

纳米粒子增强聚合物环境稳定性的研究进展

刘 鹏,王 峰,陈 娟,丁艳芬,张世民,阳明书*

(中国科学院化学研究所工程塑料重点实验室,北京 100190)

摘要:聚合物的老化行为及防老化研究是聚合物材料的基础科学问题和热点领域之一。本文详细介绍了聚合物材料常见的热氧老化和光氧老化的过程和机理、防老化原理和方法、各种抗老化助剂的种类以及评价方法等,重点介绍了本课题组近几年来使用纳米粒子作为抗老化助剂的研究成果,主要包括纳米二氧化硅、纳米二氧化钛和纳米氧化锌等。

关键词:热氧老化;光氧老化;纳米二氧化硅;纳米二氧化钛;纳米氧化锌;复合材料

引言

近几十年来,随着石油化工行业的技术进步,各种聚合物材料及其制品得到蓬勃发展。由于具有轻便、耐用、价格低廉等诸多优点,它们广泛应用于工业、农业、军事等国民经济的各个部门和人们的日常生活当中。聚合物材料在加工、贮存和使用中,由于各种因素的影响,如与空气接触、受到光的照射、水汽影响等,都会发生复杂的物理化学变化,即发生老化,导致了其物理性能,特别是力学性能的下降,影响了材料的使用。聚合物材料的老化是不可避免、不可逆的客观规律。因此,研究聚合物材料的老化与稳定有着非常重要的意义。导致聚合物材料老化的因素可以分为内因和外因两个方面。内因是老化的本质因素,外因是条件,它通过内因使聚合物材料老化。内因主要包括聚合物材料的组成、聚合物的链结构及其所处的聚集状态,以及聚合物中本来具有的或者加工时外加的杂质等。外因是指聚合物材料所处的使用环境,光、热、氧、臭氧、水、化学药品、高能辐射、机械力、微生物、昆虫等都是重要的外部因素。老化是一个较为复杂的过程,光、热、氧是促成材料性能劣化的三个重要环境因素,聚合物材料的老化主要分为热氧老化和光氧老化。

1 热氧老化

聚合物在加工、贮存和使用中,都会与空气接触。在一定温度下,聚合物会与空气中的氧发生反应而降解,这种降解称为热氧老化。1946年,Bolland^[1]首先对热氧老化进行了全面和深入的研究。聚烯烃模型化合物的吸氧量对时间的变化如图1所示。大多数聚合物的热氧老化也有类似氧吸收对时间呈S形曲线的热性。

从图1中可以看出,反应初期AB段近似平行于时间轴,BC段曲线斜率显著上升,CD段又趋于平稳。纯聚合物的吸氧曲线从A点开始,若加有助剂,吸氧曲线才有OA段。AB段是聚合物氧化的诱导期,BC段显示热氧老化是一个自动氧化过程。氧化速率急剧加快,直至达到一个最大值,最后反应渐渐停止,曲线CD趋于平坦。自动氧化反应是热氧老化的主要特征,也是热氧老化的核心。

1.1 聚合物热氧老化反应机理

热自动氧化反应是按典型链式自由基机理进行的、具有自动催化特征的热氧化反应^[1]。大多数聚合

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.09.009

收稿:2016-05-30;修回:2016-07-18;

基金项目:国家自然科学基金重点项目(No.51133009);

作者简介:阳明书,男,研究员,研究方向为聚合物杂化与纳米复合材料;

* 通讯联系人,E-mail:yms@iccas.ac.cn.

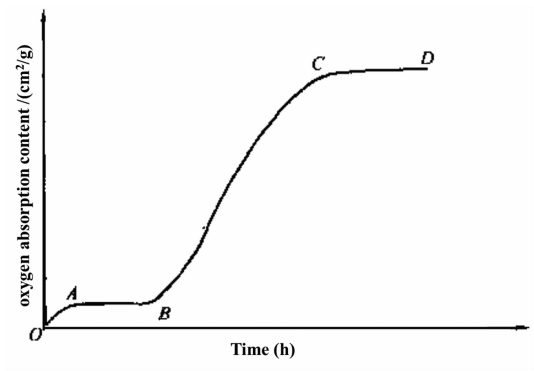


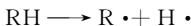
图 1 聚烯烃在热氧老化过程中的吸氧曲线^[1]

Figure 1 The oxygen absorption content versus time during the thermal-oxidation degradation of polyolefin^[1]

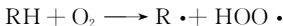
物都进行自动氧化反应,只是速度不同。自动氧化过程大致如下^[2]。

(1)引发

聚合物受到热或光和其它因素作用后,在分子的弱点上首先引发出自由基:

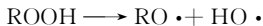


或聚合物与氧作用:

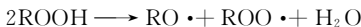


聚合物在室温下一般难以直接由氧引发出自由基。但对聚丙烯等在分子链上有供电子基团的聚合物则可能发生。在分子链上有供电子基团使 C—H 键电子云密度增大,在强吸电子基的影响下,容易使一个电子转移至氧气,完成上述的反应。

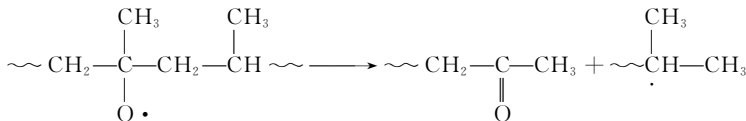
(2)增长



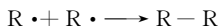
当 ROOH 积累增多后,它会分解成新的自由基并参与链反应:



RO 自由基除上述可进一步引发 RH 外,还可以通过歧化反应而发生断链,生成一个含有羰基的化合物和另一个自由基:



(3)终止 这里主要是自由基相互碰撞而发生双基偶合终止:



有时也可能产生交联:



链增长阶段生成的 ROOH, 是在链式反应中最初生成的产物。它可均裂成几种自由基。单分子均裂产生的 RO 和 HO 自由基, 双分子均裂产生的 RO 和 ROO 自由基。这些自由基与聚合物分子作用, 又引发了更多的自由基。因此, ROOH 的积累和分解加快了氧化反应速率, 被认为是自动氧化的主要原因。

各类聚合物的热氧稳定性有很大不同, 甚至同一种聚合物在不同的外界条件下, 其热氧稳定性也有不同, 这主要是它们的结构不同所致。结构因素主要有聚合物的饱和程度、支化结构、取代基和交联键、结晶度、金属离子等。

1.2 热氧老化稳定化

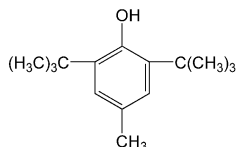
改变聚合物的结构可以改变其热氧稳定性。但这种改性的方法对通用型聚合物来说有一定的局限性。它有可能使成本急剧上升或者使聚合物丧失某些优良性能。因此, 对大多数聚合物而言, 添加氧稳定剂, 即抗氧剂以提高热氧稳定性是主要的办法^[3, 4]。抗氧剂的选择和使用须根据聚合物的性质、制造、贮存和应用的条件而定。

抗氧剂可以分为两大类^[5]: 一类为主抗氧剂, 又称为自由基捕获剂。它们能与自动氧化过程中的烷基过氧自由基 ROO·、烷氧自由基 RO· 和羟基自由基 HO· 等发生反应, 中断自由基的链式反应。它们的加入改变了自动氧化历程; 第二类称为辅助抗氧剂, 它们能分解在自动氧化过程中产生的氢过氧化物 ROOH 而不生成自由基。辅助抗氧剂的加入只降低氧化速率, 不改变自动氧化历程。

