

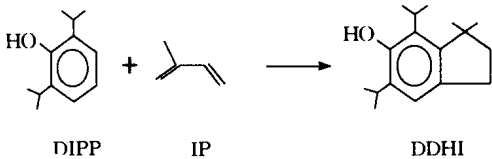
新型抗氧剂 HD 在热塑性弹性体 SBS 加工中的应用^{*}

裘兆蓉 承民联 王 飞^{**} 胡伟波^{**}
(江苏石油化工学院精细化工重点实验室, 常州 213016)

摘要 采用吸氧量法和热烘箱老化法对新型抗氧剂 HD 在热塑性弹性体 SBS 加工中的应用进行了研究。试验结果表明, 在 100 份 SBS 中加入 0.8 份抗氧剂 HD6 的抗氧化效果最好; 抗氧剂 HD3 和 HD4 的抗氧化效果优于抗氧剂 1010; 抗氧剂 HD/1010 的并用效果优于辅助抗氧剂 DLTP/抗氧剂 1010 的并用。抗氧剂 HD3、HD4 和辅助抗氧剂 DLTP 均与抗氧剂 1076 具有协同效应, 抗氧剂 HD3 与辅助抗氧剂 DLTP 的抗氧化效果相近, 而抗氧剂 HD5 则稍差。

关键词 抗氧剂, SBS, 吸氧量, 热老化性, 并用

DDHI(1, 1-二甲基-5, 7-二异丙基-6-羟基茚满)是近年来新开发的一种人造麝香, 在香料中用作定香剂, 具有抗氧化性^[1]。DDHI 的生成化学式如下:



目前合成研究已取得一定成果^[2], 生成 DDHI 时有各种釜残排放, 统称为 HD 系列副产品, 其物性数据见表 1。

表 1 抗氧剂 HD 的物性数据

型号	沸点/℃	溶解性	主要化学成分及其名称
HD1	> 220	常用有机溶剂	DIPP*釜残, DIPP 及同系物
HD2	> 300	常用有机溶剂	DDHI, DIPP
HD3	> 300	常用有机溶剂	DIPP, DDHI, IP*及废催化剂复合物
HD4	> 300	常用有机溶剂	HD3+POCl ₃ 反应产品
HD5	> 300	常用有机溶剂	HD3、磷、溴和硫的复合物
HD6	> 300	常用有机溶剂	CP 级 DDHI
HD7	约 200	常用有机溶剂	DIPP, 邻异丙基苯酚
HD8	> 200	常用有机溶剂	DIPP
HD9	> 300	常用有机溶剂	DDHI 粗品

注: *DIPP 为 2, 6-二异丙基苯酚, IP 为异戊二烯。

^{*} 中国石油化工集团公司资助项目。
^{**} 江苏石油化工学院高分子材料专业 1998 和 1997 届毕业生。

作者简介 裘兆蓉, 女, 53 岁。副教授。主要从事化学工程与工艺的教学、科研和设计工作。已发表论文 30 余篇。

通过分析发现, HD 系列副产品中含有大量的酚衍基, 酚基的周围有许多大小不一的侧基, 具有一定的空间位阻, 为完全受阻酚与半受阻酚的复合物, 可满足作为抗氧剂的结构要求。抗氧剂 HD 的相对分子质量较高, 常压下沸点高, 可与辅助抗氧剂 DLTP(硫代二丙酸二月桂酯)发生协同效应, 其中抗氧剂 HD4 和 HD5 还具有抗静电及阻燃作用, 符合当前抗氧剂发展的主流——高相对分子质量化、多功能化, 是一种很有实用价值的芳香型复合抗氧剂。抗氧剂 HD 在热塑性弹性体 SBS 中应用的报道至今尚未见到。本研究通过采用吸氧量法和热烘箱老化法对抗氧剂 HD 的性能作出评价, 为其在 SBS 中的应用打下基础。

1 实验

1.1 原材料

抗氧剂 1010, 化学名称为四[3-(3', 5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯, 山东临沂市日用化工二厂产品; 抗氧剂 1076, 化学名称为β-(4-羟基-3, 5-二叔丁基苯基)丙酸正十八碳醇酯, 北京化工三厂产品; 辅助抗氧剂 DLTP, 天津力生化工厂产品; 抗氧剂 HD1~HD9, 自制; SBS, 牌号为 YH-805, 星形结构, S(苯乙烯)/B(丁二烯)比例为 40/60, 充油率为 33%, 岳阳化工总厂产品; 丙酮, 分析纯。

1.2 试验仪器与设备

25 t 平板硫化机, 上海第一橡胶机械厂产品; HD-200-3 型电子天平, 上海天平厂产品;

