

# SBS 热氧老化动力学研究

曹雪娟<sup>1</sup>, 雷运波<sup>2</sup>

(1. 重庆交通大学 土木建筑学院 重庆 400074; 2. 后勤工程学院 军事建筑工程系 重庆 400041)

**摘要:**采用原位红外技术跟踪 SBS 热氧化过程,同时通过热分析动力学技术计算了 SBS 的氧化动力学反应参数。研究表明,160℃以下时,氮气氛围中的 SBS 无降解断链现象发生。在氧气氛围下,SBS 中的 PB 段发生热氧化降解及无规则断链。在 300℃以下时,SBS 中的 PS 段抗氧化性能优异,无氧化发生;PB 段中双键旁的  $\alpha$  氢原子有很大活性,是氧化反应的进攻点,其热氧化降解同时存在解聚和无规则断链,自动氧化反应是 SBS 热氧老化的主要特征,反应机理为自由链式,反应过程包括链引发、链增长和链终止,反应经过初始自由基的诱导期后,SBS 迅速被氧化并发生严重降解。

**关键词:**SBS 热氧化;原位红外;热分析动力学;自动氧化

**中图分类号:**TQ 334.3;TQ 031.7

**文献标志码:**A

**文章编号:**1674-0696(2010)01-0157-05

## Study on Thermal Oxidative Aging Kinetics of SBS

CAO Xue-juan<sup>1</sup>, LEI Yun-bo<sup>2</sup>

(1. School of Civil Engineering & Architecture, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China;

2. Department of Architecture & Martial Engineering, Chongqing Institute of Logistics Engineering of PLA, Chongqing 400041, China)

**Abstract:** The thermal oxidation process of SBS is tracked by in-situ FTIR; meanwhile, the reaction parameters of SBS oxidation kinetics are calculated by thermal analysis kinetics. The results show that there is no chain scission and degradation occurred in nitrogen atmosphere below 160℃; while, in oxygen atmosphere, thermal oxidative degradation and random chain scission occur in PB segment of SBS; PS segment of SBS has excellent anti-oxidation performance and it can't be oxidized when temperature is below 300℃. The  $\alpha$ -H beside the double-bond has great activity, which is easy to be oxidized. The results also show that both of chain scission and de-polymerization occur in the thermal oxidation reaction. Auto-oxidation is the main feature of SBS thermal aging oxidation process. The mechanism of the reaction is freely-chained reaction, which includes chain initiation, chain growth and chain termination. After the reaction experiences the induction period of initial free radical, SBS is oxidized rapidly and degraded severely.

**Key words:** thermal oxidation of SBS; in-situ FTIR; thermal analysis kinetics; auto-oxidation

苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)是目前世界上产量最大的热塑性弹性体之一,因其优良的拉伸性能、良好的耐低温性、加工性、溶解性及独特的抗滑性而被大量应用于橡胶制品、黏合剂及沥青和树脂的改性剂等领域,SBS已成为了世目前消费量最大的热塑性弹性体<sup>[1-2]</sup>。但是由于 SBS 分子结构中的丁二烯段(PB)不饱和双键的存在,使其对光、热敏感性增强,SBS 的老化会大大降低其使用性能。因此,对于 SBS 老化性能的研究具有重要意义。四川大学叶荣根等<sup>[3]</sup>采用紫外光加速老化研究了老化前后的力学性能、特性黏度、分子

链结构的变化。周立新等<sup>[4]</sup>将 SBS 样条置于热氧老化箱中,测试了不同抗氧体系下的 SBS 氧化前后的力学性能。SINGH R. P. 等用动态接触角和红外光谱以及扫描电镜研究 SBS 在紫外辐照后的变化,并提出了 SBS 的光氧化老化机理。WISHWA PRASAD A. 等<sup>[5]</sup>分析了不同溶剂溶解 SBS 的老化情况。目前关于 SBS 老化的研究多局限于老化前后性能的评价,机理研究较少,因此,笔者结合原位动态红外技术及热分析动力学研究了 SBS 的热氧老化过程,一方面可获得 SBS 随时间温度变化的分子结构改变情况,同时可以得到热降解、热老化的动力学反