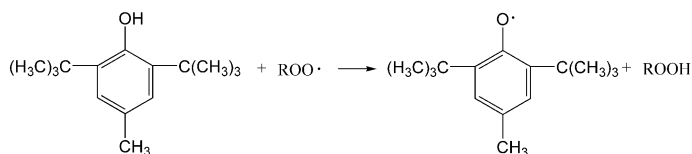
主抗氧剂可以分为氢给予体、电子给予体、自由基捕获体和苯并呋喃酮等四种。

(1) 氢给予体

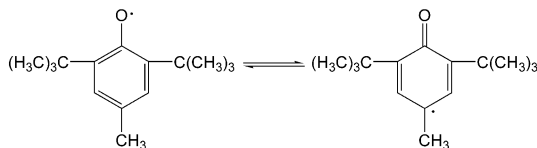
氢给予体包含仲芳胺和受阻酚抗氧剂。在仲芳胺和受阻酚中, 分别含有反应性的 NH 和 OH 官能团, 它们能与聚合物争夺过氧自由基, 从而使自由基链式增长受到抑制。以抗氧剂 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT)与过氧化自由基的反应过程来说明这种抗氧剂的作用机理^[6, 7]。BHT 的化学结构式如下:



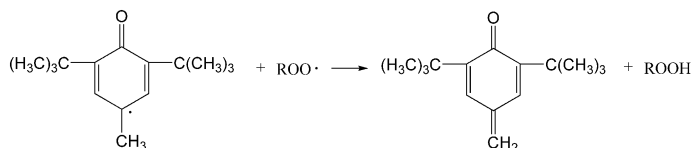
当 BHT 遇到过氧化自由基时产生如下反应^[7]:



形成的酚氧自由基可通过共振而稳定,



这种共振结构还能和另一个过氧自由基作用:



BHT 是一种很高效的抗氧剂, 其缺点是易使产品泛黄和具有高挥发性。

$N-N'$ -二- β -萘基-对苯二胺^[8], 是一种胺类抗氧化剂, 它除了具有优良的抗氧化性能外, 还有良好的热稳定和抑制铜、锰等金属离子催化的作用。

(2) 电子给予体

不含反应性官能团的叔胺, 也具有抗氧化性能。它们的作用机理还不是很清楚。一般认为, 它们可以给出电子, 在反应中生成 Wuerster 自由基离子^[9, 10]。

(3) 自由基捕获体

凡是能捕获自由基, 形成的产物不再引发自由基链式反应的物质, 统称为自由基捕获体^[11, 12]。常见的自由基捕获剂为醌类化合物。炭黑和某些多环芳烃也是自由基捕获体。

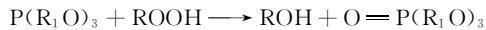
(4) 苯并呋喃酮类

苯并呋喃酮类是一种新型的抗氧化剂^[13]。氢给予体和电子给予体只能终止过氧自由基, 而不能捕获烷基自由基。醌类化合物可捕获各类自由基, 但它易于造成色污, 生产中只作为阻聚剂。苯并呋喃酮类抗氧化剂, 能够捕获两个大分子自由基, 第一步它先作为氢给予体, 捕获一个大分子自由基, 第二步可与另一个大分子自由基结合。在氧气含量较低条件下, 它是优良的烷基自由基捕获剂。当它与其它抗氧化剂并用时, 具有优异的协同效应, 大大提高了性价比。

辅助抗氧化剂是一种能分解氢过氧化物而不产生自由基的化合物, 它主要有亚磷酸酯类^[14~16]和有机硫化物^[17]两类。

(1) 亚磷酸酯类

亚磷酸酯 $(R_1O)_3P$, 式子中 R_1 是烷基、芳基或环烷基取代基。亚磷酸酯能将氢过氧化物还原成相应的醇, 其自身则氧化为磷酸酯, 如下式:



此外, 亚磷酸酯与过氧化自由基和烷氧自由基也能反应, 与酚类抗氧化剂并用效果更佳。

(2) 有机硫化物

硫醚(RSR)可将两分子氢过氧化物转变为醇。Scot 等^[18]证实, 含硫有机酸是氢过氧化物的分解剂, 其氧化后形成的二氧化硫和三氧化硫更是有效的氢过氧化物分解剂。有机硫化物和硫醚等本身是具有催化作用的抗氧化剂, 它们的氧化物才是有效的氢过氧化物分解剂。

当将两种或两种以上的抗氧化剂结合使用时, 发现它们之间存在协同效应、加合效应和拮抗效应三种情况^[3]。协同效应是指两种(或多种)抗氧化剂结合使用的效果, 超过分别使用的效果的总和。从机理上看, 协同效应分为两类: 均协同效应和杂协同效应(又称非均协同效应)。由两种或多种作用机理相同, 但其活性与各自不同的抗氧化剂配合后, 产生的协同效应, 称均协同效应。与两种或多种作用机理不同的抗氧化剂配合后, 产生的协同效应, 称杂协同效应。主抗氧化剂和辅助抗氧化剂的配合使用, 可视为杂协同效应。拮抗效应是指两种(或多种)抗氧化剂结合使用的效果差于分别单独使用的效果。加合效应是指单独使用和与其它抗氧化剂配合使用效果不变。

1.3 酚类抗氧化剂的发展趋势

受阻酚类抗氧化剂是聚合物中应用最广泛、用量最大的抗氧化剂。传统的受阻酚抗氧化剂分子量较小, 在加工和使用过程中易挥发, 耐抽提性和耐高温加热性差, 既不能保证聚合物材料的热氧稳定性, 又会因为其物理流失而污染环境^[19~21]。随着技术的发展, 许多新型受阻酚抗氧化剂正在不断研发与应用, 与传统产品相比, 显示出更优异的抗氧化效率和耐变色性等。目前, 抗氧化剂的发展趋势主要是制备高分子/聚合型抗氧化剂、反应型抗氧化剂、多功能抗氧化剂及生物抗氧化剂等^[22]。

大多数聚合物材料需经过 200~350℃ 热加工才能成为有用的部件, 因此所用抗氧化剂热稳定性非常重要。近年来研究表明, 提高分子量是改进抗氧化剂稳定性及其效率的重要手段。高分子抗氧化剂具有高的热稳定性、耐抽提性、挥发性低、相容性好等优点。聚合型抗氧化剂的合成主要是通过单体均聚或共聚、大分子官能化反应、单体型稳定剂的氢甲基硅烷基化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^[23]。

反应型抗氧剂也称为高分子结合型抗氧剂^[24],它通过含有反应基团的抗氧剂,在聚合物热加工或聚合中,通过化学反应或自由基反应键合在所保护的聚合物链上,从而达到高分子抗氧剂所具有的耐热、耐抽提、易相容的效果。反应型抗氧剂主要有以下几种结构:

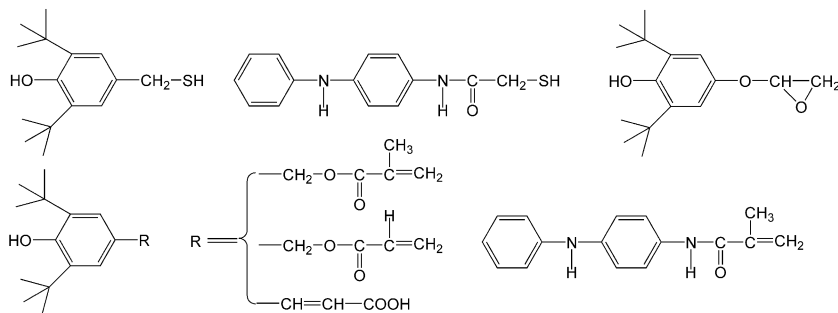


图 2 一些反应型抗氧剂结构式

Figure 2 Structure of several reactive antioxidants

多功能稳定剂的合成是近期抗氧剂发展的新方向。此类稳定剂是在同一分子中含有几种不同的稳定性官能团,故其具有一剂多功效的特性,且常出现自协同效应,抗氧效率高。多功能抗氧剂可以通过抗氧剂单体和其它稳定功能单体共聚合反应、大分子反应和功能基团反应而获得。常见的多功能稳定剂有 Irganox 1035、Irganox 1425、Tinuvin 144 等。Irganox 1035 是一种含硫的受阻酚稳定剂。

