

### 3 - 芳基-苯并咪喃-2-酮稳定剂在 PP 稳定化过程中的作用

孟鑫 辛忠

华东理工大学联合化学反应工程研究所 上海 200237

关键词：苯并咪喃酮 加工稳定性 熔融指数 氧化诱导时间 黄度指数

通常在聚合物的挤出加工过程中，体系处于一种缺氧状态，没有足够的氧与聚合物碳自由基反应而形成含氧自由基，于是碳自由基成为加工过程中引起聚合物降解的主要原因。IrganoxHP-136 是瑞士汽巴公司最近开发的一种高效复合型稳定剂，即在原来 Irganox 1010 与 Irganox 168 的二元稳定系统中添加 15% 左右的 3-芳基-苯并咪喃酮类碳自由基捕获剂，使得所添加的聚合物即使在比较高的温度下进行加工也具有良好的加工以及长期的热氧稳定性<sup>[1-3]</sup>。在不断提高材料加工性能的要求下，此类烷基自由基捕获剂获得了大量应用，而我们国家关于此方面的研究还只是一片空白，因此在我们国家开展此方面的工作具有深远的现实意义。

本文将实验室合成的 5,7-二叔丁基-3-(3,4-二甲基苯基)-3-氢-苯并咪喃-2-酮(OXBF1)类稳定剂按表 1 的组成与 PP 进行充分混合，然后在双螺杆挤出机上进行多次挤出，进行抗氧化性能的测试。考察此类稳定剂对 PP 加工和长期的热氧稳定性的影响。

Table 1 The composition of stabilizers

	Total Quantity(ppm)	1010(ppm)	168(ppm)	OXBF1(ppm)
B11	1000	500	500	0
B11 + OXBF1	1500	500	500	500
OXBF1	500	0	0	500

熔融指数 (MFI) 参照 GB 3682-2000 在上海思尔达科学仪器有限公司生产的 RL-11B 型熔指仪上测出，2.16kg/230<sup>[4]</sup>；氧化诱导时间 (OIT) 参照 ASTM D3895<sup>[5]</sup> 由耐驰公司的 NETZSCH 204 型 DSC 在空气中测得；黄度指数 (YI) 参照 GB 2409-80 在美国 HunterLab 公司 API 型色差计上进行测定<sup>[6]</sup>。

由多次挤出 PP 的 MFI 变化 (图 1) 可以看出：PP 经过多次挤出之后，其 MFI 都

有了一定程度的增加；单独 OXBF1 稳定剂的添加对于 PP 的稳定化作用不如传统 1010 与 168 所组成的二元稳定系统明显，但是在二元稳定系统中加入少量的 OXBF1 后所得到的三元稳定系统的稳定作用则明显优于二元稳定系统和单独的 OXBF1，并且这种优势随着挤出次数的增多而逐渐明显。即 OXBF1 作为一种加工稳定剂只有与 1010 和 168 复配使用才能体现出其明显的作用效果。

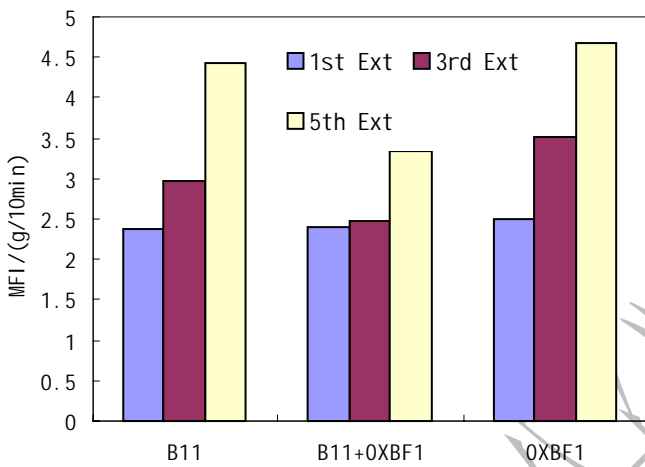


Fig.1 The MFI of PP after multiple extrusions

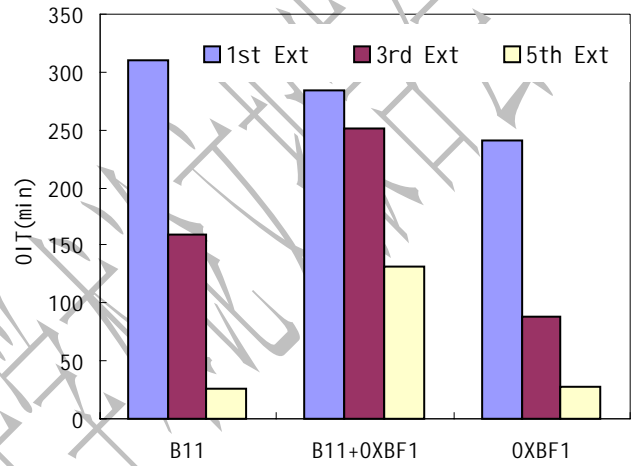


Fig.2 The OIT of PP after multiple extrusions

通常聚合物长期的热氧稳定性由所添加的受阻酚类抗氧化剂的浓度来决定。从图 2 的 OIT 的测试结果可以看出，经过一次挤出之后，PP 的 OIT 随所添加的受阻酚浓度的提高而延长。而经过多次挤出之后，OXBF1 与二元稳定系统通过协同作用延长 PP 的 OIT 的优势逐渐明显，因为在聚合物的稳定化过程中 OXBF1 可以通过提供活泼的氢原子而使酚类抗氧化剂得到一定程度的再生，而弥补由于酚类抗氧化剂含量的减少而对 OIT 的削减。

