

新型环保防老剂在苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物中的应用研究

王丽丽^{1,2}, 张新军³

(1. 中国石化 北京北化院燕山分院, 北京 102500; 2. 橡塑新型材料合成国家工程研究中心, 北京 102500; 3. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要:研究新型环保防老剂 X 和 L 在苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)中的应用效果。结果表明:以复配型防老剂 L 替代现用防护体系 264/TNPP 用于 SBS 中,胶样的氧化诱导期延长,抗黄变性和加工热稳定性提高,生产成本降低;防老剂 L 的最佳用量为 0.6 份。

关键词:苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物;防老剂;抗黄变性;加工热稳定性

中图分类号:TQ330.38⁺2;TQ333 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2014)08-0467-04

近年来,国内外防老剂发展较快,新品种不断推出,其发展趋势表现在高分子化、多功能化、复配化、环境无害化、高性能与专用化及聚合型防老剂等方面。

根据欧盟 REACH 法规要求,七大合成橡胶之一的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)现用防护体系 264/TNPP 由于存在不环保、致癌等缺点,使其出口欧盟受到了一定限制。因此,为了提高合成橡胶的市场竞争力,SBS 用防护体系的替代工作势在必行。

复配型防老剂 X 为两种不同相对分子质量的酚类防老剂并用,复配型防老剂 L 为酚类防老剂与硫代酯类防老剂并用。本工作主要从环保性、工艺应用、防护效果、抗黄变性以及经济性等方面对这两种新型防老剂进行评价,以期 SBS 用防护体系的替代提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

SBS 胶液,牌号 4303,北京燕山石油化工股份公司合成橡胶厂产品;防老剂 X 和 L,自制;防老剂 264, TNPP 和 1076,国内某公司产品。

作者简介:王丽丽(1979—),女,山西朔州人,中国石化北京北化院燕山分院工程师,硕士,主要从事高分子材料的复合改性研究。

1.2 主要设备和仪器

SK-160 型两辊开炼机,上海双益橡塑机械厂产品;GT-AT-3000 型万能试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;QLB 型平板硫化机,上海第一橡胶机械厂产品;DZ-2BC 型真空干燥箱,天津泰斯特仪器有限公司产品;401A 型老化箱,南通宏大实验仪器有限公司产品;MDSC2910 型差示扫描量热仪(DSC),美国 TA 公司产品;Hakke TYP557-1302 型哈克流变仪,赛默飞世尔科技(中国)有限公司产品。

1.3 试样制备

方法一:小批量制样方法,将防老剂加入 SBS 胶液后,通过真空干燥箱去除溶剂,得到干胶。

方法二:大批量制样方法,将防老剂充分溶解于己烷/环己烷混合溶剂中,然后加入 SBS 胶液中充分搅拌,往装有胶液和防老剂的混合溶液中通入水蒸气,将胶液中的有机溶剂去除,再在开炼机(辊筒温度设定为 100 ℃)上脱除水分,得到 SBS 胶块。

防老剂长效性试验试样:在 150 ℃ 的平板硫化机上,将模具预热后放入 SBS 胶块,闭合硫化机压板,在接触压下预热 10 min,然后在 6 MPa 左右的压力下保持 10 min,最后在 10 MPa 的压力下保持 10 min,取出模具,冷却至 40 ℃ 以下

后取出试样进行热氧老化试验。

1.4 性能测试

各项性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 新型防老剂的初步试用

试验采用方法一对胶液进行处理,然后进行

氧化诱导期和抗黄变性测试。

2.1.1 新型防老剂的配置

一般认为酚类防老剂与硫代酯类防老剂组合有较好的协同效应,而采用不同活性酚类防老剂并用也会有较好的协同效应。采用防老剂 X,L 和 1076 进行变量试验,具体的防老剂品种、用量以及得到的胶样情况如表 1 所示。

