



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106432909 B

(45)授权公告日 2019.03.29

(21)申请号 201610857168.3

(22)申请日 2016.09.28

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 106432909 A

(43)申请公布日 2017.02.22

(73)专利权人 武汉纺织大学  
地址 430073 湖北省武汉市洪山区纺织路1号

(72)发明人 叶德展 顾邵金 周应山 徐卫林 尤仁传

(74)专利代理机构 成都金英专利代理事务所  
(普通合伙) 51218  
代理人 袁英

(51)Int.Cl.  
C08L 23/12(2006.01)  
C08L 97/00(2006.01)  
C08L 23/06(2006.01)  
C08H 7/00(2012.01)

(56)对比文件

CN 102459426 A,2012.05.16,  
CN 104163977 A,2014.11.26,  
CN 103224661 A,2013.07.31,  
李红强等.大分子抗氧剂的合成及应用进展.《高分子材料科学与工程》.2015,第31卷(第5期),  
陈红年.木质素对聚烯烃塑料的改性研究.《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑》.2015,(第01期),B016-176.  
魏宇佳.聚烯烃用受阻酚抗氧剂的分子结构对抗氧化性能的影响.《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑》.2015,(第02期),B014-586.  
C. Pouteau,et.al.Antioxidant properties of lignin in polypropylene.《Polymer Degradation and Stability》.2003,第81卷9-18.

审查员 周雯菁

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种用于聚烯烃的木质素基抗氧化剂及制备方法和应用

(57)摘要

本发明涉及抗氧化剂技术领域,具体涉及一种用于聚烯烃的木质素基抗氧化剂及制备方法和应用,包括以下原料以重量份计:工业木质素100份,改性单体50-200份,有机碱性催化剂3-10份,溶剂500份;所述改性单体为3,5-二叔丁基-4-羟基苯丙酰氯;包括以下步骤:(1)将工业木质素和溶剂搅拌混合均匀;(2)然后依次加入改性单体、有机碱性催化剂,在40-80℃下,反应12-72h,采用沉淀剂将产物沉淀,抽滤、洗涤、干燥,得到用于聚烯烃的木质素基抗氧化剂。本发明工业木质素来源于回收的制浆造纸废液和生物乙醇工业,价格低廉,可再生,且制备方法简单,成本低廉,制得的木质素基抗氧化剂性能优异,对促进聚烯烃的应用发展和工业木质素的高附加

值利用具有重要意义。

1. 一种用于聚烯烃的木质素基抗氧化剂,其特征在于,包括以下原料以重量份计:  
工业木质素 100份,  
改性剂 50-200份,  
有机碱性催化剂 3-10份,  
溶剂 500份;  
所述改性剂为3,5-二叔丁基-4-羟基苯丙酰氯;  
制备方法包括以下步骤:
  - (1)将工业木质素和溶剂搅拌混合均匀;
  - (2)然后依次加入改性剂、有机碱性催化剂,在40-80℃下,反应12-72h,采用沉淀剂将产物沉淀,抽滤、洗涤、干燥,得到用于聚烯烃的木质素基抗氧化剂。
2. 根据权利要求1所述的一种用于聚烯烃的木质素基抗氧化剂,其特征在于,所述工业木质素为硫酸盐木质素、烧碱木质素、有机溶剂木质素中任一种。
3. 根据权利要求1所述的一种用于聚烯烃的木质素基抗氧化剂,其特征在于,所述有机碱性催化剂为三乙胺、1-甲基咪唑、吡啶中至少一种。
4. 根据权利要求1所述的一种用于聚烯烃的木质素基抗氧化剂,其特征在于,所述溶剂为四氢呋喃或N,N-二甲基甲酰胺。
5. 一种如权利要求1所述用于聚烯烃的木质素基抗氧化剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
  - (1)将工业木质素和溶剂搅拌混合均匀;
  - (2)然后依次加入改性剂、有机碱性催化剂,在40-80℃下,反应12-72h,采用沉淀剂 将产物沉淀,抽滤、洗涤、干燥,得到用于聚烯烃的木质素基抗氧化剂。
6. 根据权利要求5所述的一种用于聚烯烃的木质素基抗氧化剂的制备方法,其特征在于,所述沉淀剂是蒸馏水或醇;所述洗涤是用蒸馏水或醇进行洗涤。
7. 根据权利要求6所述的一种用于聚烯烃的木质素基抗氧化剂的制备方法,其特征在于,所述醇为甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇中的任一种。
8. 一种如权利要求1所述用于聚烯烃的木质素基抗氧化剂的应用,其特征在于,将质量比为0.01-0.05:1的用于聚烯烃的木质素基抗氧化剂和聚烯烃混合均匀,再采用微型挤出机挤出成型,然后在180-200℃下,热压成型,热压时间5-20min,热压压力为3000psi。
9. 根据权利要求8所述的一种用于聚烯烃的木质素基抗氧化剂的应用,其特征在于,所述微型挤出机的挤出温度为180-200℃,挤出时间为4-5min,转速为60-100rpm。
10. 根据权利要求8所述的一种用于聚烯烃的木质素基抗氧化剂的应用,其特征在于,所述聚烯烃为线性低密度聚乙烯或等规聚丙烯。