2K-82A 型真空干燥箱, 上海实验仪器总厂产品; L-50A 型拉伸试验机, 广州试验仪器厂产品; SK-160B 型双辊筒炼塑机, 上海市橡胶机械厂产品; ST20×20 挤出机, 哈尔滨塑料机械厂产品。

吸氧量试验装置为自制: 在四口烧瓶中充满氧气, 聚合物片放于瓶中, 瓶底铺上一层分子筛以吸附氧化产物, 烧瓶置于恒温油浴中, 通过汞平衡管, 测定氧吸收体积。该装置的性能要求如下: 油浴温度偏差为小于 0.5℃; 系统气密性为 3.999 6 kPa 下 24 h 汞柱不变化; 氧气纯度为 99.9% 以上; 瓶内气压为 101.33 kPa; 瓶内温度计与试样距离小于 10 mm。

1.3 试样制备

试样制备工艺为: SBS+抗氧化剂→混炼→模压→性能测试。

1.4 性能测试

按 GB/T 9352—88 压制试样; 按 GB/T 7141—92 进行热空气老化试验; 按 GB/T 1039—92 和 GB/T 1041—92 测试老化试样的拉伸强度。

吸氧量试验步骤如下:

- (1)油浴升温至 150℃, 恒温 5 min;
- (2)切取 0.5 g 左右试样, 其厚度选用(1.3±1) mm 压片, 精确称量, 测量其尺寸;
- (3)试样放入烧瓶中, 立即换气(整个操作不超过 0.5 min), 计时;
- (4)至瓶内升温达 150℃, 汞平衡管调零;
- (5)移动汞平衡管, 时刻保持两边汞面相平;
- (6)依据汞平衡管内体积变化情况, 及时记录时间与吸收体积;
- (7)当吸收体积随时间快速变化时, 继续试验 5~10 min, 可终止试验;

(8)数据处理, 根据试样质量换算出吸氧量, 利用计算机以吸氧量对时间作图, 对结果进行比较。

2 结果与讨论

2.1 吸氧量试验

吸氧量可以用来表征聚合物氧化反应的剧烈程度, 图 1 为添加 2.0 份抗氧化剂 HD6 的 SBS 在 150℃ 时的吸氧量-时间曲线。由图 1 可见,

初始阶段曲线上升比较平缓, 这是链的引发阶段; 中间阶段曲线上升较快, 这是链的增长阶段; 最后阶段为表面氧化层破裂, 氧化向聚合物深层进行的阶段。链引发时间越长, 链增长阶段曲线上升越平缓, 表面抗氧化能力越强。对一组在同样条件下测定的吸氧量-时间曲线进行比较, 可以很清楚地看出不同配方聚合物抗氧化性能的差别。衡量聚合物抗氧化性能的一个重要指标是氧化诱导期。对吸氧量-时间曲线快速上升的部分作切线, 与时间轴的交点所对应的值即为氧化诱导期值。聚合物氧化诱导期越长, 聚合物抗氧化性能越好, 图 2 为添加抗氧化剂 HD6 的 SBS 在 150℃ 时的氧化诱导期吸氧量曲线。由图 2 可见, 随着抗氧化剂 HD6 用量的增大, 吸氧量逐渐增大, 该曲线出现峰值, 即加入 0.8 份抗氧化剂 HD6 的抗氧化效果最好。

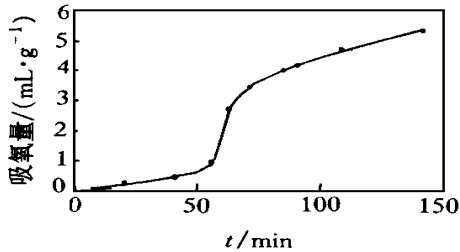


图 1 SBS 中添加 2.0 份抗氧化剂 HD6 的吸氧量-时间曲线

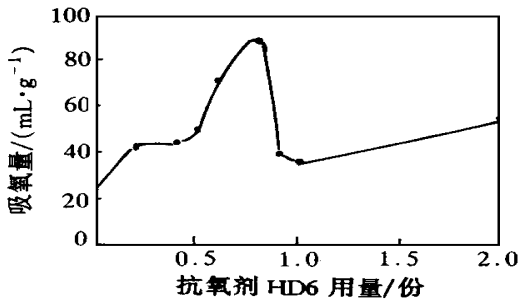


图 2 SBS 中添加抗氧化剂 HD6 的氧化诱导期吸氧量曲线

2.2 热老化过程中 SBS 拉伸强度的测试

2.2.1 不同抗氧化剂对 SBS 热老化拉伸强度的影响

将聚合物置于烘箱内, 在一定温度下进行老化, 定期检测试样物理性能的变化是测定抗氧化剂抗氧化效果的最简单方法之一。SBS 中抗氧化剂 HD 系列的配方为: SBS 为 100 份; 抗氧化剂 HD3、HD4 和抗氧化剂 1010 均为 0.5 份; 硬脂酸

