

环化SBS吸氧共混物的制备及其性能研究

姜方园¹, 卢立新^{1,2}, 邱晓琳^{1,2}, 唐亚丽^{1,2}

(1. 江南大学, 无锡 214122; 2. 江苏省食品先进制造装备技术重点实验室, 无锡 214122)

摘要: **目的** 制备环化SBS吸氧共混物并对其性能进行研究。 **方法** 以苯乙烯-丁二烯共聚物(SBS)为原料,在对甲苯磺酸的催化作用下,制备苯乙烯-丁二烯共聚物环化物(环化SBS)。将环化SBS与引发剂、过渡金属催化剂共混制备环化SBS吸氧共混物,经紫外光照射引发吸氧反应从而吸收氧气。研究环化SBS吸氧共混物的吸氧性能,以及吸氧反应对吸氧共混物结构与性能的影响。 **结果** 吸氧共混物的吸氧量在第4天时就达到30.7 mL/g,随着时间的延长,吸氧量继续增加,在第10天时基本达到平衡,最大吸氧量为40.2 mL/g。环化SBS经紫外光照射引发吸氧后生成醇类物质,吸氧后环化SBS吸氧共混物的拉伸强度与断裂伸长率均略有降低,但是变化不显著。 **结论** 试验制备的环化SBS吸氧共混物具有良好的吸氧性能,可用于制备单层/多层吸氧薄膜。

关键词: SBS; 环化SBS; 吸氧

中图分类号: TB484.3; TS206.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2015)23-0058-04

Preparation and Property of Cyclized Styrene-butadiene Oxygen Scavenging Blend

JIANG Fang-yuan¹, LU Li-xin^{1,2}, QIU Xiao-lin^{1,2}, TANG Ya-li^{1,2}

(1. Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

2. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Food Manufacturing Equipment and Technology, Wuxi 214122, China)

ABSTRACT: Cyclized SBS oxygen scavenging blend was prepared and its properties were studied. The cyclized styrene-butadiene triblock copolymer (cyclized SBS) was prepared with styrene-butadiene triblock copolymer (SBS) as raw material and p-toluene sulphonc acid as catalyst. The oxygen scavenging blend was prepared by blending cyclized SBS, photoinitiator, and transition metal catalyst, triggering oxygen scavenging reaction after UV irradiation. The oxygen scavenging property and the effects of oxygen scavenging reaction on the structure and properties of oxygen scavenging blend were studied. The oxygen scavenging quantity achieved 30.7 mL/g on the fourth day. The O₂ uptake continued to increase over time, and became generally balanced on the tenth day. After oxygen scavenging reaction, cyclized SBS was oxidized into alcohols. The tensile strength and the elongation at break of the blend film slightly decreased after oxygen scavenging, but the changes were not significant. In conclusion, the oxygen scavenging blend prepared in this work has good oxygen scavenging performance, and can be used to prepare single-layer/multi-layer oxygen scavenging film.