表 1 胶液配置情况

项 目	胶样编号							
	S1-1	S1-2	S1-3	S1-4	S1-5	S1-6	S1-7	S1-8
防老剂品种	X	X	X	L	L	L	264+TNPP	1076
防老剂外观	无色液体	无色液体	无色液体	无色液体	无色液体	无色液体	白色粉末+白色晶体	白色粉末
防老剂用量/份	0.6	0.8	1	0.6	0.8	1	0.75	0.8
混合液外观	同空白胶液 色泽清亮 无凝胶	同空白胶液 色泽清亮 无凝胶	同空白胶液 色泽清亮 无凝胶	同空白胶液 色泽清亮 无凝胶	同空白胶液 色泽清亮 无凝胶	同空白胶液 色泽清亮 无凝胶	同空白胶液 色泽清亮 无凝胶	同空白胶液 色泽清亮 无凝胶

2.1.2 氧化诱导期

DSC 是准确测量转变温度、转变焓的一种精密仪器,可记录加入不同防老剂的橡胶在氧气氛围下出现氧化放热峰的时间,由此可在较短时间内表征防老剂的防护效果。

S1-1~S1-8 胶样在 140 ℃时测试的氧化诱导期分别为 32.6, 37.8, > 60, 29.5, 30.7, 42.5, 11.6 和 56.7 min。可以看出:加入防老剂 X 或 1076 的胶样氧化诱导期相对较长;加入防老剂 L 的胶样氧化诱导期比加入防老剂 264/TNPP 并用体系的胶样长。

当防老剂 1076 用量分别为 0.4, 0.6 和 0.8 份时,胶样的氧化诱导期分别为 20.3, 38.2 和 56.7 min;加速老化颜色保持评价分别为差、差和

较好。可见单独使用防老剂 1076 时,胶样的氧化诱导期比现用防护体系 264/TNPP 的胶样长,尤其是氧化诱导期和抗黄变性均随着防老剂 1076 用量的增大而逐渐延长或增强。

2.1.3 抗黄变性

为了表征胶样的抗黄变性,将经过真空干燥去除溶剂的胶片放在空气老化箱内老化,每天记录各胶片的颜色变化。选取具有代表性的变化示于图 1~4。

从图 1~4 可以看出,采用防老剂 264/TNPP 并用体系时,由于防老剂 264 容易挥发,很快就出现了黄化继而脆化的现象,也说明当防老剂消耗殆尽或从胶料中迁移出时,胶料自身的抗氧化能力很差。总体来看,防老剂 X 和 L 的抗黄变性均