收稿日期:2009-09-08

基金项目:国家高技术研究发展计划项目(863 计划)(2003AA333020)

作者简介:曹雪娟(1979-),女,四川邻水人,博士研究生,研究方向为筑路材料及其改性技术。E-mail:caoxuejuan@tom.com。

应参数,最终通过热氧化动力学的分析可推测 SBS 的热氧化机理。

## 1 SBS 原位红外试验方法

选取岳阳石化 SBS791 (YH-SBS791) 适量,将其充分溶解于二甲苯溶液中。将试样涂膜于溴化钾盐片,待溶剂挥发后,用 Nicolet 560 傅立叶变换红外光谱上测试。采用热电偶探测样品温度,夹套循环水冷却,单片机程温控制仪控制样品升温速度。老化升温程序为:采用氮气吹扫反应室,以氮气作为保护气体,在 50 °C 恒温 3 min 后,以 10 °C/min 的速度恒速升温到 160 °C;将氮气切换为氧气,同时继续以 10 °C/min 的速度恒速升温至 300 °C。从 50 °C 升温时开始每隔 30 s 收集一张红外谱图。扫描次数为 20,分辨率为 4。

## 2 In-situ FTIR 研究 SBS 热氧老化过程

图 1 是 YH-SBS791 的 series 红外谱图。

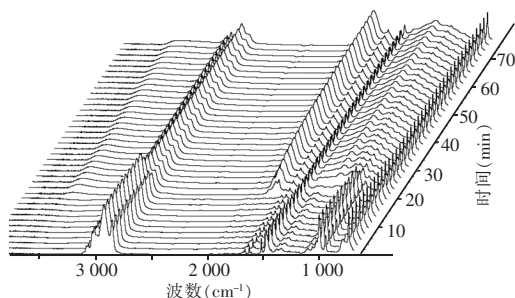


图 1 SBS 原位红外谱

Fig. 1 In-situ FTIR of SBS

从图 1 中可以看到,氮气气氛下的谱图从 0 °C ~ 160 °C 无变化。在 160 °C 切换到氧气气氛下,样品谱图明显变化。未经氧化的纯 SBS 红外谱图几乎是聚苯乙烯和聚 1,4-丁二烯红外谱图的简单迭加。聚苯乙烯的抗氧化性能优异,在温度低于 300 °C 时一般不会被氧化;聚 1,4-丁二烯抗氧化性差,其双键旁边的  $\alpha$  氢原子有很大活性,是氧化反应的进攻点。聚 1,4-丁二烯的热氧降解同时存在解聚和无规断链。

图 2 是 SBS 热氧化前的红外谱图,各吸收特征峰标注于谱图上。图 3 是在 160 °C 下,当体系中的气氛切换到氧气氛围下 SBS 的红外谱图。可以看到,在氧气氛围下, SBS 生成了许多新的特征峰。2724.57  $\text{cm}^{-1}$  是醛基的特征峰;1777.2  $\text{cm}^{-1}$  是酸酐的特征吸收峰;1728.9  $\text{cm}^{-1}$  是酯类的羰基振动吸收峰,当芳香环和酯及羰基共轭时,吸收向低波数方向移动,所以在 1700  $\text{cm}^{-1}$  和有吸收峰,1174  $\text{cm}^{-1}$  及 1159  $\text{cm}^{-1}$  是酯类的不对称吸收特征峰。

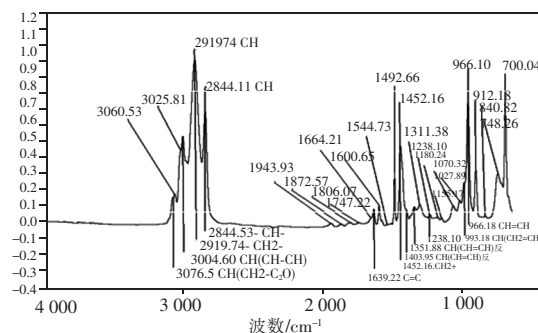


图 2 老化前 SBS 红外谱 (向上标注归属于 PS; 向下标注归属于聚 1,4-丁二烯)