锌为 0.4 份。以加有不同抗氧剂的 SBS 的拉伸强度与老化时间作图, 对比不同抗氧剂的抗氧化效果, 见图 3。由图 3 可见, 在老化前期加入抗氧剂 1010 的 SBS 拉伸强度变化不大, 而在老化后期拉伸强度有较大幅度的下降; 加入抗氧剂 HD3 和 HD4 的 SBS 在整个老化过程中拉伸强度变化不大, 而在老化初期拉伸强度有所提高。由此可知, 抗氧剂 HD3 和 HD4 的抗氧化效果优于抗氧剂 1010。

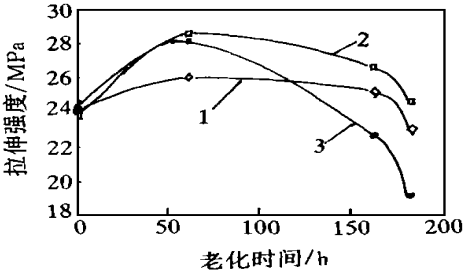


图 3 不同抗氧剂对 SBS 热老化拉伸强度的影响
1—抗氧剂 HD3; 2—抗氧剂 HD4; 3—抗氧剂 1010

2.2.2 抗氧剂 HD/1010 和抗氧剂 HD/1076 并用对 SBS 热老化性能的影响

为了比较抗氧剂 HD/1010 与辅助抗氧剂 DLTP/抗氧剂 1010 的并用效果, 以加入不同配方抗氧剂的 SBS 拉伸强度与老化时间作图 (见图 4), 比较抗氧化效果。具体配方为: SBS 为 100 份; 抗氧剂 HD3、HD4、HD5 和辅助抗氧剂 DLTP 均为 0.2 份; 抗氧剂 1010 为 0.3 份。由图 4 可见, 辅助抗氧剂 DLTP/抗氧剂 1010 的并用效果不如抗氧剂 HD/1010 并用好。同样, 为了比较抗氧剂 HD/1076 与辅助抗氧剂 DLTP/抗氧剂 1076 的并用效果, 以不同配方抗氧剂的 SBS 拉伸强度与老化时间作图 (见图 5), 比较抗氧化效果。具体配方为: SBS 为 100 份; 抗氧剂 HD3、HD4、HD5 和辅助抗氧剂 DLTP 均为 0.2 份; 单用的抗氧剂 1076 为 0.3 份, 并用的抗氧剂 1076 为 0.5 份。由图 5 可见, 抗氧剂 HD3、HD4 和辅助抗氧剂 DLTP 均与抗氧剂 1076 具有协同效应。由曲线的变化趋势可知, 抗氧剂 HD3 与辅助抗氧剂 DLTP 的抗氧化效果相近, 而抗氧剂 HD5 则稍差。

另外, 含抗氧剂 HD3 和 HD4 的 SBS 扯断伸长率在整个老化过程中下降幅度很小。与抗氧剂 HD 并用的试样, 在老化过程中, 绝大部分

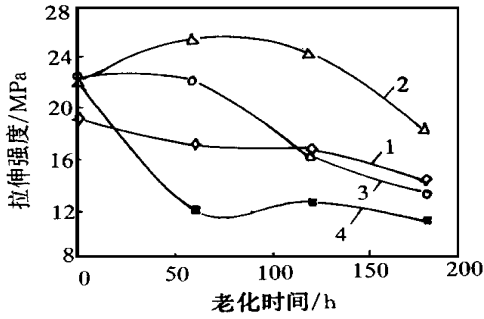


图 4 抗氧剂 HD/1010 和辅助抗氧剂 DLTP/抗氧剂 1010 并用对 SBS 热老化拉伸强度的影响
1—抗氧剂 HD3/1010; 2—抗氧剂 HD4/1010; 3—抗氧剂 HD5/1010; 4—辅助抗氧剂 DLTP/抗氧剂 1010

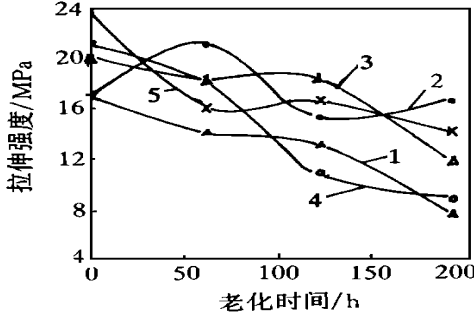


图 5 抗氧剂 HD/1076 和辅助抗氧剂 DLTP/抗氧剂 1076 并用对 SBS 热老化拉伸强度的影响
1—抗氧剂 1076; 2—抗氧剂 HD3/1076; 3—抗氧剂 HD4/1076; 4—抗氧剂 HD5/1076; 5—辅助抗氧剂 DLTP/抗氧剂 1076