## 一种用于聚烯烃的木质素基抗氧化剂及制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及抗氧化剂技术领域,具体涉及一种用于聚烯烃的木质素基抗氧化剂及制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 为了提高聚合物材料的耐热氧化性能,在热加工成型过程中会加入抗氧化剂。目前商业化抗氧化剂主要分为酚类与胺类热氧化稳定剂,其用量每年可高达300 万吨。上述商业抗氧化剂来源于石油产业,合成路线复杂,且成本维持在40000元/吨,价格昂贵。工业木质素价格仅2000-3000元/吨,若用木质素等天然多酚部分取代目前的酚类抗氧剂,不仅可大幅降低材料成本,有助于资源的可持续利用,而且也解决了制浆造纸产业的废液污染问题。因此,木质素替代商业化抗氧剂具有非常广阔的前景。

[0003] 工业木质素抗氧化性方面的研究目前仍主要集中在研究工业木质素化学结构和物理性质与其对DPPH等自由基的捕获性能来判断其抗氧化活性,对工业木质素在聚烯烃等高聚物中的抗热氧化性应用研究较少。一般商业抗氧化剂与聚合物基体应具有较好相容性、较少迁移、低的挥发性、稳定效率高和不损坏材料的力学性能等。上述要求对木质素在聚烯烃和橡胶领域中作为抗氧剂的应用提出了较为严格的要求。因此,为满足上述要求,一般需对工业木质素进行物理或化学改性。

[0004] 现有文献仅报道了化学溶剂分离法制备分级木质素来改善其在聚烯烃中的抗氧化性,该方法主要缺点在于制备的有效分级木质素含量太低,有效成分仅约6-20wt%。由于相容性对材料各项性能影响较大,此处本专利首次报道了采用化学法改性工业木质素来提高聚烯烃材料的抗氧化性。聚丙烯(PP)和线性低密度聚乙烯为常见的民用聚烯烃高分子,具有低密度、良好的耐溶剂性、低成本和优良的力学性能,从而被广泛应用于纤维、薄膜、隔热泡沫、板材、汽车和家居等领域。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于解决以上技术问题,提供一种用于聚烯烃的木质素基抗氧化剂及制备方法和应用,通过添加一种化学改性天然多酚,即工业木质素来大幅提高聚丙烯的抗热氧化稳定性,为造纸废液工业木质素资源的高效化利用和开发新型高效聚烯烃用天然多酚抗氧剂提供新思路。

[0006] 为解决上述问题,本发明采用以下技术方案:

[0007] 一种用于聚烯烃的木质素基抗氧化剂,包括以下原料以重量份计:

[0008] 工业木质素 100份,

[0009] 改性单体 50-200份,

[0010] 有机碱性催化剂 3-10份,

[0011] 溶剂 500份;