KEY WORDS: SBS; cyclized SBS; oxygen scavenging

O₂是引起食品腐坏变质的重要因素之一,它能够引起食品氧化、细菌繁殖,从而导致食品变味、变色以及营养物质的流失,因此食品包装内O₂的含量必须低

于其允许值^[1]。降低包装内O₂含量的传统方法有气体置换和抽真空2种方法,但是这些方法不能完全除去包装内的O₂,仍然会有2%~3%的O₂残留。对于对微

收稿日期: 2015-05-24

作者简介: 姜方园(1990—),女,河南驻马店人,江南大学硕士生,主攻包装材料与结构。

通讯作者: 卢立新(1966—),男,江苏宜兴人,博士,江南大学教授、博士生导师,主要研究方向为食品包装技术与安全、食品包装材料与结构。

量氧敏感的食品,还需进一步脱氧^[2-3]。在包装袋内放置袋装吸氧剂能有效除去剩余O₂,但会使包装工艺复杂化,还可能引起消费者误食^[4]。近年来,将具有吸氧功能的物质直接融入到包装薄膜中,研制开发具有主动清除O₂能力的包装薄膜,引起了工程界的广泛关注^[5]。目前,在国外此类吸氧包装薄膜已成功应用于食品包装领域,用于延长食品保存期和控制食品质量。吸氧包装薄膜研究的核心是吸氧树脂,商业化吸氧树脂中最具代表性的是由Chevron Phillips Chemical公司研制的吸氧共混树脂OSP,其主要成分是乙烯/丙烯酸甲酯/丙烯酸环己烯(EMCM),吸氧机理是在进行食品包装前进行紫外光照射产生自由基,自由基与O₂结合达到清除O₂的目的^[6-7]。近年来国内也开展了关于此类吸氧包装的研究:承民联等^[8]研究制备了添加铁系吸氧剂的聚乙烯薄膜;针对还原铁系吸氧剂需要水分活化以及其吸氧成品易失效的不足,林志丹等^[9]利用四氢化苯甲醇接枝改性乙烯-丙烯酸甲酯共聚物(EMA)制备吸氧EMA共混物,吸氧量达到10 mL/g以上,但吸氧性能仍有待改善。

日本瑞翁株式会社的北原静夫等^[10]进行了深入研究发现,以共轭二烯类聚合物环化物作为活性吸氧物质的吸氧剂,不仅有较高的吸氧能力和吸氧速率,并且吸氧后仍能保持较高的机械强度。文中以苯乙烯-丁二烯共聚物为原料,在对甲苯磺酸的催化作用下制备环化SBS;将环化SBS与引发剂、过渡金属催化剂共混制备吸氧共混物,通过紫外光照射激发吸氧反应,研究吸氧环化SBS共混物的吸氧性能,以及吸氧反应对吸氧环化SBS共混物结构与性能的影响。

1 实验

1.1 材料

材料:苯乙烯-丁二烯共聚物(SBS),中石化;环己烷,分析纯;对甲苯磺酸、碳酸钠、二苯甲酮、乙酸钴,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器设备

仪器设备:Nicolet is10型傅里叶变换红外光谱仪,赛默飞世尔科技有限公司;LRX Plus万能力学试验机,英国LLOYD公司;6600顶空气体分析仪,illinois instruments;LC-1000型紫外联仪,美国UVP。

1.3 环化SBS的制备

将20 g SBS与103 mL环己烷装入具备搅拌器、回

流冷凝管、温度计、氮气导入管的四口烧瓶中,将反应器内进行氮气置换后加热至70℃,搅拌作用下使SBS完全溶解,加入一定量的对甲苯磺酸,在80℃下进行环化反应。反应4 h后,加入碳酸钠水溶液,终止反应。环化反应的全过程都在N₂保护下进行。反应结束后,除去水、催化剂残渣,得到环化SBS的溶液^[10]。将所得溶液涂布在平坦的表面上,然后在真空干燥箱中干燥,干燥后即得环化SBS薄膜。

1.4 吸氧环化SBS共混物的制备

向得到的环化SBS溶液中添加一定量的二苯甲酮及乙酸钴溶液^[11-12],搅拌使其混合均匀后,涂布在平坦的表面上,然后在真空干燥箱中干燥,干燥后即得吸氧环化SBS共混物薄膜。

1.5 性能测试方法

1.5.1 环化SBS的结构表征

为了考察环化过程中SBS是否成功环化,利用Nicolet is10傅里叶变换红外仪测定其红外光谱,对SBS及其环化SBS的红外谱图进行对比。

1.5.2 环化SBS的热性能

为了保证环化SBS对于塑料加工的适应性,对其热力学性能进行研究。将SBS和环化SBS在热重分析仪上以升温速率为20℃/min,升温范围为100~600℃进行测试,得到其TG曲线。

