

聚合型抗氧化剂的合成及其在 ABS 树脂中的应用

Synthesis of Polymeric Antioxidant and Its Application in ABS Resin

王敏 吕志华 赵潘

Min Wang Zhihua Lv Pan Zhao

山东大齐石油化工设计有限公司 中国·山东 淄博 255400

Shandong Daqi Petrochemical Design Co.,Ltd., Zibo, Shandong, 255400, China

摘要: 增加抗氧化剂的分子量以提高高分子材料的抗氧化性是近年来抗氧化剂研究的新趋势。聚烯烃聚合物的热稳定性和热氧稳定性研究一直是塑料抗老化研究的热点。论文主要介绍了聚合型抗氧化剂的效果,分析了聚合型抗氧化剂在 ABS 树脂中的应用,提出了相关的探讨结果。

Abstract: Increasing the molecular weight of antioxidants to improve the oxidation resistance of polymer materials is a new trend in antioxidant research in recent years. Research on thermal stability and thermal stability of polyolefin polymers has been a hot topic in plastics anti-aging research. This paper mainly introduces the effect of polymeric antioxidant, analyzes the application of polymeric antioxidant in ABS resin, and puts forward the relevant discussion results.

关键词: 聚合型氧化剂; ABS 树脂; 抗氧化性能

Keywords: polymeric oxidant; ABS resin; oxidation resistance

DOI: 10.12346/etr.v4i6.6252

1 引言

典型的天然抗氧化剂,如维生素 E 或抗坏血酸,可以添加到食品和饮料配方中,以具有抗氧化特性、防止腐败和延长保质期。抗氧化剂可以缓解和抑制高分子材料的热分解,抑制老化反应,保持材料的优良性能,延长材料的日常生活。丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)是一种通用高分子材料,具有优异的抗冲击性、抗拉性、耐化学性和耐热性,广泛应用于家电、日常办公、机械制造等领域。但 ABS 含有对氧化敏感的双键,在加工、使用和储存过程中容易老化,导致材料性能变差。一个常用的解决办法是在树脂中加入低分子量酚类抗氧化剂,随着生产过程温度的升高,低分子量抗氧化剂对 ABS 树脂的抗氧化保护难以达到要求。高分子抗氧化剂是在低分子抗氧化剂的基础上,增加分子量,实现低挥发性、高耐热性和耐溶剂萃取性,更好地提高材料的抗氧化性。增加抗氧化剂的分子量以提高高分子材料的抗氧化性是近年来抗氧化剂研究的新趋势。聚烯烃聚合物的热稳定性和热氧稳定性研究一直是塑料抗老化研究的热点。尤其是 ABS 含

有对氧化敏感的双键,所以在储存、加工、使用过程中老化和性能下降的现象较多。在树脂中加入酚类抗氧化剂,但随着生产过程中温度的升高酚类抗氧化剂的加工,保护了丁二烯树脂的热氧稳定性,使其难以满足要求。

2 抗氧化剂的功能和效果

抗氧化剂的主要功能是保护聚合物,使其不会因热氧化而迅速变质。例如,如果不添加抗氧化剂,某些聚合物会因热氧化而迅速分解,使其无法用于纺丝。抗氧化剂大致分为主要抗氧化剂和次要抗氧化剂。主要抗氧化剂主要是受阻酚和芳香胺,而辅助抗氧化剂(也称为氢过氧化物酶)包括有机亚磷酸酯和有机硫化物。主要抗氧化剂使用受阻羟基(-OH)来捕获底物上的自由基并破坏链式反应。与自由基反应产生的自由基可以结合形成终止链式反应的分子。辅助抗氧化剂通过非自由基机制起作用,由此聚合物中的过氧化氢被分解并且大(分子)自由基不能被自动氧化。当主要和次要抗氧化剂适当匹配时,它们通常会形成协同系统,大