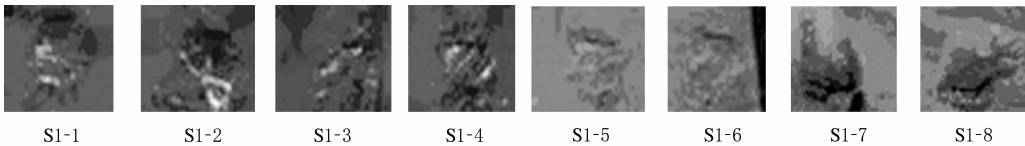


图 1 70 ℃热氧老化 3 d 后胶片的颜色变化

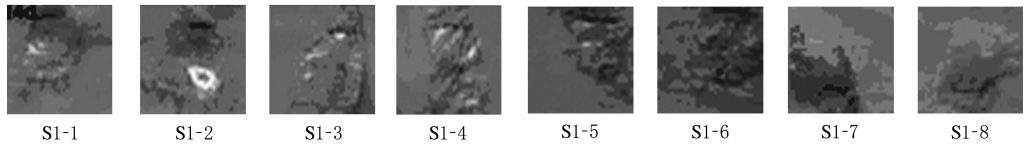


图 2 70 ℃热氧老化 14 d 后胶片的颜色变化

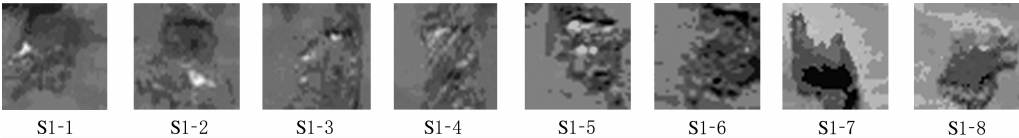


图 3 70 °C 热氧老化 34 d 后胶片的颜色变化

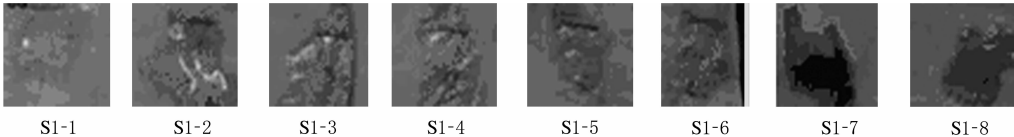


图 4 70 °C 热氧老化 76 d 后胶片的颜色变化

优于防老剂 264/TNPP 并用体系。单独采用防老剂 1076 的胶样抗黄变效果较好,但仍不如采用复配型防老剂 X 和 L 的胶样。

对试验结果进行综合分析 with 对比,结果示于表 2。从表 2 可以看出,防老剂 X 和 L 均可用于 SBS 的老化防护。

表 2 几种防老剂的综合评价

项 目	胶样编号							
	S1-1	S1-2	S1-3	S1-4	S1-5	S1-6	S1-7	S1-8
环保性	○	○	○	○	○	○	▲	○
氧化诱导期	○	○	○	○	○	○	□	○
胶液颜色	○	○	○	○	○	○	○	○
成胶颜色	○	○	○	○	○	○	○	○
抗黄变性	○	○	○	○	○	○	▲	□
价格	□	□	□	○	○	○	○	○

注:○—优;□—良;▲—差。

2.2 优选防老剂的进一步考察

试验采用方法二对胶液进行处理,选择 0.6 份防老剂 X 或 0.8 份防老剂 L,胶样编号分别为 S2-1 和 S2-2,然后进行凝胶含量、抗黄变性、耐热氧老化性能和加工热稳定性测试。

2.2.1 凝胶含量

S2-1 和 S2-2 胶样的凝胶质量分数分别为 1.68×10^{-4} 和 2.66×10^{-4} 。可以看出,添加防老

剂 X 和 L 的 SBS 凝胶含量都非常低,即这两种防老剂的加入对胶液的状态不会造成影响。

2.2.2 抗黄变性

从胶片上裁下部分进行抗黄变性测试,试验结果见图 5 和 6。

从图 5 和 6 可以看出,添加防老剂 L 的胶样开始颜色较白,但随着老化时间的延长,抗黄变性反而不如加入防老剂 X 的胶样,因此采用 0.6 份

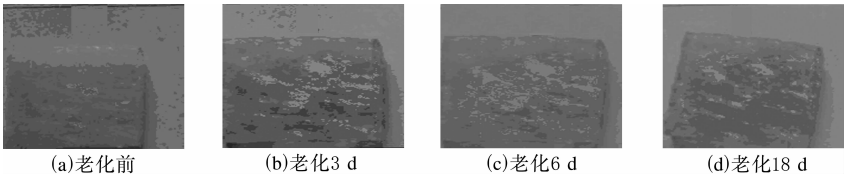


图 5 70 °C 热氧老化后 S2-1 胶样的黄变情况

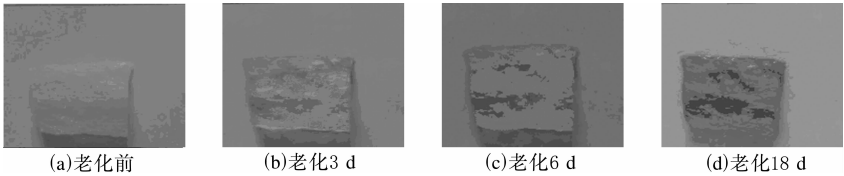


图 6 70 °C 热氧老化后 S2-2 胶样的黄变情况

防老剂 X 的胶样抗黄变性优于采用 0.8 份防老剂 L 的胶样。

2.2.3 耐热氧化性能

S2-1 和 S2-2 两个胶样在 70 ℃下经不同时间老化后的拉伸性能测试结果如表 3 所示。

表 3 两个胶样的耐热氧化性能对比

项 目	老化时间/d			
	0	1	3	5
S2-1 胶样				
300%定伸应力/MPa	1.77	1.89	1.84	1.72
拉伸强度/MPa	5.68	7.18	6.87	6.67
拉断伸长率/%	719	754	未断 ¹⁾	未断 ¹⁾
S2-2 胶样				
300%定伸应力/MPa	1.86	2.12	2.12	1.93
拉伸强度/MPa	5.52	7.12	5.63	6.65
拉断伸长率/%	688	638	未断 ¹⁾	未断 ¹⁾

