

# 苯乙烯-丁二烯共聚物环化物的 工艺优化及吸氧性能研究

姜方园, 卢立新\*, 邱晓琳, 唐亚丽

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

**摘要:** 采用正交试验设计, 进行苯乙烯-丁二烯共聚物环化物(环化 SBS)的制备研究, 以吸氧性能为评价指标, 对影响环化 SBS 吸氧共混物吸氧性能的工艺因素进行优化, 同时, 试验评价贮存时间、温度、湿度等条件对环化 SBS 吸氧共混物吸氧性能的影响。结果表明, 环化 SBS 的优化合成条件为: SBS 的质量分数 20%, 对甲苯磺酸的质量分数 0.2%, 反应温度 75 °C, 反应时间 3 h, 在该条件下制备的环化 SBS 吸氧共混物的吸氧能力达 40.5 mL/g, 吸氧速率为 0.129 mL/(g·cm<sup>2</sup>·d)。随着贮存时间的延长以及贮存温度的升高, 吸氧共混物的吸氧性能有所降低; 贮存湿度对于吸氧共混物的吸氧性能影响不显著。

**关键词:** 苯乙烯-丁二烯共聚物; 环化反应; 吸氧; 贮存条件

**中图分类号:** TS 206 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673—1689(2016)08—0834—05

## Process Optimization and Oxygen Scavenging Properties of Styrene-Butadiene Triblock Copolymer

JIANG Fangyuan, LU Lixin, QIU Xiaolin, TANG Yali

(Jiangsu Key Laboratory of Advanced Food Manufacturing Equipment and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

**Abstract:** The optimal preparation for cyclized styrene-butadiene copolymer(SBS) was investigated using an orthogonal array design with the oxygen scavenging properties as dependent variables and the effects of storage time, temperature and humidity were evaluated. The optimal preparation parameters were 20% of SBS, 0.2% of toluene sulfonic acid, reaction temperature 75 °C and reaction time 3 h, which resulted in an oxygen scavenging ability of 40.5 mL/g and a scavenging rate of 0.129 mL/(g·cm<sup>2</sup>·d). Besides, the oxygen scavenging properties of cyclized SBS oxygen scavenging blends decreased with increased storage time and temperature whereas humidity had no significant effect.

**Keywords:** styrene-butadiene copolymer, cyclization reaction, oxygen scavenging, storage conditions

收稿日期: 2015-03-09

基金项目: 国家“十二五”科技支撑计划项目(2015BAD16B06)。

\* 通信作者: 卢立新(1966—), 男, 江苏宜兴人, 工学博士, 教授、博士研究生导师。主要从事食品包装技术与安全、包装材料的研究。

E-mail: lulx@jiangnan.edu.cn

氧气是引起食品氧化、霉菌与好氧菌等繁殖的主要因素之一,降低食品包装内的氧气含量是延长食品货架期的有效途径<sup>[1]</sup>。目前,广泛用于降低包装内氧气含量的方法有气调包装和真空包装,但这两种方法不能彻底清除包装内的氧气,包装内仍有少量的氧气残留,尤其是对于多孔的食品。故对于对微量氧气敏感的食品,还需进一步脱氧<sup>[2-3]</sup>。

氧气清除技术是继真空包装和气调包装后出现的一种新型包装方法,它能将包装内氧气的质量分数降低至 0.01%,且始终保持该水平<sup>[4]</sup>。早期氧气清除技术是将袋装吸氧剂同食品一起置于外包装中,不仅增加了包装成本和工艺流程,而且存在误食及污染食品的可能性<sup>[1]</sup>。针对袋装吸氧剂的缺点,将吸氧剂直接添加到包装材料中,研发能够主动清除氧气的包装材料,引起了工程界的广泛关注。吸氧包装材料的核心之一是吸氧剂的研究,商业化吸氧剂中具有代表性的是 OSP™ 吸氧共混树脂,其主要成分是乙烯/丙烯酸甲酯/丙烯酸环己烯(EMCM),在进行食品包装前需进行紫外光照射产生自由基,利用自由基与氧气结合达到清除氧气的目的<sup>[5-6]</sup>。近年来,国内也开展了关于此类吸氧包装材料的研究,承民联等<sup>[7]</sup>制备了添加铁系吸氧剂的 LDPE 薄膜,针对铁系吸氧剂需要水分活化及其吸氧成品长期储存易失效的不足,林志丹等<sup>[8]</sup>利用四氢化苯甲醇接枝改性 EMA 制备吸氧 EMA 共混物,吸氧量达到 10 mL/g 以上。