【作者简介】王敏(1987-),女,中国山东潍坊人,硕士,工程师,从事树脂抗氧化剂的应用和合成研究。

大提高整体抗氧化效果。抗氧化剂常用于聚合物的热处理过程。在高温使用的聚合物成品的情况下,抗氧化剂的热稳定性比光稳定剂更严格,抗氧化剂的最新方法是增加抗氧化剂的分子量以提高热稳定性。同时,使用无毒、无色、聚合物键合的受阻酚代替芳香胺(芳香胺有毒,会导致产品着色和污染)是近年来抗氧化剂发展的另一个趋势。

3 聚合型抗氧化剂在 ABS 树脂中的实验

抗氧化剂 2246, 抗氧化剂 GM, 合成材料研究所提供。仪器和设备: 日本东芝, ECI60N 注塑机, BRUKER, VERTEX70 FTIR 光谱仪, 德国, Zwickz-1010 万能试验机, B5113.300 悬臂缺口冲击强度摆式冲击计, 德国 Zwick, DSC-AQ20 差示扫描量热仪美国 TA 公司, AGS-10KNI 万能电子拉力试验机, 13 鸿岛津公司, CE7000A 黄变指数分析仪, DHG-9203A 老化试验箱, 上海申贤恒温设备厂。制样时, 将抗氧化剂 2246 和抗氧化剂 GM 按照 0.5%、1%、2%、3% (质量比) 的比例与 ABS 预混, 混合均匀。用 KBr 提纯法测定试样的拉伸强度、弯曲强度和缺口冲击强度, 分别按照 GB1040—1992、GB/T9341—2000、GB1843—1996 试样红外光谱测试分析方法, 所述方法采用 DSC 测量样品的氧化诱导温度和氧化诱导时间, 将样品放入老化炉中进行热氧化老化实验, 老化温度为 80。老化时间为 25d, 期间每 5d 取出一批样品进行力学性能测试。用黄变指数分析仪按 GB/T3979 和 GB/T921 测试老化前后样品的色差。两种抗氧化剂的酚羟基位置不同, 说明酚羟基所处的环境也不同, 吸收峰位置越低, 分子内氢键的程度越高。

4 结果与讨论

4.1 抗氧化剂对 ABS 老化时间的影响

ABS 中加入各种抗氧化剂, 含量为 0.675%。可以看出, 单独使用抗氧化剂时, 粉体的老化时间比较短, 没有明显的差异。ABS 混合 Irganox1076 和 DLTP 的老化时间与单独使用 Irganox1076 时基本相同, 老化时间为 78 分钟。Irgano45 与 DLTP 混合后, ABS 粉末的老化时间达到 255 分钟, 是单独使用 Irgano45 的 8 倍。因此, 抗氧化剂 Irgano 的组合对 ABS 的抗氧化作用表现出显著的协同作用。此外, 抗氧化剂的结构影响抗氧化剂的作用。抗氧化剂的内在活性主要取决于抗氧化剂分子的结构, 抗氧化剂与基体的相容性。抗氧化剂的挥发性主要由抗氧化剂的相对分子量决定两种受阻酚类抗氧化剂虽然化学结构不同, 但具有 Irganox1076 是一种全受阻酚, 酚羟基的邻位被两个叔丁基取代。Irganox245 是半受阻酚, 与 Irganox1076 相比, 邻位有一个被甲基取代。通过去除 Irganox245 酚羟基的氢而稳定。理论上 Irganox245 的抗氧化效果优于 Irganox1076, 但 Irganox (245 比 IrganOx1076 老化时间短) 是因为抗氧化剂 Irganox245 相对较小, 抗氧化剂中可能会形成氢键, 这可能会降低抗氧化剂聚合物的溶

解度。在制备抗氧化剂 Irganox245 预乳液时, 发现该预乳液黏度非常高, 导致抗氧化剂分子团聚, 不仅在基质中分散均匀, 而且在加工过程中容易挥发, 这是因为它很容易分解成零个小分子链, 联合使用后可大大提高受阻酚类抗氧化剂的抗氧化效果。