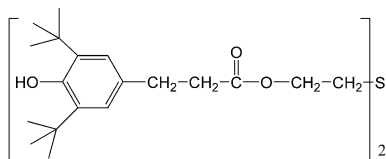


图 3 抗氧剂 Irganox 1035 的结构式

Figure 3 Structure of Irganox 1035

生物抗氧剂一般是无毒的,可以在食品、油脂和医疗保健中应用。模拟生物抗氧剂合成是近年来抗氧剂研究的热点之一。人工合成的 Vitamin-E 已作为抗氧剂用于聚合物加工中,无产品颜色污染问题^[25~27]。

1.4 抗氧剂效率的测试方法

抗氧剂的效率需要通过一定的实验方法来测试,而对于在聚合物材料贮存、加工或使用的各个阶段,测试手段是不同的。例如,加工过程可以用单次或多次挤出等来模拟,如溶体质量流动速率(MFR)、熔体体积流动速率(MVR)等参数进行测定^[28, 29]。但是,在贮存或使用条件下测试抗氧剂性能,耗时通常以年计。在这种情况下,需要运用加速测试方法,以缩短测试时间,如提高测试温度、减少样品厚度、在纯氧条件下或高压条件下测试等。

加速老化实验是将聚合物材料暴露在高温、高氧气浓度或者高光照强度下,以加速聚合物的氧化过程,得到比较显著的、可测的聚合物的性能变化^[30]。将聚合物置于一定温度、持续通风的老化烘箱中一段时间是评价聚合物产品的氧化稳定性的标准方法之一,即热烘箱老化法。自然老化实验是将聚合物材料试样置于自然气候条件下暴露,使其经受日光、温度、氧等气候因素的综合作用,通过测定其性能的变化来评价聚合物材料的耐候性^[31, 32]。进行的测试一般是拉伸强度、黄度指数(YI)、羧基指数(CI)、断裂强度以及脆韧转变范围等^[33, 34]。而评价聚合物配方的加工稳定性,必须在聚合物熔体状态中进行。用 TGA 或 DSC 等就可以得到一些有用的信息。

热分析方法是测试抗氧剂效率快速而简单的方法。常用的方法包括热重分析法(TGA)、差热分析

法(DTA)和差示扫描量热法(DSC)。TGA 用于测量以恒定速率加热的样品质量的改变,或者是在可控的气氛下,样品在给定温度下快速达到平衡时质量的变化。TGA 也可用来测试聚合物材料的氧化诱导时间:在恒定的温度下,从通氧气开始,直到 TG 曲线上发生增重的时间,称为氧化诱导时间(OIT)。根据诱导时间的长短可评价聚合物材料的耐热氧稳定性^[35]。

DSC 测试聚合物材料氧化诱导时间(OIT)的程序如下^[36~38]:将少量样品置于敞开的 DSC 容器中,在惰性气氛下升温到某一温度,达到温度平衡后,转换为氧化性气氛(如纯氧),并开始计时,测定氧化放热的外推起始时间,以此来衡量材料的热氧化稳定性(如图 4 所示)。

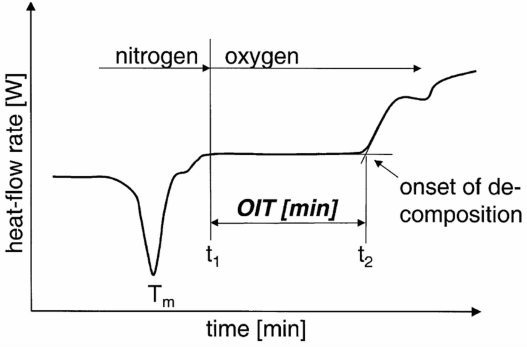


图 4 确定氧化诱导时间计算方法的示意图^[36~38]

Figure 4 Schematic diagram for the determination of OIT as the time period between t_1 and t_2 ^[36~38]

可根据材料的稳定程度来选择恒定的温度和氧化气氛的压力。对于聚烯烃,可按照 ISO 11357-6 2013 标准测试。也可采用动态升温法,在空气或氧气中将试样以 10℃/min 速率升温,以氧化的起始温度(OIT*)^[37]作为氧化稳定性的评价(如图 5 所示)。两种方法的比较列于表 1 中。

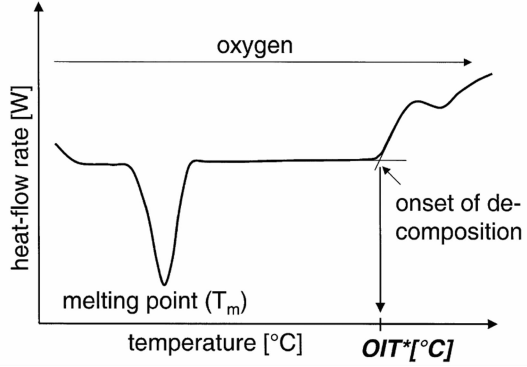


图 5 确定氧化诱导温度计算方法的示意图^[37]

Figure 5 Schematic diagram for the determination of OIT* as the onset temperature of decomposition^[37]

表 1 两种氧化诱导测试原理的比较

Table 1 Correlation and comparison of the two oxidation induction measuring principles

	OIT (氧化诱导时间)	OIT* (氧化诱导温度)
已成为标准	是	否(芬兰除外)
测试原理	静态	动态
前期准备	需要(需确定测试温度)	不需要
气体切换	需要	不需要
氧化起始信号	部分样品难以识别和分析	大部分易于识别和分析

化学发光(Chemiluminescence, CL)作为研究聚合物氧化降解的一种极为敏感的方法,已经得到了普遍认可,它是通过标示固体或液体系统中被化学反应激活的分子所释放出的光子来工作的^[39~42]。

2 光氧老化

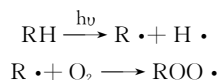
聚合物在吸收紫外线后,容易形成电子激发态。这种激发态有两种变化:一种是通过光物理过程,将吸收的光能转变为波长较长的光,或无害的热能释放出去,使激发态分子恢复到基态;另一种是产生光化学过程,使聚合物破坏。在大气环境中,聚合物还受到氧的作用,造成光氧老化。光降解有两种基本类型——无规降解和解聚^[43~45]。无规降解是高分子链无规断裂而生成自由基的降解,即断链发生在任意点上,产生的碎片大多数要比单体单元大。在相对分子质量增减的反应中,交联反应和降解反应为一对竞争反应。当降解反应胜过交联反应而使相对分子质量逐渐下降时,叫做无规降解。解聚反应是一个链反应,是发生在高分子末端链节上,一经产生自由基,就从该位置一个单体接一个单体逐渐分解下去的反应,可以看做聚合的逆反应。

2.1 光氧老化的机理

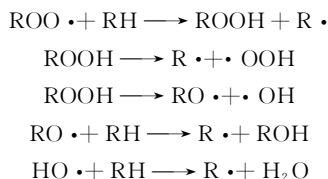
光氧老化的机理与热氧老化的机理非常相似,也是通过引发反应,增长反应和终止反应三个阶段进行的^[2]。只是其引发源较热氧老化更多。此外,增长阶段会受到光的影响。