本文作者以 SBS 为原料,经环化反应制备环化 SBS,将环化 SBS 与过渡金属催化剂、引发剂共混制备吸氧共混物;采用正交试验设计,对影响吸氧共混物吸氧性能的关键因素进行优化;并研究了环化 SBS 吸氧共混物吸氧性能随时间的变化及贮存温湿度对其的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 原料

SBS,中石化产品;环己烷,国产分析纯;对甲苯磺酸,碳酸钠,乙酸钴,二苯甲酮,国药集团化学试剂有限公司提供。

### 1.2 主要仪器设备

Nicolet is10 型傅里叶红外光谱仪,赛默飞世尔科技有限公司制造;6600 型 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 分析仪,美国

Illinois instruments 公司制造;LC-1000 型紫外联仪,美国 UVP 公司制造。

### 1.3 环化 SBS 的制备

将 SBS 与环己烷装入具备搅拌器、温度计、回流冷凝管、氮气导入管的四口烧瓶中,将反应容器内进行 N<sub>2</sub> 置换后加热至 70 ℃,搅拌使 SBS 完全溶解后,一定温度下加入一定量的对甲苯磺酸进行环化反应。反应一段时间后加入终止剂终止反应。反应结束,除去水和催化剂残渣,得到环化 SBS 溶液<sup>[9]</sup>。将所得的环化 SBS 溶液涂布在平坦的表面,在真空干燥箱干燥,即得环化 SBS 薄膜,保存备用。

### 1.4 环化 SBS 吸氧共混物的制备

向环化 SBS 溶液中添加一定量的二苯甲酮及乙酸钴溶液,搅拌使添加物完全溶解,得到环化 SBS 吸氧共混物溶液。将所得的溶液涂布在平坦的表面上,在真空干燥箱中干燥,即得吸氧混合物薄膜,保存备用。

### 1.5 吸氧性能的测定

通常,使用吸氧能力(mL/g)和吸氧速率(mL/(g·cm<sup>2</sup>·d))两个指标来衡量吸氧物质的吸氧性能。其中,吸氧能力(mL/g)是指吸氧达到基本平衡时的最大吸氧量,吸氧速率(mL/(g·cm<sup>2</sup>·d))是指吸氧达到基本平衡时的平均吸氧速率值。

将制备的吸氧性共混物薄膜裁成一定尺寸,精确称质量,经紫外光照射后,放入 100 mL 的玻璃瓶中,在 23 ℃下保存,定期用 O<sub>2</sub> 分析仪测定玻璃瓶中氧气的含量,直至氧气含量不再变化。由所测得的氧气含量、试验开始前的氧气质量分数 20.9%,以及薄膜的质量计算吸氧量(mL/g)和吸氧速度(mL/(g·cm<sup>2</sup>·d))<sup>[10]</sup>。

按此研究方法,分别考察贮存时间、贮存温度、贮存湿度对环化 SBS 吸氧共混物吸氧性能的影响。

## 2 结果与讨论

### 2.1 环化 SBS 的工艺优化

实验证明,SBS 的质量分数、反应时间、反应温度、催化剂对甲苯磺酸的用量会对环化 SBS 的合成产生影响,以 SBS 的质量分数(A)、对甲苯磺酸的质量分数(B)、反应温度(C)、反应时间(D)为考察因素,进行 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>)正交试验,以吸氧性能为考察指标,筛选最佳反应条件。环化 SBS 合成因素水平见表 1。

表 1 环化 SBS 合成因素水平  
Table 1 Orthogonal for the synthesis of cyclized SBS

| 水平 | 因素  |      |     |     |
|----|-----|------|-----|-----|
|    | A/% | B/%  | C/℃ | D/h |
| 1  | 10  | 0.1  | 70  | 2   |
| 2  | 20  | 0.15 | 75  | 3   |
| 3  | 30  | 0.2  | 80  | 4   |