Fig. 2 FTIR spectra of SBS before aging (the peak marked upwardly means PS and marked downward means 1,4 polybutadiene)

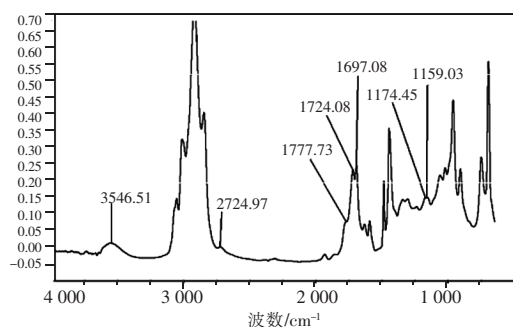


图 3 160 °C 下氧气进入后的 SBS 红外谱图

Fig. 3 FTIR spectra of SBS when  $\text{O}_2$  entering at 160 °C

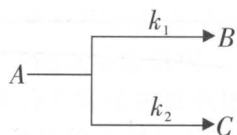
## 3 SBS 的热氧化动力学分析

热分析动力学 (Thermal analysis kinetics) 是用热分析技术研究物质的物理变化和化学反应,借助于一定的数学处理方法,获取相应反应的动力学参数和反应机理。通过此方法可为物质的热降解、热老化等热性能提供有用的参考数据<sup>[6]</sup>。

根据前面对 SBS 动态红外谱图的分析,可以选出强度变化大的谱带、有明显变化的新峰以及有明确意义的谱带变化进行计算,其动力学方程均采用 curvefit 这一软件进行分析计算后得出。

2919.7  $\text{cm}^{-1}$  和 2844.53  $\text{cm}^{-1}$  两峰分别是亚甲基和甲基的伸缩振动峰。对于 PS 而言 2919.7  $\text{cm}^{-1}$  和 2844.53  $\text{cm}^{-1}$  是  $\nu(\text{CH}_2)$ , 但 1311.4  $\text{cm}^{-1}$  处的  $\delta(\text{CH}_2)$  基本无变化;对于 PB 链段来说 2919.7  $\text{cm}^{-1}$  和 2844.53  $\text{cm}^{-1}$  是  $\nu(\text{CH}_2)$ , 1452.2  $\text{cm}^{-1}$   $\delta(\text{CH}_2)$  减弱,但减弱程度小于 2919.7  $\text{cm}^{-1}$  和 2844.53  $\text{cm}^{-1}$ 。因此 2919.7  $\text{cm}^{-1}$  和 2844.53  $\text{cm}^{-1}$  处振动的减弱是 PB 链段中  $-\text{CH}_2-$  的减弱引起的<sup>[7]</sup>。两峰强度变化很大,可以直接用峰强变化进行动力学计算。

图 4 是 SBS 在 2919  $\text{cm}^{-1}$  处亚甲基饱和碳氢峰的时间-峰强变化曲线,通过计算,可以得到其反应类型为:



反应级数为1级,反应速率常数为  $k_1 = 0.42$ ,  $k_2 = 0.43$ 。

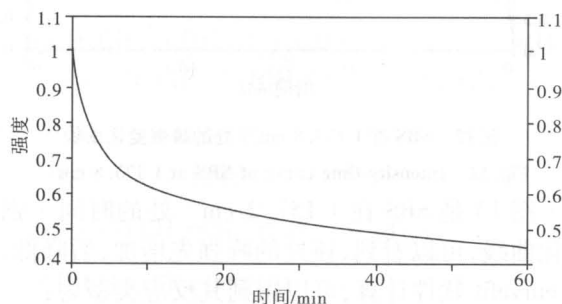
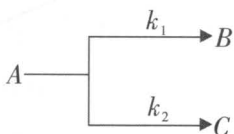