(1) 引发反应

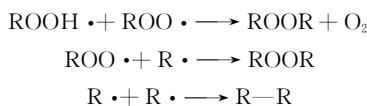
聚合物在高能辐射下,形成激发态,再分解为自由基。自由基与氧反应,迅速形成过氧化物:



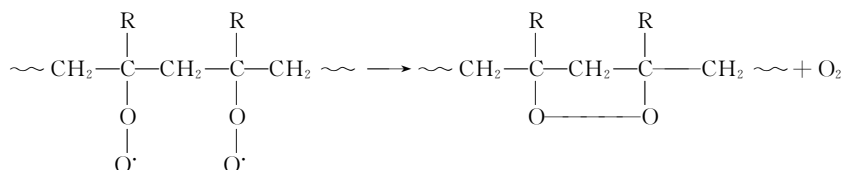
(2) 增长阶段



(3) 终止反应



当氧气的浓度较高时,终止反应几乎全部按照上述的第一种方式进行。在低氧条件下,第二种终止方式就成为主要的终止方式。如果两个过氧自由基处于邻近位置,则它们还可以结合成稳定的环过氧化物或环氧化物,反应按照下列方程进行:



此外,聚合物的自由基可以互相结合,也可以与聚合物过氧自由基结合发生交联反应。断裂和交联也可以同时发生,断裂使聚合物相对分子质量降低,交联则产生脆性的网状分子。整个过程取决于被辐照聚合物的化学和物理结构。

一般说来,含双键的聚合物易于吸收紫外线,仅仅含有单键的聚合物几乎不吸收紫外线。但事实上任何聚合物都不可避免地含有杂质,如微量的催化剂残余、添加剂以及在生产及加工过程中带入的金属离子、微量氢过氧化物和含羰基化合物等。这些物质的光吸收都可能引发光氧化反应,所以,氢过氧化

物、酮、羧基、羰基和醛基等,都可以成为引发源。

2.2 光氧老化的稳定化

光氧老化稳定的方法也分为两种,一是改变聚合物的结构,合成具有高度光稳定结构的聚合物;另一种方法是采用添加各种光稳定剂的方法。常见的光稳定剂有四大类:光屏蔽剂、紫外光吸收剂、猝灭剂和受阻胺光稳定剂^[46, 47]。

(1) 光屏蔽剂

光屏蔽剂的功能是在当光达到聚合物表面时,将其反射或吸收掉,或者减少其透射到聚合物内部,从而使聚合物本体不受光的损害。光屏蔽剂分为表面防护剂和颜料。颜料主要是一些无机颜料,如炭黑、二氧化钛、氧化锌、氧化铁、红色氧化铅等。

(2) 紫外线吸收剂

紫外线吸收剂是一类能强烈地、选择性吸收紫外线的化合物。它吸收紫外线后,进行能量转换,以热能形式或无害的低能辐射方式,将吸收的能量释放。紫外线吸收剂是光稳定剂中最主要的一类稳定剂。按它们的化学结构,可以分为水杨酸苯酯类、邻羟基二苯甲酮类、邻羟基苯并三唑类、羟基苯三嗪类等。

(3) 猝灭剂

猝灭剂是通过分子间的能量转移,有效地将处于激发态的聚合物分子内的过剩能量猝灭,使其回到基态,它又可称为能量转移剂。猝灭剂大都是过渡金属,如镍、钴等的螯合物。

(4) 受阻胺光稳定剂

受阻胺光稳定剂(hindered amine light stabilizer, HALS)是一种多功能的光稳定剂。具有捕获自由基、分解氢过氧化物、转移激发态分子能量以及捕获单线态氧能量等作用。受阻胺是一类高效的光稳定剂,若将它与普通紫外线吸收剂或普通的抗氧剂并用,将有更佳的效果。由于受阻胺的多功能性,它的发展极快。就它发展的方向来说,主要有以下几个:相对分子质量高的受阻胺;非碱性或低碱性的受阻胺;非哌啶结构的受阻胺;在其分子中引入其它功能基团;开发反应型受阻胺,使它能在成型加工时,键合或接枝到聚合物分子上去,形成具有长久性的光稳定聚合物。

2.3 光氧老化的测试方法

研究聚合物材料的光氧老化可通过室外自然暴晒和实验室加速光老化方法进行。实验室紫外灯光老化是研究聚合物材料光氧老化常用的方法。评价聚合物材料光氧降解的程度有多种方法,首先是一些可目测的特性,如表面裂缝、表面光泽、表面灰化、颜色变化等^[48, 49, 59];其次是力学性能(断裂伸长率、拉伸强度及冲击强度等)的变化^[50, 51];还有一些物理方法,如分子量及分子量分布的测定、溶液或熔体粘度的测定^[52~54];光谱方法,如红外光谱测定羰基吸收等^[55~58]。

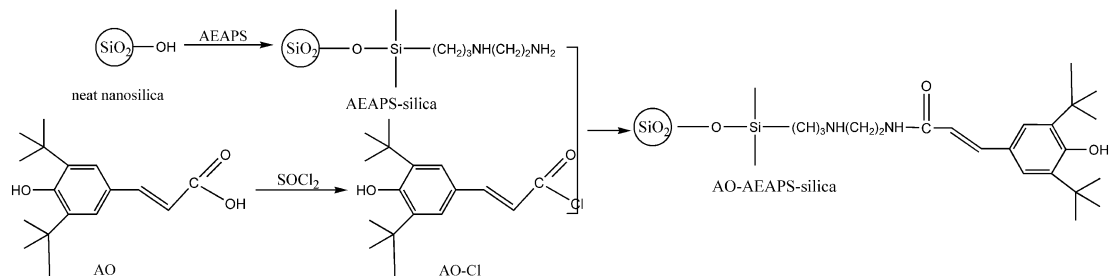
3 纳米粒子作为抗老化助剂研究进展

由于分子量较低,传统的抗老化助剂在加工过程中容易降解或挥发,并且在长期的使用过程中容易迁徙^[60~63]。为了克服这些缺点,人们采取了一系列相关的措施。其中一个方法是增加抗老化助剂的分子量。但是,人们发现在一些极端的使用环境下高分子量的抗氧剂仍然会产生物理流失,如抗氧剂 Irganox® 1010 和 Irganox® 1076^[62~64]。另外,常采用的方法是将抗老化助剂接枝到聚合物骨架上或者使用抗老化单体与聚合物单体进行共聚^[65, 66]。例如,通常将带有受阻酚基团的分子使用自由基聚合的方式接枝到聚烯烃^[67~69]。

我们发现,将抗老化助剂基团接枝到纳米二氧化硅表面或者使用无机纳米粒子作为抗老化助剂能明显提高其耐挥发性和耐抽提性。下面介绍目前的工作进展,主要分为纳米二氧化硅接枝功能助剂、纳米二氧化钛和纳米氧化锌。

3.1 纳米二氧化硅

高晓薇等^[70~72]将抗氧化剂(3,5-二叔丁基-4-羟基-苯基丙烯酸, AO)分子通过化学方法接枝到纳米二氧化硅表面,制备出表面接枝抗氧化剂的纳米二氧化硅。具体的方法为首先使用氨基硅烷偶联剂改性纳米二氧化硅表面,然后以硅烷偶联剂做桥联将反应型抗氧化剂接枝到纳米二氧化硅表面,如反应式所示。