没有发现“脆化”、“起壳”现象, 180 h 时老化试样的扯断伸长率大于 600%, 试样在经 180 h 老化后, 还具备较好的韧性, 因此抗氧剂 HD 与其它抗氧剂并用效果良好^[3]。

3 结论

(1) 抗氧剂 HD3 和 HD4 在 SBS 中的使用效果优于抗氧剂 1010。

(2) 抗氧剂 HD/1010 的并用效果优于辅助抗氧剂 DLTP/抗氧剂 1010 的并用; 抗氧剂 HD3、HD4 和辅助抗氧剂 DLTP 均与抗氧剂 1076 具有协同效应。

(3) 在 100 份 SBS 中加入 0.8 份抗氧剂 HD6 的抗氧化效果最好。

参考文献

- 1 化工科技情报所. 世界精细化工手册(续编). 北京: 煤炭工业出版社, 1983. 933
- 2 裴兆蓉, 承民联, 全易, 等. 羟基茚满 DDHI 合成研究.

石油化工, 1997, 26(11): 758

加工的研究. 现代化工, 1997, 17(12): 17

3 承民联, 裘兆蓉, 胡伟波, 等. 新型抗氧剂 HD 用于聚丙烯

收稿日期 1998-02-07

Application of New Antioxidant HD to SBS Processing

Qiu Zhaorong, Cheng Minlian, Wang Fei and Hu Weibo
(Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016)

Abstract A study was made on the application of new antioxidant HD to the SBS processing by oxygen adsorption and heat oven aging method. The test results showed that the best antioxidative effect was obtained when 0.8 phr of antioxidant HD6 was added into SBS; the antioxidative effect of antioxidant HD3 or HD4 was better than that of antioxidant 1010; the effect of antioxidant HD/1010 was better than that of secondary antioxidant DLTP/antioxidant 1010; antioxidant HD3, HD4 and secondary DLTP were synergetic with antioxidant 1076; the effect of HD3 was similar to that of DLTP and a little better than that of HD5.

Keywords antioxidant, SBS, oxygen adsorption, heat aging properties, blend

1999 年实施的新国家标准

标准号	标准名称	实施日期
GB/T 8656—1998	乳液和溶液聚合型苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)评价方法	1999-02-01
GB/T 8658—1998	乳液聚合型苯乙烯-丁二烯橡胶结合苯乙烯含量的测定 折光指数法	1999-02-01
GB/T 8660—1998	溶液聚合型丁二烯橡胶(BR)评价方法	1999-02-01
GB/T 528—1998	硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定	1999-06-01
GB/T 1689—1998	硫化橡胶耐磨性能的测定(用阿克隆磨耗机)	1999-06-01
GB/T 2792—1998	压敏胶粘带 180°剥离强度试验方法	1999-04-01
GB/T 3686—1998	V带拉伸强度和伸长率试验方法	1999-04-01
GB/T 3688—1998	V带线绳粘合强度试验方法	1999-04-01
GB/T 3780.1—1998	橡胶用炭黑吸碘值试验方法	1999-06-01
GB/T 3780.6—1998	橡胶用炭黑着色强度试验方法	1999-06-01
GB/T 3780.18—1998	炭黑在天然橡胶中配方及鉴定方法	1999-06-01
GB/T 4501—1998	载重汽车轮胎耐久性试验方法 转鼓法	1999-06-01
GB/T 4502—1998	轿车轮胎耐久性试验方法 转鼓法	1999-06-01
GB/T 4504—1998	轿车无内胎轮胎脱圈阻力试验方法	1999-04-01
GB/T 4851—1998	压敏胶粘带持粘性试验方法	1999-04-01
GB/T 6031—1998	硫化橡胶或热塑性橡胶硬度的测定(10~100 IRHD)	1999-06-01
GB/T 7043—1998	轿车轮胎高速性能试验方法 转鼓法	1999-04-01
GB/T 7530—1998	橡胶或塑料涂覆织物 术语	1999-06-01
GB/T 9579—1998	炭黑在丁苯橡胶中配方及鉴定方法	1999-06-01
GB/T 9872—1998	氧瓶燃烧法测定橡胶和橡胶制品中溴和氯的含量	1999-06-01
GB/T 11193—1998	航空轮胎外缘尺寸测量方法	1999-04-01
GB/T 11195—1998	航空有内胎轮胎胎圈密合压力试验方法	1999-04-01
GB 13552—1998	汽车多楔带	1999-04-01
GB 13651—1998	翻新航空轮胎	1999-04-01
GB/T 17604—1998	橡胶 管道接口用密封圈制造质量的建议 疵点分类与类别	1999-05-01

(李抱清摘自《中国标准化》, [1~3], 1999)