第 18 卷　第 4 期　　茂名学院学报　　Vol. 18　No. 4
2008 年 8 月　　JOURNAL OF MAOMING UNIVERSITY　　Aug. 2008

充油 SBS 变黄原因分析*

彭绍洪

(茂名学院 化学与生命科学学院,广东 茂名 525000)

摘要:针对充油 SBS 产品存在容易变黄的问题,研究了光氧条件和热氧条件下 SBS 的变黄规律,分析了其发生变黄的机理。研究结果表明,充油 SBS 产品变黄的主要原因是油品中的稠环芳烃在光氧环境中易转化为黄色的醌,添加抗氧剂对延缓产品变黄的作用不大,通过催化加氢消除填充油中的芳烃或添加适当的光稳定剂可以提高产品的耐黄变性能。

关键词:耐黄变性能;SBS;填充油

中图分类号:TQ334.3　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1671 - 6590(2008)04 - 0004 - 04

0　引言

用丁苯热塑性弹性体(SBS)制作的鞋底具有质轻、弹性好、低温性能优良、外形美观等特点,且加工工艺简单、易于操作,已取代 PVC 成为生产鞋底的主流材料,目前我国每年用于鞋底消耗的 SBS 已达十几万吨。但是,国内生产的充油 SBS 产品普遍存在耐黄变性能较差,不能满足生产白色高级旅游运动鞋的要求,有些产品甚至在运输过程中就出现颜色变黄现象,严重影响产品的使用。因此,迫切需要改进 SBS 的耐黄变性能,以生产高附加值、耐黄变性优良的 SBS 替代进口高档白色鞋料。本文研究了充油 SBS 的变黄的原因和机理,并探讨了提高充油 SBS 耐黄变性能的途径。

1　实验部分

1.1　主要原料

SBS 胶液取自茂名乙烯公司橡胶装置。三种填充油分别为 FINA 公司、茂名华粤公司、新疆克拉玛依炼油公司生产,简称 F 油、H 油和 K 油。抗氧剂为汽巴 - 嘉基公司产品。无水乙醇、丙酮均为分析纯。

1.2　主要仪器设备

高速剪切分散乳化机(Ystral25G,德国弗鲁克)、烘箱 (101A - 1,上海市实验仪器厂)、氙灯老化试验箱(CI3000,美国)、蒸气凝胶器(自制)。

1.3　实验方法

SBS 充油方法:将取自 SBS 生产装置反应釜的胶液与一定比例的填充油、抗氧剂用高速剪切分散乳化机混合后,再将胶液倒入凝胶器通入蒸气凝聚,获得的 SBS 胶块在 35 ℃下烘干水分。

干胶制备方法:将取自 SBS 装置反应釜的胶液直接倒入凝胶器,通入蒸气凝聚,获得的 SBS 胶块在 35 ℃下烘干水分。

光氧老化方法:采用氙灯老化试验箱模拟太阳光老化,老化箱实验实验温度为 45 ℃,相对湿度 80 %,无喷淋。实验时将样品挂载老化箱内,记录胶块表面开始变黄的时间。

热氧老化方法:将样品放入老化箱中,在设定温度下加热,每隔半小时观测样品颜色的变化。

抽提实验方法:将胶样置于索式抽提器用无水乙醇或丙酮在常温下抽提 30min。

* 收稿日期:2008 - 04 - 28;修回日期:2008 - 06 - 25

作者简介:彭绍洪(1969 —),男,江西宜春人,博士,高级工程师,主要从事高分子材料加工及废旧塑料资源化利用方面的研究。

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

2　结果讨论

2.1　SBS 在光氧环境中变黄

鞋用 SBS 均为充油产品,所用的填充油一般为白环烷油。由于原油的来源及加工工艺不同,不同环烷油的组成和性能相差很大,表 1 是几种典型环烷油填充样品的黄变性实验结果。

表 1　填充油组成对 SBS 耐黄变性能的影响

填充油类型	干胶		F		K	H
	条件 1	条件 2	条件 1	条件 2		
抗氧剂质量分数/%	0	0.1	0	0.1	0.1	0.1
填充油质量分数/%	0	0	33.3	33.3	33.3	33.3
开始变黄时间/h	8	> 24	2.6	4	4.5	0.8
乙醇抽提液	无变化	-	无变化	无变化	无变化	无变化
丙酮抽提液	无变化	-	变黄	变黄	变黄	变黄