注:对甲苯磺酸的质量分数(%)是指对甲苯磺酸的质量与 SBS 的质量比。

表 2 是环化 SBS 合成的正交试验结果。分别以吸氧能力(mL/g)和吸氧速率(mL/(g·cm<sup>2</sup>·d))作为正

表 2 环化 SBS 合成正交实验结果

Table 2 Results of the synthesis of cyclized SBS

| 编号                  | 因素    |       |       |       | 吸氧能力/<br>(mL/g) | 吸氧速率/<br>(mL/(g·cm <sup>2</sup> ·d)) |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-----------------|--------------------------------------|
|                     | 1     | 2     | 3     | 4     |                 |                                      |
| 1                   | 20    | 0.1   | 80    | 3     | 30.2            | 0.07                                 |
| 2                   | 30    | 0.1   | 70    | 2     | 23.6            | 0.04                                 |
| 3                   | 40    | 0.1   | 75    | 4     | 11.4            | 0.024                                |
| 4                   | 20    | 0.15  | 75    | 2     | 37.6            | 0.09                                 |
| 5                   | 30    | 0.15  | 80    | 4     | 20.8            | 0.05                                 |
| 6                   | 40    | 0.15  | 70    | 3     | 26.4            | 0.065                                |
| 7                   | 20    | 0.2   | 70    | 4     | 24.5            | 0.06                                 |
| 8                   | 30    | 0.2   | 75    | 3     | 40.4            | 0.125                                |
| 9                   | 40    | 0.2   | 80    | 2     | 25.2            | 0.063                                |
| I 1=水平 1 三次吸氧能力之和   | 92.3  | 63.9  | 76.5  | 89.6  |                 |                                      |
| II 1=水平 2 三次吸氧能力之和  | 85    | 86.4  | 87.5  | 98.4  |                 |                                      |
| III 1=水平 3 三次吸氧能力之和 | 65.7  | 92.7  | 79    | 55    |                 |                                      |
| 极差 R <sub>1</sub>   | 26.6  | 28.8  | 11    | 43.4  |                 |                                      |
| I 2=水平 1 三次吸氧速率之和   | 0.22  | 0.134 | 0.165 | 0.19  |                 |                                      |
| II 2=水平 2 三次吸氧速率之和  | 0.215 | 0.205 | 0.23  | 0.26  |                 |                                      |
| III 2=水平 3 三次吸氧速率之和 | 0.152 | 0.248 | 0.183 | 0.134 |                 |                                      |
| 极差 R <sub>2</sub>   | 0.068 | 0.114 | 0.065 | 0.126 |                 |                                      |

在最佳工艺条件下进行重复实验,所得的环化 SBS 吸氧共混物的吸氧能力和吸氧速率见表 3。

表 3 最佳工艺条件下环化 SBS 吸氧共混物的吸氧性能  
Table 3 Performance of cyclized SBS oxygen scavenging blends under optimal conditions

| 编号             | 吸氧能力/<br>(mL/g) | 平均值/<br>(mL/g) | 吸氧速率/<br>(mL/(g·cm <sup>2</sup> ·d)) | 平均值/<br>(mL/(g·cm <sup>2</sup> ·d)) |
|----------------|-----------------|----------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| Y <sub>1</sub> | 40.8            | 40.5           | 0.132                                | 0.129                               |
| Y <sub>2</sub> | 40.6            |                | 0.13                                 |                                     |
| Y <sub>3</sub> | 40.1            |                | 0.125                                |                                     |

交优化指标,实验结果如表 2 所示。

用同一因素各水平下极差 *R* 来反映各因素的水平变动对实验结果的影响。由吸氧能力和吸氧速率的正交分析结果得知,反应时间(因素 *D*)为主要影响因素,其次为酸催化剂的用量(因素 *B*)和 SBS 的质量分数(因素 *A*),反应温度(因素 *C*)的影响不大。主要因素取最好的水平,次要因素则可根据时间、成本等综合考虑选取适当的水平。由此得到各因素的最佳搭配是 *A*<sub>2</sub>*B*<sub>3</sub>*C*<sub>2</sub>*D*<sub>2</sub>, 即 SBS 的质量分数 20%,酸催化剂的质量分数 0.2%,反应温度 75 ℃,反应时间 3 h。

由表 3 可知,平均吸氧能力为 40.5 mL/g,平均吸氧速率为 0.129 mL/(g·cm<sup>2</sup>·d),说明正交试验筛选出来的环化 SBS 的最佳制备工艺是适宜的。

2.2 贮存条件对环化 SBS 吸氧共混物吸氧性能的影响

紫外光对环化 SBS 吸氧共混物吸氧性能的影响如图 1 所示。结果表明,研究制备的环化 SBS 吸氧共混物在不经紫外引发的情况下,显示出很低的吸氧能力,在第 15 天时,吸氧量 2.8 mL/g。经紫外光引发的吸氧共混物的吸氧量在第 15 天时,吸氧量达到 40.2 mL/g。