聚合物的变色是聚合物实际应用中很严重的一个问题，一般来讲，添加有稳定剂的聚合物的变色主要有两个原因：(1) 接枝在聚合物上的非均匀基团和一些杂质吸收紫外线所致；(2) 在聚合物的使用过程中，稳定剂与烷过氧自由基，氧化金属不纯物，空气污染物以及聚合物聚合过程中的催化剂残留物发生反应所形成的氧化

产物的颜色所引起<sup>[7~8]</sup>。本实验所涉及的添加有稳定剂的 PP 的加工变色主要由所添加的稳定剂的氧化产物的颜色所引起。

由图 3 的结果可知 ,OXBF1 的抗氧稳定化的氧化产物也为一种带有颜色的物质 ,因此同时包含有 OXBF1 ,以及 Irganox1010 和 Irganox168 的 PP 系统的挤出变色主要由 Irganox1010 以及 OXBF1 氧化产物的颜色引起 ;并且随着挤出次数的增多 ,PP 降

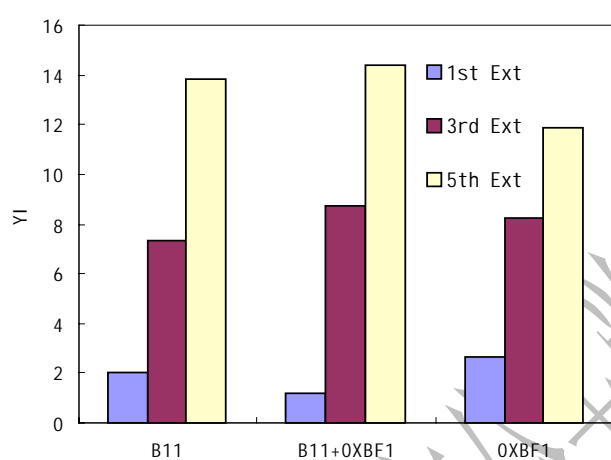


Fig.3 The YI of PP after multiple pass extrusions

解的加剧 ,稳定剂氧化物产物增多 ,体系的颜色逐渐加重。此外 OXBF1 虽然能够通过供氢作用而使得受阻酚类稳定剂得到一定程度的再生 ,但从三元稳定系统所稳定的 PP 的颜色变化趋势可以看出 ,随着挤出次数的增多 ,OXBF1 与 Irganox1010 以及 Irganox168 相互作用对体系颜色稳定性逐渐变差。

## THE STABILIZATION OF 3-ARYL- BENZOFURAN-2-ONE IN PP

Abstract: Substituted benzofuranones have been found to be fast acting radical scavengers, which can efficiently trap both alkylperoxy radicals and carbon-centered radicals. And a lot of experiments show that substituted benzofuranones gave good performance during “controlled” degradation of PP , yielding polymers with a lower melt flow rate and a narrow molecular weight distribution. In this paper, 5,7-di-tert-butyl-3-(3,4-dimethylphenyl)-3H-benzofuran-2-one (OXBF1) was added into the binary blend composed by phenols(Irganox 1010) and phosphorus (Irganox 168)in order to improve the stabilization of PP. The stabilization of antioxidant blends were characterized by the Melt Flow Index (MFI), Oxidative Induce Time (OIT) and

---

Yellow Index (YI) of PP stabilized by the blends after multiple extrusions. The results show that the processing and long-term stability of polymers can be improved by the stabilizers composed by OXBF1, Irganox1010 as well as Irganox168, although the addition of OXBF1 can't inhibit the discoloration of polymers effectively.

#### 参考文献

- [1]J.R.Pauquet , Pure Applied Chemicals , 1999 , 36 ( 11- ) : 1717~1730。
- [2]Alexander Marin , Lucedio Gredi, Paul Dubs , Polymer Degradation and Stability . 2002 , 76:489~494。
- [3]Alexander Marin , Lucedio Gredi, Paul Dubs , Polymer Degradation and Stability. 2002, 78:263~267。
- [4] GB 3682-2000 。
- [5] ASTM D3895 。
- [6]GB 2409-80。
- [7]Ivan V , Giacomo V. Macromol Symp , 2001 , 176:1~15。
- [8]Popisil J , Habiecher WD , Addcon World 2001.7<sup>th</sup> International Plastics Additives and Modifiers conference.Berlin , 2001 , Book of paper , 6。