1.5.3 环化SBS的吸氧性能

将制得的吸氧环化SBS共混物薄膜进行紫外光照射后,置于100 mL密封的玻璃瓶中,在25℃下保存,用顶空O₂/CO₂分析仪定期测定密封容器中的氧气含量,直至吸氧量不再变化。根据密闭容器内的初始氧气含量以及吸氧共混物的质量计算出吸氧薄膜的吸氧能力及吸氧速率^[13-14]。

1.5.4 吸氧反应前后吸氧混合物的力学性能

将吸氧前后厚度为0.1 mm的吸氧环化SBS共混物薄膜,按照GB 1040.3—2006塑料薄膜拉伸性能试验方法^[15]测试拉伸强度和断裂伸长率,拉伸速度为50 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 环化SBS的结构表征

对0.1 mm厚的环化SBS薄膜,进行红外透射测试。SBS和环化SBS的红外谱图见图1。如图1所示,3015~3087 cm⁻¹处出现的明显的吸收峰,说明出现了

苯环上C—H键, $1415, 2866, 2954\text{ cm}^{-1}$ 为 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动和弯曲振动吸收峰, $1607, 1511\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰是由苯环上C=C骨架伸缩振动引起的, 比较环化SBS和SBS的红外谱图可以看出, $2990\sim 3022\text{ cm}^{-1}$ 处出现了吸收峰的变化。 $2990\sim 3022\text{ cm}^{-1}$ 处为SBS结构中烯烃C—H伸缩振动峰, 在环化SBS的谱图中, 此烯烃C—H伸缩振动峰消失了, 说明环化反应过程中SBS结构中C=C双键打开, 发生了环化反应。

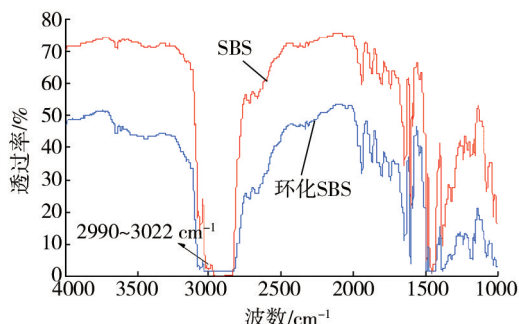


图1 SBS和环化SBS的红外谱图

Fig.1 FTIR spectra of SBS and cyclized SBS

从图2可以看出, 环化SBS吸氧共混物的谱图与环化SBS的谱图基本一致, 说明微量的乙酸钴和二苯甲酮的加入对谱图中的特征峰影响不大。经紫外光照射后放置10 d的样品, 在 3430 cm^{-1} 处出现了与C—OH有关的强吸收峰, 表明吸氧共混物与氧气接触后, 氧气进攻环化SBS结构中的烯丙基C—H, 生成了C—OH。

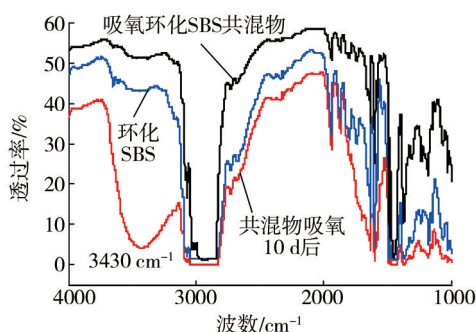


图2 吸氧反应对环化SBS吸氧共混物结构的影响

Fig.2 Effect of oxygen scavenging reaction on the structure of cyclized SBS oxygen scavenging blend

2.2 环化SBS吸氧共混物的热性能

如图3所示, 与SBS相比, 环化SBS吸氧共混物热力学性能并没有太大改变, 其起始降解温度与SBS接近, 所制备的环化SBS吸氧共混物的最大失重速率温度在 $491\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。这样环化SBS吸氧共混物就能满足在塑