[0012] 所述改性单体为3,5-二叔丁基-4-羟基苯丙酰氯。

- [0013] 进一步地,所述工业木质素为硫酸盐木质素、烧碱木质素、有机溶剂木质素中任一种。
- [0014] 进一步地,所述有机碱性催化剂为三乙胺、1-甲基咪唑、吡啶中至少一种。
- [0015] 进一步地,所述溶剂为四氢呋喃或N,N-2甲基甲酰胺。
- [0016] 上述用于聚烯烃的木质素基抗氧化剂的制备方法,包括以下步骤:
- [0017] (1)将工业木质素和溶剂搅拌混合均匀;
- [0018] (2)然后依次加入改性单体、有机碱性催化剂,在40-80℃下,反应12-72h,采用沉淀剂将产物沉淀,抽滤、洗涤、干燥,得到用于聚烯烃的木质素基抗氧化剂。
- [0019] 进一步地,所述步骤(1)中的搅拌为磁力或机械搅拌。
- [0020] 进一步地,所述沉淀剂是蒸馏水或醇;所述洗涤是用蒸馏水或醇进行洗涤。
- [0021] 更进一步地,所述醇为甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇中的任一种。
- [0022] 上述用于聚烯烃的木质素基抗氧化剂的应用,将质量比为0.01-0.05:1的用于聚烯烃的木质素基抗氧化剂和聚烯烃混合均匀,再采用微型挤出机挤出成型,然后在180-200℃下,热压成型,热压时间5-20min,热压压力为3000psi。
- [0023] 进一步地,所述微型挤出机的挤出温度为180-200℃,挤出时间为4-5min,转速为60-100rpm。
- [0024] 进一步地,所述聚烯烃为线性低密度聚乙烯或等规聚丙烯。
- [0025] 更进一步地,所述线性低密度聚乙烯在190℃下的熔体流动指数为1g/10min。
- [0026] 本发明一种用于聚烯烃的木质素基抗氧化剂及制备方法和应用,与现有技术相比,其突出的特点和优异的效果在于:
- [0027] 1.本发明所提供的工业木质素来源回收的制浆造纸废液和生物乙醇工业,为可再生资源,价格仅约为商业抗氧化剂Irganox1010的1/20,价格十分低廉。
- [0028] 2.本发明所提供的经3,5-二叔丁基-4-羟基苯丙酰氯改性工业木质素可大幅提高PP的抗热氧化性。
- [0029] 3.本发明所提供的改性木质素基抗氧化剂添加量极低,质量分数仅占0.01就可大幅提高PP的起始热氧化诱导时间(OIT)
- [0030] 4.本发明的制备方法简单,制备成本低廉,制得的用于聚烯烃的木质素基抗氧化剂性能优异,对促进聚烯烃的应用发展和工业木质素的高附加值利用具有重要意义。

### 具体实施方式

- [0031] 以下通过具体实施方式对本发明作进一步的详细说明,但不应将此理解为本发明的范围仅限于以下的实例。在不脱离本发明上述方法思想的情况下,根据本领域普通技术知识和惯用手段做出的各种替换或变更,均应包含在本发明的范围内。
- [0032] 值得说明的是:1)以下实施例所用物料的份数均为重量份。2)采用DSC Model Q100测定共混膜的起始热氧化诱导时间(OIT);采用GB/T19466.6-2009测定材料的OIT。
- [0033] 实施例1
- [0034] 先将1份的硫酸盐木质素和99份的PP混合均匀后,在微型挤出机上以60 rpm经180℃,4 min混料后熔融挤出,制备出共混PP/硫酸盐木质素挤出料。将其在平板压板机上分别于180℃和室温下热压和冷压10 min,制备出PP/1wt%硫酸盐木质素共混膜;

[0035] 采用上述的制备方法和条件,制备出PP/1wt%烧碱木质素共混膜、PP/1wt%有机溶剂木质素共混膜;