4.2 FTIR 分析

抗氧化剂 3052 在 3489 cm^{-1} 处的峰为 OH 伸缩振动峰, 2958 cm^{-1} 处为 CH 伸缩振动峰, 1729 cm^{-1} 处为 C=O 伸缩振动峰, 峰 cm^{-1} 在 1631 cm^{-1} 和 984。在 P (ST/3052) 中, C=C 双键的吸收峰基本消失, 苯乙烯单取代苯的面外应变振动峰出现在 701 cm^{-1} 和 757 cm^{-1} 处, 并且在 1140 cm^{-1} 处单取代苯环, 应变振荡峰表明苯乙烯基团成功引入抗氧化剂 3052, 目标产物 P (ST/3052) 合成成功。用不同比例的抗氧化剂 P (ST/3052) 制备的 ABS 树脂样品的拉伸强度和冲击强度测试结果。随着 P (ST/3052) 用量的增加, 可以看出抗拉强度先升高后略有降低, 抗拉强度约为 41MPa, 对性能影响不大。当加入更多的 P (ST/3052) 时, P (ST/3052) 往往分散不均匀并引起团聚, 导致基体界面不连续, 降低相互作用力。ABS 树脂链断裂, 材料力学性能变差 (具体如图 1 所示)。

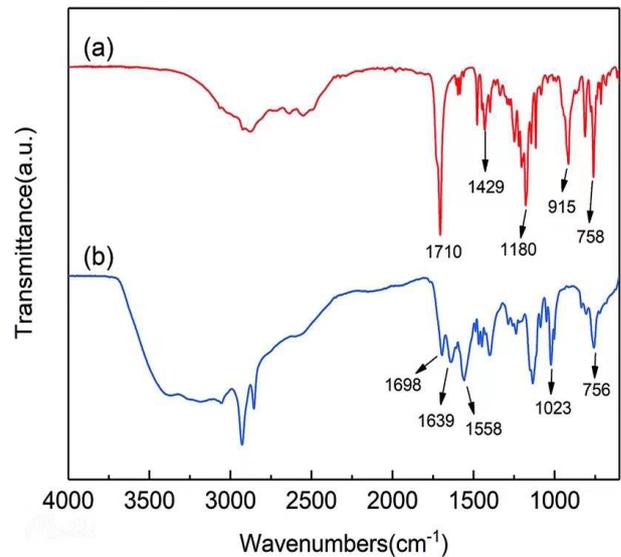


图 1 FTIR 分析

4.3 TG 分析

选择添加 0.3% 和 0.5% 的抗氧化剂 P (ST/3052), 即添加量较多的 ABS 树脂进行 TG 分析, 测试结果与纯 ABS 树脂的 TG 曲线。添加 0.3%P (ST/3052) 的 ABS 树脂的 5% 质量损失温度 (T5%) 为 327.45, 比纯 ABS 树脂高 11.33。0.5%P (ST/3052) ABS 树脂 T5% 为 334.47, 比纯 ABS 树脂高 18.34, 10% 质量损失温度 (T10%) 为 366.72, 为 7.83 高于纯 ABS 树脂。表明抗氧化剂 P (ST/3052) 可以提高 ABS 的初始分解温度。曲线 b 的热解温度高于曲线 a, 350 后, 曲线 a 的热解温度高于曲线 b。表明在 350 内加入 0.3%

的P(ST/3052)可以提高ABS树脂的初始分解温度,减少初始氧化引起的质量损失。当温度超过350时,P(ST/3052)抗氧化剂不能有效吸收树脂高温氧化产生的聚合物自由基,也不能防止材料因自由基链反应而发生热分解。在380℃内,由于添加了0.5%的P(ST/3052),曲线C的热分解温度高于曲线C,此时P(ST/3052)并不完美。分解继续再生抗氧化作用,P(ST/3052)在380后完全分解,不能有效保护ABS树脂不被氧化分解。