通过透射电镜(TEM)照片可以发现,与纯纳米二氧化硅相比,表面接枝抗氧化剂分子后,纳米粒子团聚现象减少。通过热重测试(TGA)数据计算出表面接枝抗氧化剂的纳米二氧化硅接枝量可以达到 10% (wt)左右。

使用表面接枝抗氧化剂的纳米二氧化硅与低密度聚乙烯(LDPE)通过熔融共混的方式制备了低密度聚乙烯纳米复合材料^[70]。通过示差扫描量热法(DSC)测试了 LDPE 纳米复合材料的氧化诱导时间。在含有相同摩尔质量抗氧化剂的情况下,LDPE/表面接枝抗氧化剂纳米二氧化硅复合材料在 200℃下的氧化诱导时间(45.3min)高于 LDPE/AO 复合材料的氧化诱导时间(33.8min)。抗氧化剂接枝到纳米二氧化硅表面后其耐溶剂抽提性比小分子抗氧化剂大大提高,如图 6 所示。

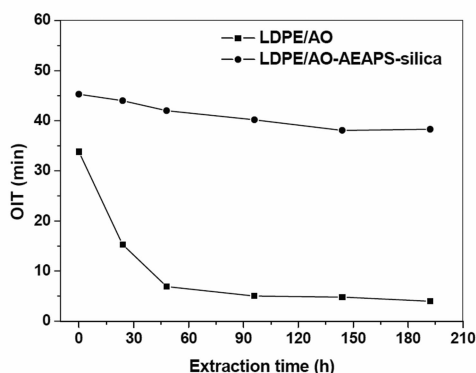


图 6 LDPE 复合材料氧化诱导时间与抽提时间关系图^[70]

Figure 6 OIT versus extraction time of LDPE/AO and LDPE/AO-AEAPS-silica compounds^[70]

同时使用熔融共混的方式制备了聚丙烯(PP)纳米复合材料,研究结果表明 PP/表面接枝抗氧化剂纳米二氧化硅复合材料的热氧稳定性明显高于 PP/AO 复合材料^[71]。经过六周的加速热氧老化实验(120℃)后,拉伸强度的保留率为 71.5%,而 PP/AO 复合材料经过一周的加速热氧老化试验后,拉伸强度的保留率仅为 7.8%。

董全霄等^[73, 74]使用类似的方法,通过硅烷偶联剂的桥联作用,将 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)接枝到纳米二氧化硅表面,接枝率为 3.2%(wt)。通过熔融共混制备聚丙烯/DOPO 接枝二氧化硅纳米复合材料,TGA 实验结果表明向 PP 中加入 5%(wt)表面接枝 DOPO 的纳米二氧化硅,复合材料的半失重温度(T50%)可以提高 62℃。通过分析粒子在基体中的分散性和材料的降解动力学发现,向 PP 中加入表面接枝 DOPO 的纳米二氧化硅后材料的降解发生明显变化,降解活化能显著提高,如图 11 所示。分析原因可能是 DOPO 接枝纳米二氧化硅在材料降解过程中缓慢释放 PO·自由基,PO·自由基可以进一步清除 PP 降解过程中生成的 HO·和 H·自由基等,中断了材料的降解,改变了材料的降解动

化实验结果表明,表面接枝紫外线吸收剂基团的纳米二氧化硅同样能赋予复合材料优异的耐热氧稳定性,同时两种功能化纳米粒子对复合材料的长期热氧老化表现出一定的协同作用。长期热氧老化过程中复合材料的熔融结晶行为也说明了功能化纳米粒子的加入能共提高复合材料的热氧稳定性^[76]。通过红外光谱表征了复合材料薄膜在紫外光照射下的降解程度,发现功能化纳米粒子的加入可以在一定程度上抑制复合材料的光氧降解。复合材料薄膜的紫外可见吸收光谱和荧光光谱测试表明,表面接枝紫外线吸收剂基团的纳米二氧化硅能够吸收部分紫外光,同时会通过激发出高波长的蓝光来转移能量,如图 9 所示。

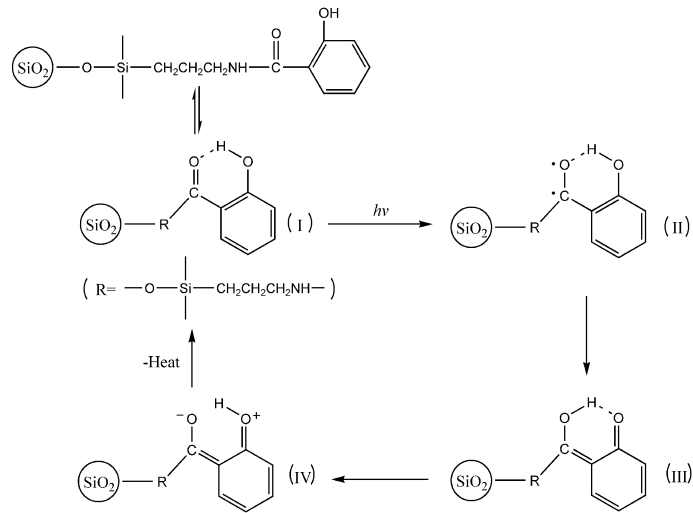


图 9 SiO₂-APTMS-UVA 吸收紫外线原理图^[75]

Figure 9 The mechanism of how SiO₂-APTMS-UVA absorb UV light^[75]

采用两种功能化纳米二氧化硅,通过原位悬浮聚合的方法制备了聚氯乙烯(PVC)树脂颗粒^[76],系统地分析了原位聚合的工艺,发现聚合温度和压力变化平稳,操作方便,整个过程易于控制,而且聚合反应过程的稳定性、重复性及规律性都较好,显示出聚氯乙烯树脂原位悬浮聚合的良好工业生产可行性。同时发现,纳米二氧化硅的加入能够缩短聚合时间。纳米二氧化硅的引入对聚氯乙烯树脂的品质并没有产生明显影响。对聚氯乙烯树脂颗粒形态进行研究发现,功能化纳米二氧化硅的引入能够使聚氯乙烯树脂的颗粒粒径降低,其表面变得粗糙,颗粒的孔隙率增加,改善了聚氯乙烯树脂的颗粒形态,增大了树脂粉料的室温吸油率,提高了材料的塑化加工性能。通过 TGA 测试发现,功能化纳米二氧化硅的加入能够在一定程度上提高聚氯乙烯树脂的热稳定性。刚果红实验发现,抗氧化剂基团接枝纳米二氧化硅的加入可以使聚氯乙烯树脂的变色时间变长。紫外光老化实验发现,添加有表面接枝紫外线吸收剂基团纳米二氧化硅的聚氯乙烯树脂更耐光氧老化,黄色指数低于其余样品。

陈景等^[77]将反应型抗氧化剂通过酯交换法直接接枝到纳米二氧化硅的表面,制备出表面接枝抗氧化剂的纳米二氧化硅,对其结构进行了表征。抗氧化剂的接枝量在 2%(wt)~4%(wt)之间。实验结果表明:抗氧化剂接枝到纳米二氧化硅表面后,抗挥发性、耐迁移性均得到了提高。选取聚丙烯粉料作为研究基体,研究了表面接枝抗氧化剂的纳米二氧化硅在聚烯烃中的抗光氧行为。实验表明,接枝抗氧化剂后的纳米二氧化硅比未接枝前在 PP 中表现出了更加优异的抗光老化性能。同时研究了 PP 及 PP/表面接枝抗氧化剂纳米二氧化硅复合材料在氮气和空气气氛下的热降解行为,结果显示,二氧化硅粒子的加入均会不同程度的提高 PP 材料的热稳定性和热氧稳定性。