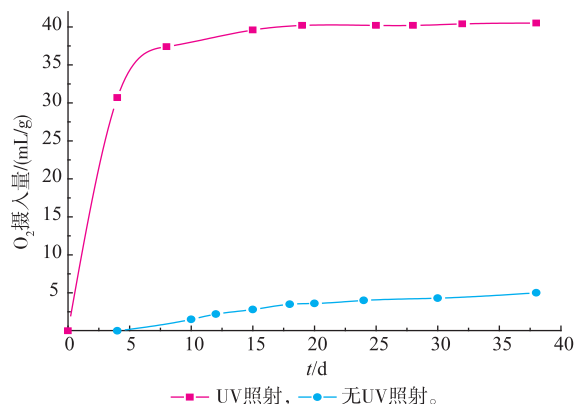


图1 紫外照射对环化 SBS 吸氧共混物的吸氧性能的影响  
Fig. 1 Effect of UV on the property of cyclized SBS oxygen scavenging blends

**2.2.1 贮存时间对环化 SBS 吸氧共混物吸氧性能的影响** 将环化 SBS 与引发剂、过渡金属催化剂共混制备的环化 SBS 吸氧共混物薄膜,在 23℃下放置一段时间后再进行紫外光照射,考察贮存时间对共混物吸氧性能的影响,如图 2 所示。

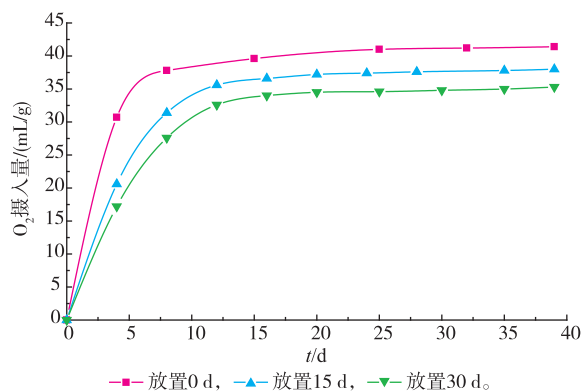


图2 贮存过程中环化 SBS 吸氧共混物的吸氧性能随时间的变化  
Fig. 2 Storage time dependent performance of cyclized SBS oxygen scavenging blends

从图 2 可以看出,随着贮存时间的延长,吸氧共混物的吸氧性能随之降低。放置 15 d 后进行紫外光照射,吸氧共混物的最大吸氧量为 38 mL/g,与制备完成后直接进行紫外光照射的吸氧共混物相比,吸氧量约降低 8.2%。放置 30 d 后进行紫外光照射,吸氧共混物达到基本平衡时的吸氧量为 35.3 mL/g,吸氧量约降低 14.7%。

**2.2.2 贮存湿度对环化 SBS 吸氧共混物吸氧性能的影响** 贮存湿度对环化 SBS 吸氧共混物吸氧性能的影响见图 3。

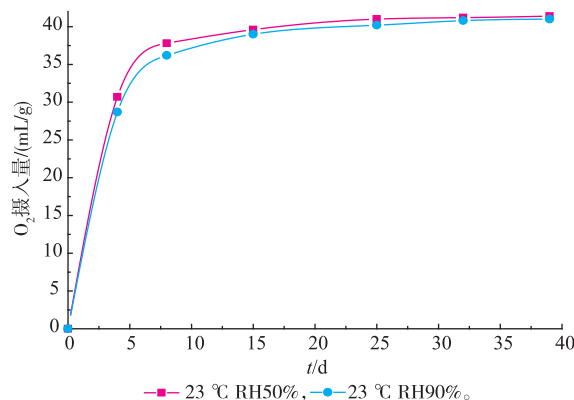


图3 贮存湿度对环化 SBS 吸氧共混物吸氧性能的影响  
Fig. 3 Effect of storage RH on oxygen scavenging property of cyclized SBS oxygen scavenging blends

从图 3 可以看出,湿度的变化对于环化 SBS 吸氧共混物薄膜的吸氧性能影响不显著。分别在 23℃,50%RH、90%RH(相对湿度)条件下放置 15 d 后进行紫外光照射,吸氧共混物薄膜的最大吸氧量分别为 41.4 mL/g 和 41 mL/g。