料加工方面的要求, 可引入到塑料中作为吸氧物质来推广使用。

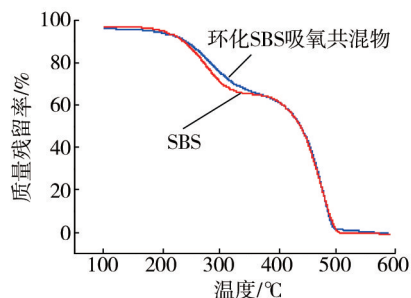


图3 SBS和环化SBS吸氧共混物的TG曲线

Fig.3 TG curves of SBS and cyclized SBS oxygen scavenging blend

2.3 环化SBS吸氧共混物的吸氧性能

吸氧树脂型的吸氧物质通常需要紫外光的连续照射才能激活吸氧反应, 这主要是因为吸氧树脂结构中易氧化化学键的断裂需要一定的时间, 即存在“诱导期”。经紫外光照射, 引发剂产生自由基, 从而引发吸氧物质与氧气结合发生吸氧反应, 而钴盐催化剂能够促进吸氧反应的进行。图4中显示了经紫外光引发和钴盐催化氧化的环化SBS吸氧共混物的吸氧量随时间的变化。从图4中可以看出, 制备的环化SBS吸氧共混物经紫外光照射后具有吸氧能力, 而且吸氧量在第4天时就达到 30.7 mL/g , 随着时间的延长, 吸氧量继续增加, 在第10天时基本达到平衡, 吸氧量为 40.2 mL/g 。

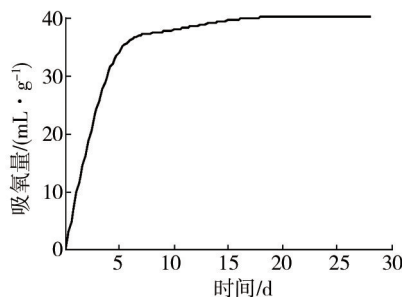


图4 环化SBS吸氧共混物的吸氧量随时间的变化

Fig.4 Changes over time of O_2 uptake of cyclized SBS oxygen scavenging blend

2.4 吸氧反应前后吸氧共混物的力学性能

SBS、环化SBS、环化SBS吸氧共混物经紫外光照射后, 吸氧10 d时及吸氧前的力学性能对比见表1。从吸氧前的数据来看, 与SBS相比, SBS经环化后力学性能变化不显著; 添加了二苯甲酮及乙酸钴的环化SBS吸氧共混物的力学性能稍有降低, 拉伸强度为

2.82 MPa,断裂伸长率为427.2%。而比较吸氧前后的数据可以看出,吸氧后共混物的拉伸强度从2.82 MPa降低为2.34 MPa,断裂伸长率从427.2%降低为356.6%,这主要是由于吸氧后环化SBS与O₂反应生成C—OH,影响了共混物的拉伸强度和断裂伸长率。

表1 SBS、环化SBS及吸氧环化SBS共混物吸氧反应前后的力学性能

Tab.1 Mechanical properties of SBS and cyclized SBS and oxygen scavenging cyclized SBS blend before and after oxygen scavenging reaction

制样	吸氧前		吸氧10 d后	
	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
纯SBS	3.11	503.2	—	—
纯环化SBS	3.17	473.3	—	—
环化SBS吸氧共混物	2.82	427.2	2.34	356.6

3 结语

以SBS为原料,在对甲苯磺酸的催化作用下,制备了环化SBS。将环化SBS与引发剂、过渡金属催化剂共混制备了环化SBS吸氧共混物,经紫外光照射可引发吸氧反应。吸氧共混物的吸氧量在第4天时就达到30.7 mL/g,随着时间的延长,吸氧量继续增加,在第10天时基本达到平衡,吸氧量为40.2 mL/g。环化SBS经引发吸氧后生成C—OH。吸氧后环化SBS吸氧共混物的拉伸强度和断裂伸长率略有降低。

参考文献:

[1] 黄少云,田学军,李东立,等. 食品吸氧包装领域的技术革新——主动氧清除技术解读[J]. 印刷技术,2011(16):14—16.
HUANG Shao-yun, TIAN Xue-jun, LI Dong-li, et al. Technological Innovation in Oxygen Scavenging Food Packaging—interpretation of Active Oxygen Scavenging[J]. Printing Technology, 2011(16):14—16.