3.2 纳米二氧化钛

齐琳等^[78~80]选用了合适的晶型控制剂,使用三氯化钛(TiCl₃)在温和条件下制备了比表面积大、粒径分布窄、结晶度高、纯度高的金红石型二氧化钛纳米棒。其后通过二氧化硅表面包覆和进一步高温热

处理,抑制了二氧化钛纳米棒的光催化活性,减少了粒子表面上的羟基含量,从而制备出了在聚烯烃中分散良好、光化学性质稳定的纳米二氧化钛(CST)。

与球形纳米二氧化钛相比,CST 纳米棒有更大的比表面积、更优异的紫外屏蔽性,在聚合物中的分散性更好,因而表现出更高的光稳定化效果。CST 与受阻胺 Chimassorb 944(C944)复配有很强的协同作用,对聚烯烃的光稳定化效果明显优于球形二氧化钛和有机紫外吸收剂受阻胺 C944 体系。CST/C944 光稳定体系对低密度聚乙烯也具有良好的光稳定化效果,有利于材料力学性能的保持,如图 10 所示。

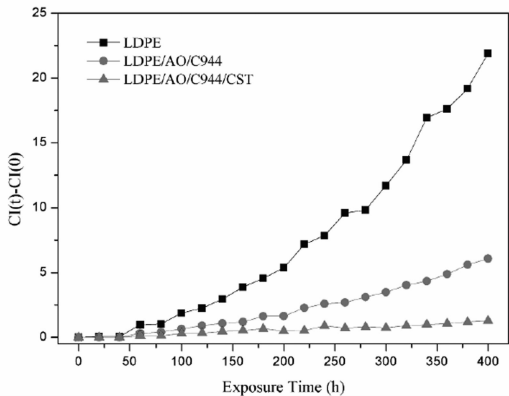


图 10 聚乙烯及聚乙烯复合材料薄膜样品羰基指数随辐照时间的变化^[79]

Figure 10 Carbonyl index of PE and PE composites under UV exposure for different times^[79]

羰基指数和分子量对比分析证明,CST/C944 用于聚丙烯厚制品时,光氧降解主要发生在辐照侧近表面区域^[79]。CST 能有效地抑制表面微裂纹的发展,将羰基指数增长和分子量下降限制在样条表面更浅的区域,主要归因于 CST 优异的紫外屏蔽性和裂纹阻断性。

蒋新伟等^[81, 82]以四氯化钛(TiCl₄)为钛源制备了金红石型纳米二氧化钛,考察了不同反应条件下,以四氯化钛为原料的体系所得产物的晶型和形貌的差异。结果显示,金红石型二氧化钛易于在盐酸和三氯化铁的环境中生成,硫酸、三氯化铝或氯化钠则能促进锐钛矿相的生长。此外,还对形成机理进行了深入的探讨。

通过熔融共混法制备不同二氧化钛(TiCl₄为原料)含量的聚氯乙烯/二氧化钛纳米复合材料,利用紫外加速老化实验表征聚氯乙烯复合树脂的光稳定性,实验结果显示二氧化钛的加入大大降低了羰基指数和黄度指数,说明二氧化钛提高了聚氯乙烯树脂的光稳定性,如图 11 所示^[82]。

3.3 纳米氧化锌

文斌等^[83, 84]采用溶胶-凝胶法和均匀沉淀法分别制备了不同粒径的氧化锌纳米粒子,系统研究了氧化锌纳米晶体的生长过程和影响因素,对两种方法制备的氧化锌纳米粒子进行了比较,发现溶胶-凝胶法制备的氧化锌表面含有的氧空位较多,其紫外光吸收能力和光催化活性均强于均匀沉淀法氧化锌。

采用熔融共混法制备了聚碳酸酯/氧化锌纳米复合材料,考察了纳米复合材料的紫外光屏蔽性能和紫外光老化行为。结果表明,氧化锌的加入使聚合物复合材料具有较好的紫外光屏蔽性能,但是氧化锌在紫外光的作用下对聚碳酸酯具有较强的催化降解的作用^[84]。

通过熔融共混制备了聚丙烯/氧化锌纳米复合材料,研究了紫外光吸收剂氧化锌对聚丙烯的紫外光稳定机理。研究发现,氧化锌作为紫外吸收剂对聚丙烯具有较好的紫外光稳定作用,但是在紫外光的照射下仍然存在有光催化降解聚丙烯的作用。用二氧化硅包覆氧化锌的方法同样可以屏蔽氧化锌活性表面对聚丙烯的光催化降解作用,将二氧化硅包覆的氧化锌纳米粒子与商业化的受阻胺类光稳定剂配合使用,具有较好的紫外光稳定协同作用,如图 12 所示。

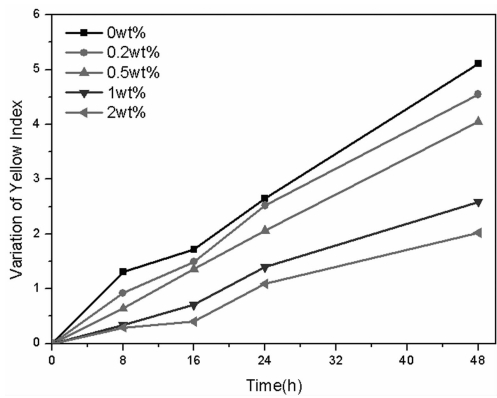


图 11 添加有不同质量 TiO₂ PVC 复合材料的黄色指数随老化时间的变化^[82]

Figure 11 Variation of yellow index of PVC with different amounts of TiO₂ for different ageing time^[82]

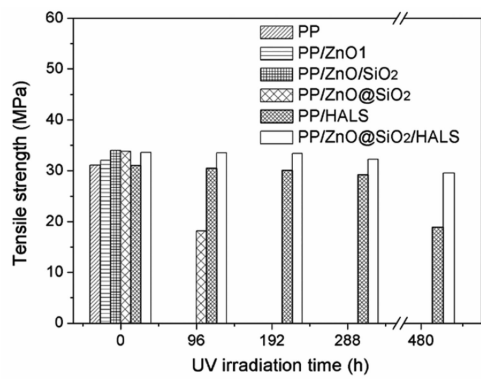


图 12 聚丙烯复合材料拉伸强度随紫外辐照时间的变化^[83]

Figure 12 Effect of UV irradiation time on the tensile strength of PP compounds^[83]

韩春春等^[85, 86]通过改进传统的 Meulenkamp 法合成制备了氧化锌量子点,系统研究了影响氧化锌量子点生长过程中的反应条件。在诸多控制因素中,体系中水的含量对于氧化锌量子点的生长具有决定性的作用。在可生成氧化锌量子点的水浓度范围内,水浓度不仅会影响初生氧化锌量子点的速率,还首次证实其对于 Ostwald 熟化阶段氧化锌量子点生长的影响。分别选择了硫化镉和二氧化硅对于氧化锌量子点进行了修饰。其中,通过硫化镉包覆氧化锌量子点,可以较好地将复合后的纳米粒子带边吸收范围拓展至蓝光区。同时,通过控制硫化镉的包覆量,可以获得一系列具有不同吸收范围的氧化锌/硫化镉纳米粒子。利用氨基硅烷偶联剂对氧化锌进行包覆,可以进一步控制氧化锌量子点的粒径与带宽,从而获得一系列在紫外光区具有不同吸收范围的氧化锌/二氧化硅纳米粒子。