从试验结果可知,干胶(未充油的 SBS)有较好的耐黄变能力,加入抗氧剂后就更不容易变黄,而充油胶即使有抗氧剂的保护也会很快变黄,这说明充油 SBS 产品容易变黄的原因是由于加入填充油后引起的,并非 SBS 分子自身发生光老化造成的。不同填充油对产品变黄影响也是不相同的,H 油填充的样品最快变黄,K 油填充的产品耐黄变能力较好。从 F 油填充产品的实验结果可知,加入质量分数为 0.1 %抗氧剂后可以提高充油 SBS 产品的耐黄变性能,但提高幅度不如干胶明显。

为了确定充油产品中发生变黄的组分,分别利用乙醇和丙酮对发生变黄的样品进行抽提。抽提剂乙醇可以溶解产品中的抗氧剂,但不能溶解填充油和 SBS 分子;丙酮能溶解除 SBS 外的其他组分。抽提实验结果表明:纯干胶变黄后经乙醇和丙酮抽提后无任何变化,这说明试样变黄的原因是 SBS 大分子自身发生了光老化着色,因此这两种溶剂均不能使其脱色。含抗氧剂的充油产品中经乙醇浸洗后,试样和抽提液的颜色都看不出明显的变化,说明能溶解于乙醇的抗氧剂仍未发生颜色变化。当用丙酮抽提时,发现抽提液明显变黄,而变黄的充油胶抽提后也基本可以恢复原来的白色,这说明充油胶变黄主要是填充油引起的,而且不同油填充的产品耐黄变性能也不一样。三种填充油组成的质谱分析结果见表 2。

表 2　填充油的化学组成

填充油类型	干胶	F	K	H
W(单环芳烃)/%		14.7	6.4	9.8
W(稠环芳烃)/%		3.6	3.0	7.2
W(总芳烃)/%		18.3	9.1	17.0
W(链烷烃)/%		28.8	18.2	17.6
W(环烷烃)/%		52.9	71.7	65.3
充油胶开始变黄时间/h	> 24	4	4.5	1.5

一般认为充油 SBS 产品变黄的原因是填充油中的芳烃导致的[1]。从表 2 的分析结果可知,由 F 油与 K 油填充样品的黄变性能比较接近,开始变黄时间大约为 4h,但它们的总芳烃含量却相差较大,而 H 油的总芳烃含量虽然比 F 油少,但它的耐黄性能反而不如 F 油,可见油品的耐黄变性能与总芳烃含量并无直接无对应关系。对表 2 的数据进一步分析还可以发现,如果不考虑油品中比较稳定的单环芳烃(烷基苯类物质短时间光照不易变黄),那么各油品中二环以上的稠环芳烃的含量与它们的变黄时间则有很好的对应关系,稠环芳烃浓度越高,产品变黄速度越快。事实上稠环芳烃[2]229 的稳定性不如单环芳烃,很容易被氧化成黄色的醌类物质,这和充油胶色变颜色也是一致的,因此充油 SBS 容易变黄可能是由于油品中的稠环芳烃导致的。

2.2　SBS 在热氧环境中变黄

SBS 的运输,贮存以及加工过程都是热氧老化过程,受紫外光的作用较小。研究 SBS 的热氧老化变黄现象,有助于我们选择合适的贮运和加工条件,以防止 SBS 在这些过程中 SBS 因热氧作用而致黄,表 3 为各类试样在热氧老化箱内的变黄情况。

表 3　各类试样在热氧老化箱内的变黄情况　　h

时　　间	SBS				SBS + 0.1 %抗氧剂			
	干胶	F	K	H	干胶	F	K	H
60 ℃热氧化变黄时间	48	61	60	60	240	243	241	241
100 ℃热氧化变黄时间	23	25	24	25	45	43	44	44
光氧老化时间	8	2.6	3.9	1.1	> 24	4	4.5	1.5

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

从表 3 的试验结果可知,升高温度会明显加速样品变黄。在相同的温度下,未加抗氧剂的试样比含抗氧剂的试样更易变黄,是否充油与填充油的类型对 SBS 变黄影响不大。这就说明在无紫外光的作用时,温度和抗氧剂是影响 SBS 耐黄变性能的主要因素,而与所用填充油关系不大,这点与 SBS 光氧化变黄有很大不同。