[2] 黄少云,田学军. 多姿多彩的吸氧包装[J]. 印刷技术,2012(16):24—26.
HUANG Shao-yun, TIAN Xue-jun. Colorful Oxygen Scavenging Packaging[J]. Printing Technology, 2012(16):24—26.

[3] 陈昌杰. 食品包装用阻隔性薄膜的现状与展望[J]. 上海包装,2012(2):47—49.

CHEN Chang-jie. Current Situation and Outlook of Oxygen Scavenging Film for Food Packaging with Barrier Function[J]. Shanghai Packaging, 2012(2):47—49.

[4] 段绘叶,李东立. 基于没食子酸的吸氧包装薄膜制备及性能研究[D]. 北京:北京印刷学院,2013.
DUAN Hui-ye, LI Dong-li. Research on Preparation and properties of Oxygen Scavenging Packaging Film Based on Gallic Acid[D]. Beijing: Beijing Institute of Graphic Communication, 2013.

[5] 蔡丽娜. 食品吸氧塑料包装[J]. 印刷质量与标准化, 2010(9):15—18.
CAI Li-na. Oxygen Scavenging Plastic Packaging for Food[J]. Printing Quality & Standardization, 2010(9):15—18.

[6] 王小群. 吸氧塑料包装的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2007,35(12):77—80.
WANG Xiao-qun. Research Progress on Oxygen Scavenging Plastic Packaging[J]. Engineering Plastics Application, 2007, 35(12):77—80.

[7] MICHAEL L Rooney. Oxygen-scavenging Packaging[J]. Innovations in Food Packaging, 2005(8):123—135.

[8] 承民联,丁永红. PE-LD吸氧薄膜的研制[J]. 中国塑料, 2005,19(2):51—54.
CHENG Min-lian, DING Yong-hong. Research and Preparation of PE-LD Oxygen Scavenging Film[J]. China Plastics, 2005,19(2):51—54.

[9] 林志丹,张秀菊. 吸氧EMA共混物的制备与性能研究[J]. 塑料工业,2007,35(11):64—66.
LIN Zhi-dan, ZHANG Xiu-ju. Preparation and Property of Oxygen Scavenging blend[J]. Plastics Industry, 2007, 35(11):64—66.

[10] 北原静夫,寺石和夫. 吸氧性树脂组合物:中国,101346434[P].2009—01—14.
TERASHI K, KITAHARA S. Oxygen Scavenging Resin Composition:China, 101346434[P]. 2009—01—14.

[11] KIYOSHI Katsumoto. Multi-Compotent Oxygen Scavenging Composition:US,5776361[P]. 1998—07—07.

[12] KEVIN K, TUNG R T, BONNECAZE B D. Characterization of the Oxygen Scavenging Capacity and Kinetics of SBS Films[J]. Polymer, 2012(53):4211—4221.

[13] HUA Li, DAVID K, ASHCRAFT, et al. Non-invasive Head-space Measurement for Characterizing Oxygen-scavenging in Polymers[J]. Polymer, 2008(49):4541—4545.

[14] HUA LI, KEVIN K, TUNG D, et al. Characterization of Oxygen Scavenging Films Based on 1,4-Polybutadiene[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012(51):7138—7145.

[15] GB 1040.3—2006, 塑料薄膜拉伸性能试验方法[S].
GB 1040.3—2006, Test Method for Tensile Properties of Plastic Films[S].