选择环氧树脂作为基体,利用溶液共混的方法将环氧树脂预聚体与氧化锌/硫化镉分散液进行混合,然后脱出溶剂后加入固化剂,通过原位(in-situ)聚合的方法获得环氧树脂-氧化锌/硫化镉聚合物纳米复合材料。该材料仅需加入极少量纳米粒子,即可在保持透明性的同时,获得优良的紫外光和蓝光屏蔽效果^[85]。选择聚乙烯醇缩丁醛(PVB)作为基体,利用溶液共混的方法将 PVB 与氧化锌/硫化镉和氧化锌/二氧化硅分别进行混合,利用刮膜法分别获得 PVB-氧化锌/硫化镉和 PVB-氧化锌/二氧化硅的聚合物纳米复合膜。该复合膜不仅在保持透明性优良的同时,具有良好的光屏蔽效果,其光屏蔽范围可在 325nm~420nm 可调控,如图 13 所示。

4 结论及展望

聚合物材料在加工、贮存和使用中会发生老化。聚合物老化主要分为热氧老化和光氧老化,它们都

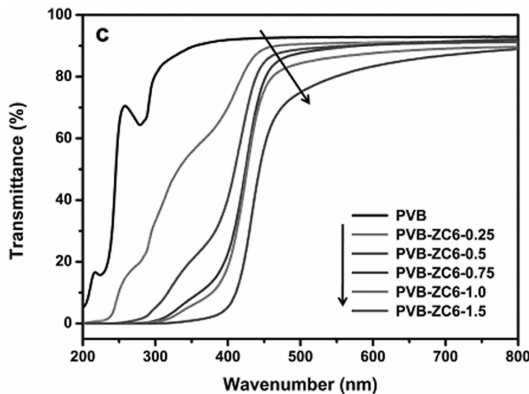


图 13 PVB-ZnO/CdS 纳米复合材料的紫外可见透过光谱^[86]

Figure 13 UV-Vis transmittance of PVB and PVB-ZC nanocomposites^[86]

是通过引发反应,增长反应和终止反应三个阶段进行的,添加各种抗老化助剂是防止老化的最主要的方法。抗老化助剂主要有抗氧化剂和光稳定剂,抗氧化剂又分为主抗氧化剂和辅助抗氧化剂,其中主抗氧化剂有氢给予体、电子给予体、自由基捕获体和苯并呋喃酮等四种,辅助抗氧化剂有亚磷酸酯类和有机硫化物两类;光稳定剂有光屏蔽剂、紫外光吸收剂、猝灭剂和受阻胺光稳定剂等四类。可以通过多种方法评价抗老化助剂的效率,如热分析、力学测试、光谱分析等。抗老化助剂的发展方向主要有制备高分子量、可反应型,多功能型抗老化助剂等。

与传统的抗老化助剂相比,使用纳米粒子作为聚合物抗老化助剂能够提高其耐挥发性及耐抽提性。制备新型纳米粒子或者使用功能助剂对纳米粒子进行改性用于聚合物老化与抗老化的是目前研究的热点。使用绿色环保简单方法制备高效纳米粒子抗老化助剂将是未来的发展方向之一。

参考文献:

- [1] Bolland J L. P Roy Soc Lond A Mat, 1946,186:218~236.
- [2] 钟世云, 许乾慰, 王公善. 聚合物降解与稳定化. 北京: 化学工业出版社, 2002, 19~57.
- [3] Blois M S. Nature, 1958, 181:1199~1200.
- [4] Brand-Williams W, Cuvelier M, Berset C. LWT-Food Sci Technol, 1995,28:25~30.
- [5] Vyprachtický D, Pospíšil J, Sedláč J. Polym Degrad Stab, 1990,27:227~255.
- [6] Hocman G. Int J Biochem, 1988,20:639~651.
- [7] Courtois F, Delvin E, Ledoux M, Seidman E, Lavoie J-C, Levy E. J Nutr, 2002, 132:1289~1292.
- [8] Protivová J, Pospíšil J. J Chromatogr A, 1974, 88:99~107.
- [9] Young F M, Luderer W B, Rodgers R J. Mol Cell Endocrinol, 1995, 109:113~118.
- [10] Reiter R J. Recent Advances in Tryptophan Research. Springer US, 1996:307~313.
- [11] Sharma R, Crawford D, Kramsch D, Sevanian A, Jiao Q. Arterioscler Thromb Vasc Biol, 1992, 12:403~415.
- [12] Buehler P W, Vallelan F, Mikolajczyk MG, Schoedon G, Schweizer T, Alayash A I, Schaer D J. Antioxid Redox Sign, 2008, 10: 1449~1462.
- [13] Rott G, Shevchenko L, Smoryzanova O, Savina E, Deeva V, Skvortsov V, Trofimov F A. Pharm Chem J, 1998, 32:652~655.
- [14] Schwetlick K, König T, Rüger C, Pionteck J, Habicher W. Polym Degrad Stab,1986, 15:97~108.
- [15] Morris R E, Taylor R D. USP 3112286, 1963.
- [16] Schwetlick K, Pionteck J, Winkler A, Hähner U, Kroschwitz H, Habicher W. Polym Degrad Stab, 1991, 31:219~228.
- [17] Hawkins W, Lanza V, Loeffler B, Matreyek W, Winslow F. Rubber Chem Technol, 1959, 32:1171~1179.
- [18] Winans R, Scott R, Neill P, Dyrkacz G, Hayatsu R. Fuel Process Technol,1986, 12:77~88.
- [19] Bertoldo M, Ciardelli F. Polymer, 2004, 45:8751~8759.
- [20] Tovar L, Salafranca J, Sánchez C, Nerin C. J Agric Food Chem, 2005, 53:5270~5275.
- [21] Loyo-Rosales J E, Rosales-Rivera G C, Lynch A M, Rice C P, Torrents A. J Agric Food Chem, 2004, 52:2016~2020.