2.3 变黄原因分析

SBS 是由聚苯乙烯硬段(PS 相)和聚丁二烯软段(PS 相)组成的三嵌段共聚物。在紫外光的作用下,PS 相可能发生与聚苯乙烯塑料类似的光氧老化反应,而 PB 相可能与聚丁二烯橡胶的光老化过程相同。SBS 容易发生光变色的原因[2]249 是分子中的聚苯乙烯链段上的苯基被氧化成黄色的醌式结构所致,聚丁二烯链段在光氧作用下则一般发生断链和交联反应,外观上更多表现为变硬、变脆。PS 和 PB 的光氧化机理均为自由基链式反应机理。其反应历程可表示如下[2]136:

链引发:

$$RH \xrightarrow{光} R\cdot + H\cdot$$

链转移和增长:

$$R\cdot + O_2 RH \longrightarrow ROO\cdot$$

$$RO_2\cdot + RH \longrightarrow ROOH + R\cdot$$

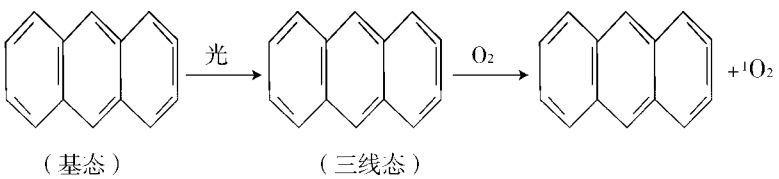
$$ROOH \longrightarrow RO\cdot + \cdot OH$$

$$RO\cdot + RH \longrightarrow ROH + R\cdot$$

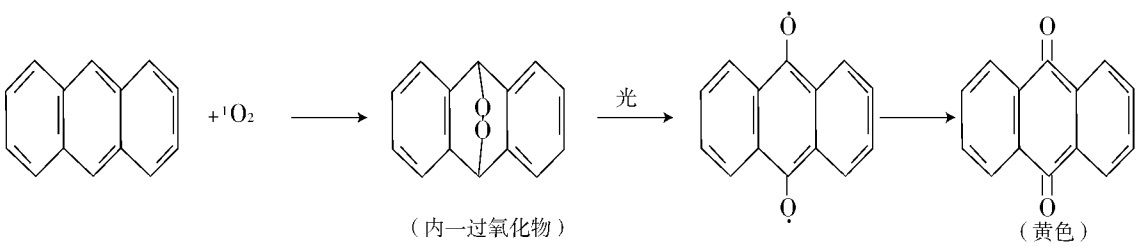
$$HO\cdot + RH \longrightarrow H_2O + R\cdot$$

如果反应中生成的自由基互相结合成惰性产物,则反应终止,其结果是分子链之间形成交联。在有氧的情况下,$RO_2\cdot$ 的浓度会大大超过其他自由基,$RO_2\cdot$ 很容易转变成 ROOH,$RO_2\cdot$ 的终止也是形成不稳定的过氧化物 ROOR。ROOR 和 ROOH 均很容易分解重新参与链式反应,因此在光和氧的持续作用下,氧化反应能自动进行下去并不断加速。当有抗氧剂存在时,如 2,6 - 二叔丁基 - 4 - 甲基苯(BHT)和亚磷酸脂(TNPP)组成的抗氧体系,BHT 属链终止型抗氧剂,它可以有效地终止上述反应中产生的各种自由基,从而防止链锁反应进一步发生,TNPP 属于预防型抗氧剂,它能分解反应中产生的过氧化物,避免过氧化物的累积并防止其分解成活性自由基,从而起到稳定作用。所以非充油 SBS 中加入抗氧剂能有效地提高耐黄变性。

在充油 SBS 中,除了 SBS 分子发生上面光氧化反应外,填充油组份也会吸收紫外线发生光氧化学反应。填充油的组成和结构都很复杂,SBS 所用环烷基填充油是由环烷烃、链烷烃以及少量芳烃组成的复杂混合物,所含的芳烃有一部分为稠环芳烃(PAN),而 PAN 类化合物在紫外线的作用下能产生单线态氧 $^1O_2$[3],反应过程如下(以蒽为例说明):