注:1)拉伸到 800%仍未断裂时则停止。

从表 3 可以看出,随着老化时间的延长,加入防老剂 X 或 L 的胶样拉伸性能下降幅度基本相同,说明两种防老剂的老化防护长效性基本一致。

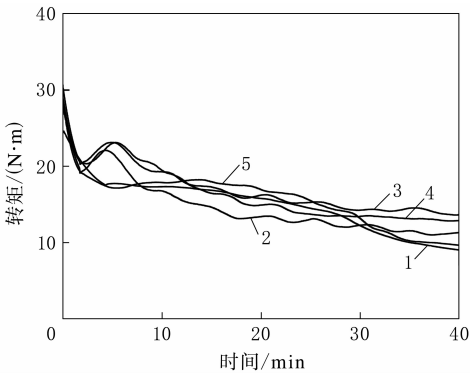
2.2.4 加工热稳定性

采用哈克流变仪考察加入不同防老剂胶样的转矩随混炼时间变化规律,SBS 胶样的硫化曲线见图 7。转矩下降越大,表明加工热稳定性越差。

从图 7 可以看出:采用防老剂 L 的胶样加工热稳定性较好,当其用量为 0.8 份时胶样的转矩保持最好;采用防老剂 264/TNPP 并用体系的胶样与采用防老剂 X 的胶样加工热稳定性基本一致,但相对于采用防老剂 L 的胶样较差。

2.3 成本核算

采用 0.6 份防老剂 X 和 L 的 SBS 胶料的生



1—0.6 份防老剂 X;2—0.6 份防老剂 L;3—0.8 份防老剂 L;
4—1 份防老剂 L;5—0.75 份防老剂 264/TNPP 并用体系。

图 7 加入不同防老剂的 SBS 胶样硫化曲线

产成本分别为 306 和 210 元·t⁻¹,采用 0.8 份防老剂 L 的 SBS 胶料生产成本为 280 元·t⁻¹,而采用 0.75 份防老剂 264/TNPP 并用体系的 SBS 胶料生产成本为 270 元·t⁻¹。与现用防护体系 264/TNPP 相比,采用 0.6 份防老剂 L 的 SBS 胶料生产成本可节约 60 元·t⁻¹,当防老剂 L 用量增至 0.8 份时,SBS 胶料的生产成本也仅增加 10 元·t⁻¹。如果采用防老剂 X 替代现用防护体系,则 SBS 胶料的生产成本增加 36 元·t⁻¹。

3 结论

通过综合考察 SBS 胶样的氧化诱导期、抗黄变性、耐热氧化性能、加工热稳定性和生产成本等因素,认为采用防老剂 L 替代现用防护体系 264/TNPP 比较理想,其最佳用量为 0.6 份;采用防老剂 L 的 SBS 胶样的贮存稳定性和抗黄变性均优于现用防护体系,且生产成本也较低。

收稿日期:2014-02-21

Application of New Environment-friendly Antioxidants in SBS

WANG Li-li^{1,2},ZHANG Xin-jun³

[1. Yanshan Branch, Beijing Research Institute of Chemical Industry, SINOPEC, Beijing 102500, China; 2. Rubber and Plastic National Engineering Research Center (RPNERC), Beijing 102500, China; 3. Beijing Research & Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China]

Abstract: In this study, new environment-friendly antioxidant X and L were applied in SBS compound. It was found that when the antioxidant L was used to replace regular antioxidants 264/TNPP in SBS, the oxidative induction time of SBS was extended, the yellowing resistance and thermal stability during processing were improved, and the production cost was reduced. The optimal addition level of antioxidant L was 0.6 phr.

Key words: SBS; antioxidant; yellowing resistance; thermal stability