图4 SBS在2919 cm<sup>-1</sup>处的峰强变化曲线

Fig.4 Intensity-time curve of SBS at 2919 cm<sup>-1</sup>

图5是SBS在2844 cm<sup>-1</sup>处甲基饱和碳氢峰的时间-峰强变化曲线,通过动力学计算,可以得到其反应类型为:



反应级数为1级,反应速率常数为  $k_1 = 0.44$ ,  $k_2 = 0.26$ 。

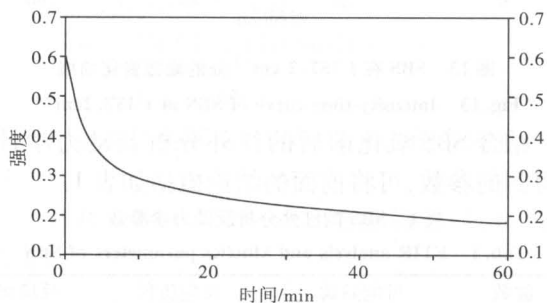
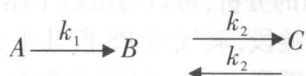


图5 SBS在2844 cm<sup>-1</sup>处的峰强变化曲线

Fig.5 Intensity-time curve of SBS at 2844 cm<sup>-1</sup>

从SBS的动态红外谱图中可以看到,2724.9 cm<sup>-1</sup>的峰强先增大,后减小,这是SBS在氧化中生成过渡态的醛基 H-C=O 中的碳氢振动引起的,随着热氧化的继续进行, H-C=O 向 R2-C=O 转变,所以这个峰又逐渐减弱。图6是SBS在2724.9 cm<sup>-1</sup>处 H-C=O 的碳氢振动峰的时间-峰强变化曲线,通过动力学计算,可以得到其反应类型为:



反应级数为1级,反应速率常数为  $k_1 = 0.1$ ,  $k_2 = 1.25$ ,  $k_{-2} = 0.06$ 。

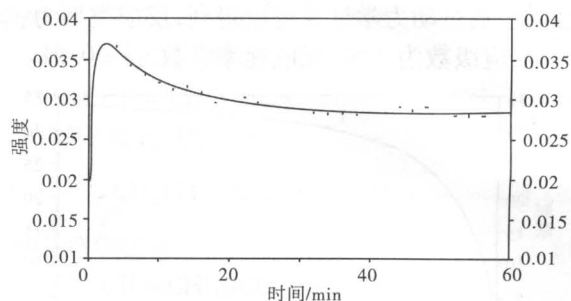


图6 SBS在2724.9 cm<sup>-1</sup>处的峰强变化曲线

Fig.6 Intensity-time curve of SBS at 2724.9 cm<sup>-1</sup>

SBS氧化过程中生成的羰基峰在1850~1600 cm<sup>-1</sup>处,该区间峰重叠,需分峰后进行计算。1777.2 cm<sup>-1</sup>是酸酐的吸收振动峰,1728.9 cm<sup>-1</sup>是酯类的羰基吸收振动峰,1695.3 cm<sup>-1</sup>是当芳香环和酯及羰基共轭时,吸收向低波数方向移动出现的羰基吸收振动峰,所以分别对三峰峰强进行动力学计算(图7)。

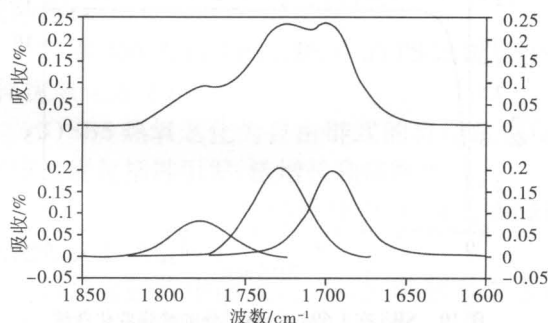
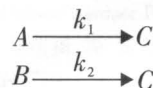


图7 SBS在1850~1600 cm<sup>-1</sup>处羰基峰分峰示意图

Fig.7 Peak separation of carbonyl group of SBS

at 1850~1600 cm<sup>-1</sup>

图8是SBS在1777.2 cm<sup>-1</sup>处时间-强度变化曲线,通过动力学计算可以得到,反应类型为:



反应级数均为1级,反应速率常数:  $k_1 = 0.28$ ,  $k_2 = 52.16$

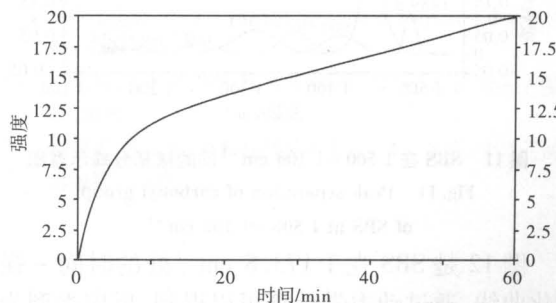


图8 SBS在1777.2 cm<sup>-1</sup>处的峰强变化曲线

Fig.8 Intensity-time curve of SBS at 1777.2 cm<sup>-1</sup>

图9是SBS在1728.9 cm<sup>-1</sup>处的时间-强度变

化曲线,通过动力学计算可以得到,反应类型为:

反应级数为2级,反应速率常数: $k=0.01$ 。

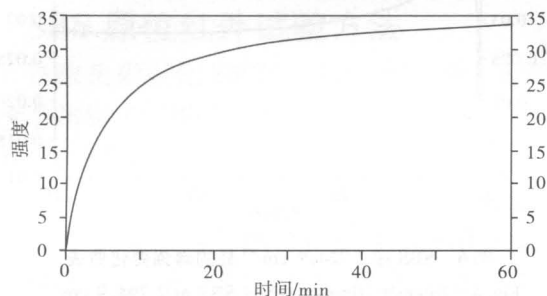
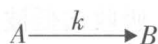


图9 SBS在 $1728.9\text{ cm}^{-1}$ 处的峰强变化曲线

Fig.9 Intensity-time curve of SBS at  $1728.9\text{ cm}^{-1}$

图10是SBS在 $1695.3\text{ cm}^{-1}$ 处的时间-强度变化曲线,通过动力学计算可以得到,反应类型为:



反应级数为1级,反应速率常数: $k=0.72$ 。

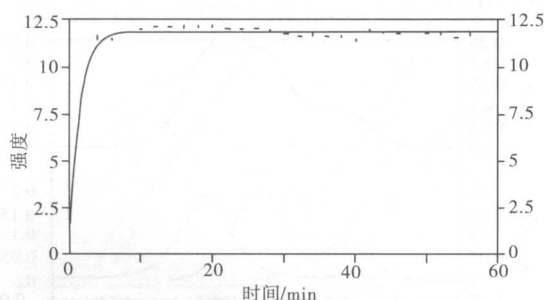


图10 SBS在 $1695.3\text{ cm}^{-1}$ 处的峰强变化曲线

Fig.10 Intensity-time curve of SBS at  $1695.3\text{ cm}^{-1}$

图11是SBS在 $1500\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 间的羰基峰分峰示意图。其中, $1157.2\text{ cm}^{-1}$ 和 $1173.8\text{ cm}^{-1}$ 是酯类的两种吸收振动峰。

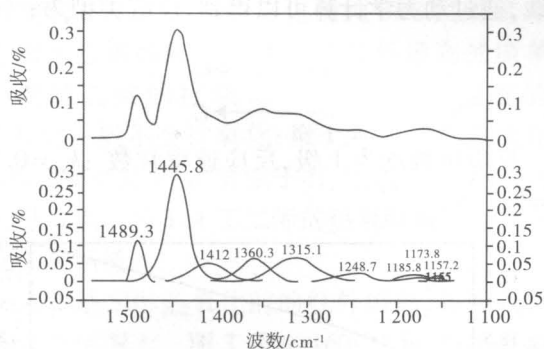


图11 SBS在 $1500\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 间的羰基峰分峰示意图

Fig.11 Peak separation of carbonyl group of SBS at  $1500\sim 1100\text{ cm}^{-1}$

图12是SBS在 $1173.8\text{ cm}^{-1}$ 处的时间-强度变化曲线,通过动力学计算可以得到,反应类型为:

反应级数为2级,反应速率常数: $k=0.12$

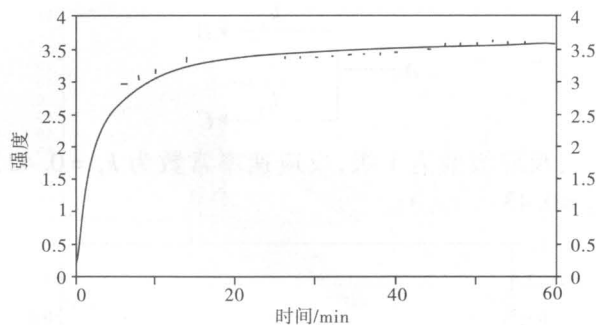
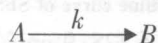


图12 SBS在 $1173.8\text{ cm}^{-1}$ 处的峰强变化曲线

Fig.12 Intensity-time curve of SBS at  $1173.8\text{ cm}^{-1}$

图13是SBS在 $1157.2\text{ cm}^{-1}$ 处的时间-强度变化曲线,可以看到,该处的峰强先增加,后降低,通过curvefit软件计算,可以得到其反应类型为:



反应级数为2级反应,反应速率常数: $k_1=0.92$ ,  
 $k_2=0.2$

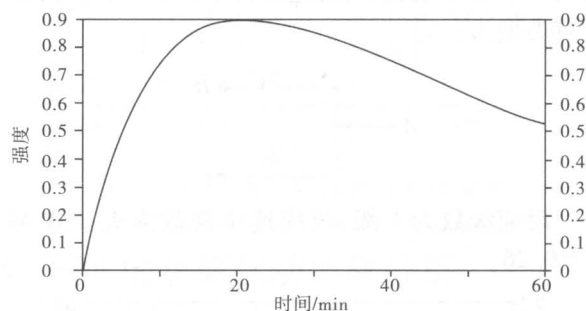


图13 SBS在 $1157.2\text{ cm}^{-1}$ 处的峰强变化曲线

Fig.13 Intensity-time curve of SBS at  $1157.2\text{ cm}^{-1}$

结合SBS氧化前后的红外分析及动力学计算所得到的参数,可将前面的结论概括如表1。

表1 SBS的红外分析及动力学参数

Tab.1 FTIR analysis and kinetics parameters of SBS

波数	可能归属	反应历程	反应级数
2919.7	$-\text{CH}_2-$	$A \rightarrow B$ $A \rightarrow C$	1
2844.5	$-\text{CH}_2-$	$A \rightarrow B$ $A \rightarrow C$	1
2724.9	$\text{H}-\text{C}=\text{O}$	$A \rightarrow B$ $\leftrightarrow C$	1
1777.2	$\text{C}=\text{O}$	$A \rightarrow C$ $B \rightarrow C$	1
1729	$\text{C}=\text{O}$	$A \rightarrow B$	2
1695.3	$\text{C}=\text{O}$	$A \rightarrow B$	1
1173.8	$\text{C}-\text{O}; \text{O}-\text{O}$	$A \rightarrow B$	2
1157.2	$\text{C}-\text{O}; \text{O}-\text{O}$	$A \rightarrow B \rightarrow C$	2

## 4 SBS的热氧化机理

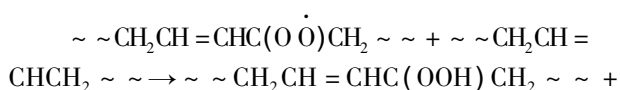
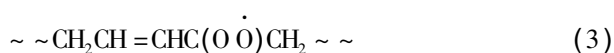
通过前面的分析,可以得出以下结论,SBS的氧化发生在PB链段,氧气对PS段几乎无影响。SBS中PB链段双键旁边的 $\alpha$ 氢原子非常活泼,是氧化反应的进攻点;带有 $\alpha$ 氢两碳原子之间的键也容易被打断。PB链段的降解以无规断链为主。对于烃