[0036] 经检测,纯PP的OIT为6.2 min; PP/1wt%硫酸盐木质素共混膜的OIT为8 min; PP/1wt%烧碱木质素共混膜的OIT为7.1 min; PP/1wt%有机溶剂木质素共混膜的OIT为9.2 min; 0.1wt%Irganox1010/PP材料的OIT为17.2 min。

[0037] 实施例2

[0038] 先将1份的硫酸盐木质素与1份的LDPE混合均匀后,在微型挤出机上以60 rpm经160℃,4 min混料后熔融挤出,制备出共混LDPE/硫酸盐木质素挤出料;将LDPE/硫酸盐木质素挤出料在平板压板机上分别于180℃和室温下热压和冷压10 min,制备出LDPE/1wt%硫酸盐木质素共混膜;

[0039] 采用上述的制备方法和条件,制备出LDPE/1wt%烧碱木质素共混膜、LDPE/1wt%有机溶剂木质素共混膜。

[0040] 经检测,纯LDPE的OIT为9.4 min; LDPE/1wt%硫酸盐木质素共混膜的OIT为11.1 min;LDPE/1wt%烧碱木质素共混膜的OIT为10.0 min;LDPE/1wt%有机溶剂木质素共混膜的OIT为13.2min;0.1wt%Irganox1010/LDPE材料的OIT为19.2 min。

[0041] 实施例3

[0042] 先将100份的硫酸盐木质素与500份的四氢呋喃搅拌均匀后,依次加入50份的3,5-二叔丁基-4-羟基苯丙酰氯和3份的吡啶在70℃下反应24 h制得改性硫酸盐木质素(HP-KL1);将1份的HP-KL1和99份的PP混合均匀后,在微型挤出机上以60 rpm经180℃,4 min混料后熔融挤出,制备出共混PP/HP-KL1挤出料;将PP/HP-KL1挤出料在平板压板机上分别于180℃和室温下热压和冷压10 min,制备出PP/HP-KL1共混膜;

[0043] 采用上述的制备方法和条件,制备出改性烧碱木质素(HP-AK1)和改性有机溶剂木质素(HP-OL1);相应的,制备出PP/HP-AK1共混膜、PP/HP-OL1共混膜;

[0044] 经检测,PP/HP-KL1共混膜的OIT为9.5 min,PP/HP-AK1共混膜的OIT为8.0 min,PP/HP-OL1共混膜的OIT为10.6 min。

[0045] 实施例4

[0046] 先将100份的硫酸盐木质素与500份的四氢呋喃搅拌均匀后,依次加入100份的3,5-二叔丁基-4-羟基苯丙酰氯和3份的吡啶在70℃下反应24 h制得改性硫酸盐木质素(HP-KL2);将1份的HP-KL2和99份的PP混合均匀后,在微型挤出机上以60 rpm经180℃,4 min混料后熔融挤出,制备出共混PP/HP-KL2挤出料;将PP/HP-KL2挤出料在平板压板机上分别于180℃和室温下热压和冷压10 min,制备出PP/ HP-KL2共混膜;

[0047] 采用同样制备方法和条件,制备出改性烧碱木质素(HP-AK2)和改性有机溶剂木质素(HP-OL2),相应的,制备出PP/HP-AK2共混膜、PP/HP-OL2共混膜;

[0048] 经检测,PP/ HP-KL2共混膜的OIT为12.3 min,PP/HP-AK2共混膜的OIT为11.2 min,PP/HP-OL2共混膜的OIT为13.5 min。

[0049] 实施例5

[0050] 先将100份的硫酸盐木质素与500份的四氢呋喃搅拌均匀后,依次加入200份的3,5-二叔丁基-4-羟基苯丙酰氯和6份的吡啶在70℃下反应24 h制得改性硫酸盐木质素(HP-KL3);将1份的HP-KL3和99份的PP混合均匀后,在微型挤出机上以60 rpm经180℃,4 min混