单线态氧是一种电子激发态的分子氧,具有很高的化学活性,产生单线态氧的速度和浓度取决于紫外光强度、PAN 浓度以及环境温度。单线态氧不但可以引发 SBS 分子,还可以与抗氧剂分子作用使其失效。此外,单线态氧也很容易与 PAN 形成稠环芳烃的"内 - 过氧化物"。这种内 - 过氧化物在紫外光的作用下极易生成稠环芳烃的双氧自由基结构,继而形成黄色的酮式结构[2]:



© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

从 PAN 的黄变过程可知,PAN 光氧作用所产生的单线态分子氧不但会加速 SBS 分子的光氧化,还会很快使 PAN 分子周围的抗氧剂分子失活,因而无法及时破坏 PAN 黄变过程中形成的中间产物稠环芳烃内-过氧化物及其双氧自由基,也就无法阻止黄色的醌式结构的形成,这可能是抗氧剂对提高充油 SBS 耐黄变性能效果不大的主要原因。

在热氧老化过程中,由于没有紫外光的存在,不能通过稠环芳烃产生单线态氧,抑制了黄色稠环芳烃醌式结构的形成,其变黄机理是按照非充油的干胶自由基反应机理进行,变黄主要是因为苯基被氧化成黄色的醌式结构。因此在热氧老化过程中,加入抗氧剂可以有效地抑制老化变黄的进程,而填充油组成对充油胶的变黄速度影响不大。

从上面的讨论可知,充油 SBS 产品的热氧变黄可以通过添加适量的抗氧剂而避免。SBS 产品短时间变黄主要是光氧化反应导致的,而填充油中的 PAN 组分及浓度是导致产品容易变黄的根本原因。从干胶和充油胶的变黄原因分析可知,要提高充油 SBS 的耐黄变性能可以采用两方面措施,一是在产品中加入高性能的光稳定剂[4],避免 PAN 被氧化变黄,二是将填充油进行加氢精制[5-6],将不饱和的稠环芳烃转化为稳定的环烷烃。同时采用两种措施可以获得胶高耐黄变性能的充油 SBS 产品。

从热氧老化实验结果可知,环境温度升高,热氧老化速度加快,产品更容易变黄,添加抗氧剂能有效改善产品在热氧环境中的耐黄变性能。因此为了防止产品在储存、运输过程中变黄,除了添加抗氧剂外,应尽可能将产品储存在通风、阴凉场所,并避免运输过程中被阳光照射。

3　结论

充油 SBS 易变黄的主要原因是:在光氧作用下,填充油中的稠环芳烃吸收紫外线产生单线态氧,加速了抗氧剂的消耗,因而稠环芳烃能顺利地氧化成黄色的醌式结构,而且油品中的稠环芳烃含量越高,充油产品变黄速度越快,颜色越深。由于抗氧剂不能有效阻断稠环芳烃光氧反应进程,因而对提高产品耐黄变性能的作用不大,但抗氧剂可以有效地防止充油胶在热氧条件下变黄。

[参考文献]

[1] 霍尔登,来格. 热塑性弹性体[M]. 傅志峰,译. 北京:化学工业出版社,2000:267-270.
[2] 山西化工研究所. 塑料橡胶加工助剂[M]. 北京:化学工业出版社,2002.
[3] 艾伦. 聚烯烃的加工与降解[M]. 张培尧,陈用烈,译. 北京:中国石化出版社,1988:301-309.
[4] 彭绍洪. 耐黄变丁苯热塑性弹性体研制[J]. 应用化工,2003,32(1):53-55.
[5] 刘妍. 高压加氢橡胶油黄变原因及光热稳定性改进研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2007:33.
[6] 韩生,程型国,马书杰,等. 高压加氢环烷基橡胶油高温下性质变化研究[J]. 润滑油,2005,20(3):57-60.

Study on the Cause of Yellowing of SBS Containing Oil

PENG Shao-hong

(College of Chemistry and Life Science, Maoming University, Maoming 525000, China)

Abstract: According to yellowing of SBS containing oil, the effects of every component of SBS containing oil on the anti-yellowing were investigated in the light-oxygen and thermo-oxygen. It was found that the main reason why SBS containing oil was easy to yellow was that there is plenty of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) in the extender oil, PAH can easily turned quinones with yellow. Anti-yellowing performance of SBS can be only developed in a little extent when antioxidants were added. The anti-yellowing performance of SBS can be obviously improved when hydrogenated oils or light stability agent were applied.

Key words: anti-yellowing; SBS; extender oil

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net