4.4 热重分析

ABS在空气中的热重损失曲线有一个质量增加的过程,而氮气下的热重损失曲线没有这个过程。这是因为ABS中含有双键,所以碳的碳氢键很容易被氧化形成烷氧基化合物、过氧化物和羰基化合物。ABS粉末在氧气存在下的初始分解温度比在氮气下的初始分解温度低近200。因此,氧气对聚合物的分解有非常重要的影响。在氧气存在下,ABS的分解反应进行得非常迅速。含有各类抗氧化剂的ABS粉末在空气中的热失重曲线,可以看出它们看起来是一样的。不同类型的抗氧化剂对粉末的初始增重温度和最大增重温度不同。初始增重温度越高,抗氧化剂的抗氧化效果越好。显示添加不同类型抗氧化剂后ABS的初始增重、最大增重温度和增重百分比。不同抗氧剂类型的ABS粉体的初始增重温度和最大增重温度具有相同的变化趋势。在没有抗氧化剂的情况下依次递减。

除Irganox1076外,其他抗氧化剂和ABS粉末的增重百分比与初始增重温度和最大增重温度呈相反趋势。增重越高,意味着扁平粉末与氧气结合产生的烷氧基化合物、过氧化物和羰基化合物越多,抗氧化剂的抗氧化作用越差。在氧气下ABS的DTA曲线中有两个放热峰:200℃左右放热峰对应的温度是发生最大氧化速率的温度,ABS的放热峰在500℃。它与热解有关。ABS在200左右的氧化峰对应的温度因抗氧化剂的种类而异,可见放热峰的温度范围为200℃~250℃。对于受阻酚类抗氧化剂,抗氧化剂Irganox245的

ABS树脂比Irganox1076具有更高的黄色指数。引入DLTP后,复合抗氧化剂体系Irganox1076/DLTP和Irgano(245 LTP)的黄色指数相应降低,含有抗氧化剂IrganoX245 LTP的ABS树脂黄色指数最低。当受阻酚类抗氧化剂被氧化时,会产生有色氧化产物(如醌结构),这会导致聚合物着色。氢过氧化物,它可以阻止氧化反应进一步进行。此外,DLTP与受阻酚类抗氧化剂氧化产物的反应也可以降低酚类抗氧化剂的变色倾向。在整个实验温度范围内,添加硫酯抗氧化剂DLTP。ABS树脂的黄色指数最高。

5 结语

由于ABS含有不饱和键,在空气中的热氧作用下很容易分解。在ABS胶乳固化前加入乳液形式的抗氧化剂可以不同程度的抑制ABS的热氧降解。成功合成了聚合物受阻酚抗氧化剂P(ST/3052),该抗氧化剂能有效提高ABS树脂的初始分解温度,提高ABS树脂的抗氧化性。添加0.3%的P(ST/3052)抗氧化剂后,力学性能保持率提高,氧化诱导温度和氧化黄变抑制效果显著提高。

参考文献

- [1] 王孝鹏,张学茹,陈杰.聚合型抗氧化剂的合成及其在ABS树脂中的应用[J].塑料科技,2021,49(10):10-12.
- [2] 陈杰,王孝鹏.聚合型受阻酚抗氧化剂CPL在ABS树脂中的应用研究[J].河南化工,2021,38(10):20-22.
- [3] 卢祉巡.ABS树脂中聚合型抗老化剂的研究及应用[D].吉林:吉林化工学院,2020.
- [4] 谢家明,罗群.聚合型非对称受阻酚类抗氧化剂的合成研究[J].化工与医药工程,2016,37(5):5-10.
- [5] 李铮.聚合多酚抗氧化剂BPCD的合成[J].精细石油化工,2008,25(4):11-13.
- [6] 陈宇,马良芳,刘焰,等.聚合型受阻胺光稳定剂在温室覆盖薄膜中的应用研究[J].中国塑料,2007(8):78-83.