- [22] 潘江庆. 高分子通报, 2002, 1:57~66.
- [23] Scott G. Atmospheric oxidation and antioxidants. New York: Elsevier Pub, 1993, 2: 10.
- [24] Nordberg J, Arner ES. Free Radical Biol Med, 2001, 31:1287~1312.
- [25] Kessopoulou E, Powers H, Sharma K, Pearson M, Russell J, Cooke I, Barratt C. Fertil Steril, 1995, 64:825~831.
- [26] Packer J E, Slater T, Willson R. Nature, 1979, 278:737~738.
- [27] Prieto P, Pineda M, Aguilar M. Anal Biochem, 1999, 269:337~341.
- [28] Camacho W, Karlsson S. Polym Degrad Stab, 2002, 78:385~391.
- [29] Hinsken H, Moss S, Pauquet J-R, Zweifel H. Polym Degrad Stab, 1991, 34:279~293.
- [30] El-Awady M. J Appl Polym Sci, 2003, 87:2365~2371.
- [31] Chabira S, Sebaa M, Huchon R, De Jeso B. Polym Degrad Stab, 2006, 91:1887~1895.
- [32] Hoàng E M, Allen N S, Liauw C M, Fontán E, Lafuente P. Polym Degrad Stab, 2006, 91:1356~1362.
- [33] Srivastava D, Kumar P, Mathur G. Adv Polym Tech, 2004, 23:59~70.
- [34] Volke-Sepúlveda T, Favela-Torres E, Manzur-Guzmán A, Limón-González M, Trejo-Quintero G. J Appl Polym Sci, 1999, 73: 1435~1440.
- [35] Turk M J, Ansari A S, Alston W B, Gahn G S, Frimer A A, Scheiman D A. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1999, 37:3943~3956.
- [36] Dobkowski Z. Polimery, 2005, 50:213~215.
- [37] Schmid M, Affolter S. Polym Test, 2003, 22:419~428.
- [38] Schmid M, Ritter A, Affolter S. J Therm Anal Calorim, 2006, 83:367~371.
- [39] Billingham N, Then E, Gijsman P. Polym Degrad Stab, 1991, 34:263~277.
- [40] Billingham N, Then E, Kron A. Polym Degrad Stab, 1997, 55:339~346.
- [41] Celina M, George G, Lacey D, Billingham N. Polym Degrad Stab, 1995, 47:311~317.
- [42] Broska R, Rychly J, Csomorova K. Polym Degrad Stab, 1999, 63:231~236.
- [43] Martin J W, Chin J W, Nguyen T. Prog Org Coat, 2003, 47:292~311.
- [44] Pickett J E. Macromol Symp, 1997, 115:127~141.
- [45] Klemchuk P P. Polym Degrad Stab, 1990, 27:183~202.
- [46] Kuila D, Kvakovszky G, Murphy MA, Vicari R, Rood M H, Fritch K A, Fritch J R. Chem Mater, 1999, 11:109~116.
- [47] Taguchi Y, Ishida Y, Ohtani H, Matsubara H. Anal Chem, 2004, 76:697~703.
- [48] Favaro M, Mendichi R, Ossola F, Russo U, Simon S, Tomasin P, Vigato P A. Polym Degrad Stab, 2006, 91:3083~3096.
- [49] Favaro M, Mendichi R, Ossola F, Simon S, Tomasin P, Vigato P. Polym Degrad Stab, 2007, 92:335~351.
- [50] Zhao H, Li R K. Polymer, 2006, 47:3207~3217.
- [51] Larena A, Jiménez de Ochoa S, Dominguez F. Polym Degrad Stab, 2006, 91:940~946.
- [52] Zan L, Fa W, Wang S. Environ Sci Technol, 2006, 40:1681~1685.
- [53] Miyagawa E, Tokumitsu K, Tanaka A, Nitta K-H. Polym Degrad Stab, 2007, 92:1948~1956.
- [54] Li J, Yang R, Yu J, Liu Y. Polym Degrad Stab, 2008, 93:84~89.
- [55] Tse K, Ng F, Yu K. Polym Degrad Stab, 2006, 91:2380~2388.
- [56] Qin H, Zhao C, Zhang S, Chen G, Yang M. Polym Degrad Stab, 2003, 81:497~500.
- [57] Aslanzadeh S, Kish M H. Polym Degrad Stab, 2005, 90:461~470.
- [58] Morlat S, Mailhot B, Gonzalez D, Gardette J L. Chem Mater, 2004, 16:377~383.
- [59] Zhao H, Li R K Y. Polymer, 2006, 47:3207~3217.
- [60] Dopico-García M S, López-Vilarino J M, González-Rodríguez M V. J Chromatogr A, 2003, 1018:53~62.
- [61] Točák J. Polym Degrad Stab, 2004, 86:385~389.
- [62] Dopico-García M S, López-Vilarino J M, González-Rodríguez M V. J Agr Food Chem, 2007, 55:3225~3231.
- [63] Santos N A, Cordeiro A M T M, Damasceno S S, Aguiar R T, Rosenhaim R, Carvalho Filho J R, Santos L M G, Maia A S, Souza A G. Fuel, 2012, 97:638~643.
- [64] Caner C, Harte B. J Sci Food Agr, 2005, 85:39~46.
- [65] Kim TH, Oh DR. Polym Degrad Stab, 2004, 84:499~503.
- [66] Liu D, Pourrahimi A M, Pallon L K H, Sánchez C C, Olsson R T, Hedenqvist M S, Fogelström L, Malmström E, Gedde U W. Polym Degrad Stab, 2016, 125:21~32.
- [67] Wang Y, Zhang X, Liu C, Hao X. Plast Rubber Compos, 2015, 44:330~338.

[68] Zheng K, Tang H, Chen Q, Zhang L, Wu Y, Cui Y. Polym Degrad Stab, 2015, 112;27~34.

[69] Xue B, Ogata K, Toyota A. Polym Degrad Stab, 2008, 93;347~352.

[70] Gao X, Hu G, Qian Z, Ding Y, Zhang S, Wang D, Yang M. Polymer, 2007, 48;7309~7315.

[71] Gao X, Meng X, Wang H, Wen B, Ding Y, Zhang S, Yang M. Polym Degrad Stab, 2008, 93;1467~1471.

[72] 高晓薇. 聚烯烃/二氧化硅纳米复合材料的耐环境稳定性研究. 北京:中国科学院研究生院博士学位论文, 2008.

[73] Dong Q, Ding Y, Wen B, Wang F, Dong H, Zhang S, Wang T, Yang M. Colloid Polym Sci, 2012, 290;1371~1380.

[74] 董全霄. 聚合物/二氧化硅纳米复合材料热稳定性和阻燃性能的研究. 北京:中国科学院研究生院博士学位论文, 2012.

[75] Liu P, Gao C, Han C, Tang H, Wang F, Ding Y, Zhang S, Yang M. Polym Int, 2015, 64;1053~1059.

[76] 刘鹏. 聚合物/纳米二氧化硅复合材料的制备与环境稳定性研究. 北京:中国科学院大学博士学位论文, 2013.

[77] Chen J, Yang M, Zhang S. Compos Part A: Appl S, 2011, 42;471~477.

[78] Qi L, Ding Y, Dong Q, Wen B, Wang F, Zhang S, Yang M. J Appl Polym Sci, 2014, 32;834~843.

[79] Qi L, Ding Y, Dong Q, Wen B, Liu P, Wang F, Zhang S, Yang M. Chinese J Polym Sci, 2014, 32;40601~40605.

[80] 齐琳. 金红石型二氧化钛纳米棒的制备及其对聚烯烃的光稳定化作用. 北京:中国科学院大学博士学位论文, 2014.

[81] Jiang X, Wang F, Li G, Qi L, Liu P, Ding Y, Zhang S, Yang M. RSC Adv, 2015, 5;62160~62166.

[82] 蒋新伟. 金红石纳米二氧化钛的制备及其在聚氯乙烯高值化中的作用. 北京:中国科学院大学硕士学位论文, 2015.

[83] Wen B, Wang F, Xu X, Ding Y, Zhang S, Yang M. Polym-Plast Technol, 2011, 50;1375~1382.

[84] 文斌. 氧化锌及其聚合物纳米复合材料的制备和性能研究. 北京:中国科学院研究生院博士学位论文, 2010.

[85] Han C, Wang F, Gao C, Liu P, Ding Y, Zhang S, Yang M. J Mater Chem C, 2015, 3;5065~5072.

[86] 韩春春. 基于 ZnO 量子点聚合物纳米复合材料的制备及其在光屏蔽领域的研究. 北京:中国科学院大学博士学位论文, 2015.

Recent Progress of Nanoparticles Enhanced Environmental Stability of Polymers

LIU Peng, Wang Feng, CHEN Juan, DING Yan-fen, ZHANG Shi-min, YANG Ming-shu*
(CAS Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: The environmental stability, including ageing behaviors and anti-ageing, of polymers is an important basic science topic and has become a research hotspot in recent years. This paper introduced the processes and mechanisms of thermal oxidation ageing and photo-oxidation ageing of polymers. The characterization methods and the anti-ageing additives were introduced too. Nanoparticles, such as nano-silica, nano-titanium dioxide and nano-zinc oxide, are today considered new-generation anti-ageing agents with enhanced performance. Some achievements obtained by us in the field were reviewed here.

Key words: Thermal oxidation ageing; Photo-oxidation ageing; Nano-silica; Nano-titanium dioxide; Nano-zinc oxide; Composite