**2.2.3 贮存温度对环化 SBS 吸氧共混物吸氧性能的影响** 图 4 显示了贮存温度对环化 SBS 吸氧共混物吸氧性能的影响。

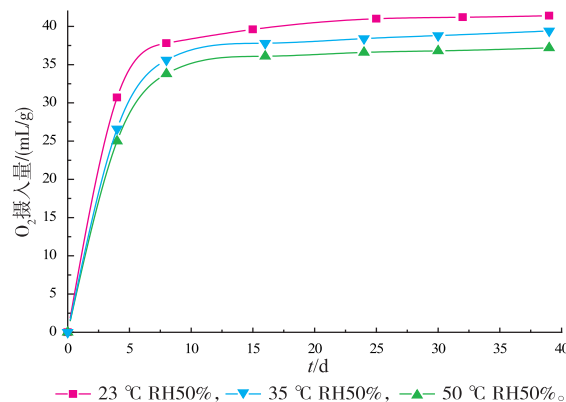


图4 贮存温度对环化 SBS 吸氧共混物吸氧性能的影响  
Fig. 4 Effect of storage temperature on oxygen scavenging property of cyclized SBS oxygen scavenging blends

从图 4 可以看出,温度对于环化 SBS 吸氧共混物的吸氧性能有显著的影响。将吸氧共混物在 35℃,50%RH 条件下放置 15 d 后进行紫外光照射,共混物达到基本平衡时的吸氧量为 37.8 mL/g,与 23℃,50%RH 条件下贮存的吸氧共混物相比,吸氧量约降低 4.8%。在 50℃,50%RH 条件下放置 15 d 后进行紫外光照射,共混物达到基本平衡时的吸氧量



为 36.1 mL/g,吸氧量约降低10.1%。

### 3 结 语

采用正交试验,制备环化 SBS 及环化 SBS 吸氧共混物,由环化 SBS 吸氧性能的正交试验结果分析可知,影响环化 SBS 合成因素的主次顺序依次为反应时间、酸催化剂的用量、SBS 的质量分数和反应温度。综合吸氧能力和吸氧速率两项指标的正交分析,环化 SBS 的优化合成条件为:SBS 质量分数20%,对甲苯磺酸质量分数 0.2%,反应温度 75 ℃,反应时间 3 h。在该条件下重复合成实验,环化 SBS 吸氧共混

物吸氧能力达 405 mL/g,吸氧速率 0.129 mL/(g·cm<sup>2</sup>·d)。

试验研究了贮存条件对环化 SBS 吸氧共混物吸氧性能的影响,结果表明,随着贮存时间的延长以及贮存温度的升高,吸氧共混物的吸氧性能有所降低,而贮存湿度对吸氧共混物的吸氧性能影响不显著。这与所制备的纯环化 SBS 本身的吸氧性能有关,在不进行紫外光照射的条件下,环化 SBS 仍具有一定的吸氧能力,只是吸氧速率较慢。针对这一问题,可通过进一步研究环化 SBS 的结构及环化 SBS 的合成条件,制备不添加引发剂及过渡金属催化剂即具有优良吸氧性能的吸氧物质。

### 参考文献:

- [1] 黄少云. 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 Shaoyun. Technological innovation in oxygen scavenging food packaging-interpretation of active oxygen scavenging technology[J]. **Printing Technology**, 2011(16):14-16. (in Chinese)
- [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 Shaoyun, TIAN Xuejun. Colorful oxygen scavenging packaging [J]. **Printing Technology**, 2012 (16):24-26. (in Chinese)
- [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 Changjie. Current situation and outlook of oxygen scavenging film for food packaging with barrier function [J]. **Shanghai Packaging**, 2012(2):47-49. (in Chinese)
- [4] 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 Lina. Oxygen scavenging plastic packaging for food [J]. **Printing Quality and Standardization**, 2010 (9):15-18. (in Chinese)
- [5] 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 Xiaoqun. Research progress on oxygen scavenging plastic packaging [J]. **Engineering plastics application**, 2007, 35(12):77-80. (in Chinese)
- [6] ROONEY Michael L. Oxygen scavenging packaging[J]. **Innovations in Food Packaging**, 2005(8):123-135.
- [7] 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 Minlian, DING Yonghong. Research and preparation of PE-LD oxygen scavenging film [J]. **China Plastics**, 2005, 19(2):51-54. (in Chinese)
- [8] 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 Zhidan, ZHANG Xiuju. Preparation and property of oxygen scavenging blends [J]. **Plastics Industry**, 2007, 35(12):64-66. (in Chinese)
- [9] 北原静夫, 寺石和夫. 吸氧性树脂组合物. 中国专利:101346434[P]. 2009-01-14.
- [10] BYUN Y, WHITESIDE S. Ascorbyl palmitate- $\beta$ -cyclodextrin inclusion complex as an oxygen scavenging microparticle [J]. **Carbohydrate Polymers**, 2012(87):2114-2119.