类来说,自动氧化反应是热氧老化的主要特征。自动氧化是自由基链式反应机理。一旦渡过初始自由基的诱导期,聚合物将迅速被氧化并发生严重降解。可以推断SBS的氧化机理如下:

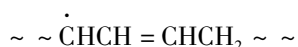
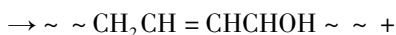
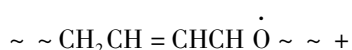
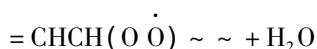
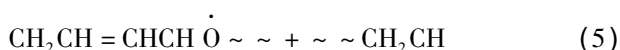
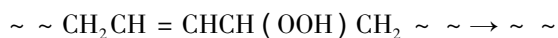
第1阶段为链的引发:



第2阶段为链的增长:

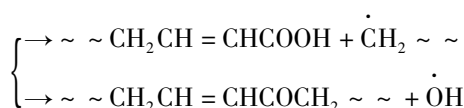
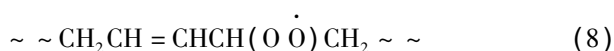
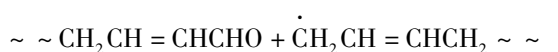
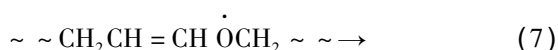


当 $\sim\sim\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{OOH})\text{CH}_2\sim\sim$ 到达一定浓度时,



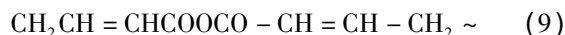
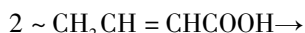
在链增长的同时,SBS由于歧化会发生严重降解。

当 $\text{R}-\text{OO}\cdot$ 和 $\text{R}-\text{O}\cdot$ 浓度稳定后(R表示烷基链)

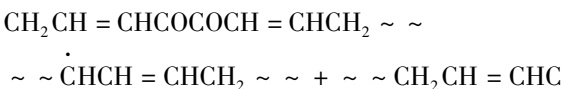
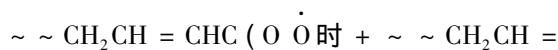


同时,在热的作用下,羧酸脱水形成酸酐,这一结论正好解释了原位红外分析中 $1695\text{ cm}^{-1}$ 处的吸

收峰向 $1777\text{ cm}^{-1}$ 处转化的现象。



第3阶段为链的终止:



## 5 结论

1)在 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 以下时,氮气氛围中的SBS无断链和降解现象;当反应气体由氮气切换为氧气时,由于PB段中双键旁的 $\alpha$ 氢原子具有很大活性,成为了氧化反应的进攻点,其热氧化降解同时存在解聚和无规断链;

2)在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 以下时,SBS中的PS段抗氧化性能优异,无氧化发生;

3)SBS热氧老化为自由链式的自动氧化反应,反应过程包括链引发、链增长和链终止;

4)经过初始自由基的诱导期后,聚合物将迅速氧化并发生严重降解;

5)反应过程中的氧化、断链、降解包含多种反应历程,反应级数主要为1级和2级。

## 参考文献:

- [1] CUI Xiao-ming. SBS consumption increases constantly [J]. China Chemical Reporter, 2006, 17(31): 17-18.
- [2] Holden G, Legge N R, Quirk R P, et al. Thermoplastic Elastomers [M]. New York: Hanser/Gardner Publications, 1996.
- [3] 叶荣根,肖春霞,蔡绪福,等. 苯乙烯类塑料耐老化性能研究 [J]. 工程塑料应用, 2008, 36(3): 58-62.
- [4] 周立新. 抗氧化剂对SBS老化行为研究 [J]. 精细化工中间体, 2006, 36(4): 46-53.
- [5] VISHWA PRASADA, Singh R P. Photooxidative degradation of styrenic polymers [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 70: 637-645.
- [6] 胡荣祖,史启祯. 热分析动力学 [M]. 2版. 北京:北京科学出版社, 2008.
- [7] 左演声,陈文哲. 材料现代分析方法 [M]. 北京:北京工业大学出版社, 2000.