添加复合抗氧剂效果最佳。

3 结论

利用热重分析仪分析了 5 种抗氧剂对 PGA 热稳定性的影响,通过实验确定主抗氧剂 2246 添加量为 2mg/g、辅助抗氧剂 THP-24 添加量为 8mg/g 时效果最佳。添加复合抗氧剂的 PGA 样品,其 $T_{5\%}$ 提高了 43℃,相对分子质量保留率提高了 19.13%,黄度指数下降了 6.31,拉伸强度提高了 30.5MPa,断裂伸长率由 12.57%提高到 17.33%,表明添加复合抗氧剂可以明显改善 PGA 的热稳定性能。

参考文献

- [1] Fraunhofer J A V, Sichinab W J. Characterization of surgical suture materials using dynamic mechanical analysis[J]. *Biomater*, 1992, 13(10): 715-720.
- [2] Kister G, Cassanas G, Vert M. Morphology of poly(glycolic acid) by IR and Raman spectroscopies[J]. *Spectrochim. Acta Part A*, 1997, 53(9): 1399-1403.
- [3] Ragauskas A J, Williams C K, Davison B H, et al. The path forward for biofuels and biomaterial[J]. *Science*, 2006, 311(57): 484-489.
- [4] Amaro L P, Cicogna F, Passaglia E, et al. Thermo-oxidative stabilization of poly(lactic acid) with antioxidant intercalated layered double hydroxides[J]. *Polym Degrad Stab*, 2016, 133(8): 92-100.
- [5] 宋启煌. 精细化工工艺学[M]. 第 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2004: 117-123.
- [6] Pospíšil J, Nešpůrek S, Zweifel H. The role of quinone methides in thermostabilization of hydrocarbon polymers—I. Formation and reactivity of quinone methides[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1996, 54(1): 7-14.
- [7] 潘江庆. 抗氧剂在聚合物领域的研究和应用[J]. *高分子通报*, 2002(1): 57-66.
- [8] 王刚, 王鉴, 王立娟, 等. 抗氧剂作用机理及研究进展[J]. *合成材料老化与应用*, 2006, 35(2): 38-42.
- [9] 罗兰, 雷建华, 丁著明, 等. 不饱和聚酯树脂稳定化研究进展[J]. *热固性树脂*, 2008, 23(4): 50-54.
- [10] 杨波, 陈蓝天. 稳定剂在聚酯生产中的应用[J]. *聚酯工业*, 2003, 16(6): 5-9.
- [11] Chen S C, Dai A Q, Huang K L, et al. Assembly of 1D, 2D and 3D lanthanum(III) coordination polymers with perchlorinated benzenedicarboxylates: positional isomeric effect, structural transformation and ring-opening polymerisation of glycolide[J]. *Dalton Trans*, 2016, 45(8): 3577-3589.

收稿日期: 2018-03-29

修稿日期: 2019-05-03