料后熔融挤出,制备出共混PP/HP-KL3挤出料;将PP/HP-KL3挤出料在平板压板机上分别于180℃和室温下热压和冷压10 min,制备出PP/HP-KL3共混膜;

[0051] 采用同样制备方法和条件,制备出改性烧碱木质素(HP-AK3)和改性有机溶剂木质素(HP-OL3);相应的,制备出PP/HP-AK3共混膜、PP/HP-OL1共混膜;

[0052] 经检测PP/HP-KL3共混膜的OIT为14.2 min,PP/HP-AK3共混膜的OIT为12.1 min,PP/HP-OL1共混膜的OIT为15.7 min。

[0053] 实施例6

[0054] 先将100份的硫酸盐木质素与500份的四氢呋喃搅拌均匀后,依次加入50份的3,5-二叔丁基-4-羟基苯丙酰氯和3份的吡啶在70℃下反应24 h制得改性硫酸盐木质素(HP-KL1);将1份的HP-KL1和99份的LDPE混合均匀后,在微型挤出机上以60 rpm经180℃,4 min混料后熔融挤出,制备出共混LDPE/HP-KL1挤出料;将LDPE/HP-KL1挤出料在平板压板机上分别于180℃和室温下热压和冷压10 min,制备LDPE/HP-KL1出共混膜;

[0055] 采用同样制备方法和条件,制备出改性烧碱木质素(HP-AK1)和改性有机溶剂木质素(HP-OL1);相应的,制备出LDPE/HP-AK1共混膜、LDPE/HP-OL1共混膜;

[0056] 经检测LDPE/HP-KL1共混膜的OIT为12.9 min,LDPE/HP-AK1共混膜的OIT为11.1 min,LDPE/HP-OL1共混膜的OIT为14.8 min。

[0057] 实施例7

[0058] 先将100份的硫酸盐木质素与500份的四氢呋喃搅拌均匀后,依次加入100份的3,5-二叔丁基-4-羟基苯丙酰氯和3份的吡啶在70℃下反应24 h制得改性硫酸盐木质素(HP-KL2);将1份的HP-KL2和99份的LDPE混合均匀后,在微型挤出机上以60 rpm经180℃,4 min混料后熔融挤出,制备出共混LDPE/HP-KL2挤出料;将LDPE/HP-KL2挤出料在平板压板机上分别于180℃和室温下热压和冷压10 min,制备出LDPE/HP-KL2共混膜;

[0059] 采用同样制备方法和条件,制备出改性烧碱木质素(HP-AK2)和改性有机溶剂木质素(HP-OL2);相应的,制备出LDPE/HP-AK2共混膜、LDPE/HP-OL2共混膜;

[0060] 经检测,LDPE/HP-KL2共混膜的OIT为14.1 min,LDPE/HP-AK2共混膜的OIT为12.3 min,LDPE/HP-OL2共混膜的OIT为16.4 min。

[0061] 实施例8

[0062] 先将100份的硫酸盐木质素与500份的四氢呋喃搅拌均匀后,依次加入200份的3,5-二叔丁基-4-羟基苯丙酰氯和6份的吡啶在70℃下反应24 h制得改性硫酸盐木质素(HP-KL3);将1份的HP-KL3和99份的LDPE混合均匀后,在微型挤出机上以60 rpm经180℃,4 min混料后熔融挤出,制备出共混LDPE/HP-KL3挤出料;将LDPE/HP-KL3挤出料在平板压板机上分别于180℃和室温下热压和冷压10 min,制备出LDPE/HP-KL3共混膜;

[0063] 采用同样制备方法和条件,制备出改性烧碱木质素(HP-AK3)和改性有机溶剂木质素(HP-OL3);相应的,制备出LDPE/HP-AK3共混膜、LDPE/HP-OL3共混膜;

[0064] 经检测,LDPE/HP-KL3共混膜的OIT为16.6 min,LDPE/HP-AK3共混膜的OIT为15.2 min,LDPE/HP-OL3共混膜的OIT为18.9 min。