

茶多酚衍生物的制备及其在丁苯橡胶中的应用

杜宇¹, 吴玥桥¹, 石晓凯¹, 孙举涛^{1,2*}

(1. 青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室/山东省橡塑材料与工程重点实验室, 山东 青岛 266042; 2. 宁德师范学院化学系 绿色能源与环境催化福建省高校重点实验室, 广西 宁德 352100)

摘要:将茶多酚分别与N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺和氯化锌反应制备茶多酚衍生物TPN和TPZ, 研究其在丁苯橡胶(SBR)中的应用。结果表明, 在SBR胶料中加入TPN或TPZ, 可以加快胶料的硫化速率, 增大交联密度, 改善白炭黑在SBR基体中的分散性, 提高硫化胶的拉伸性能和耐磨性能, 降低压缩生热。

关键词:茶多酚衍生物; 丁苯橡胶; 拉伸性能; 耐磨性能; 压缩生热

中图分类号: TQ330.38⁺7; TQ332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2018)00-0000-04

开发绿色环保、高效、多功能化的橡胶助剂一直是国内外化学家们研究的热点。早期橡胶助剂的多功能化以复合为主, 如胺类与胺类、酚类、亚磷酸酯类复合等^[1-2]。近年来, 通过分子结构设计, 开发“一剂多能”的橡胶助剂日益受到人们的关注。如多功能橡胶助剂6-QDI^[3], 化学名称为N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对醌二亚胺(简称对醌二亚胺), 该产品不仅具有抗臭氧功能, 还具有抗焦烧性能和降低混炼胶粘度的特性。罗远芳等^[4]合成了一种具有次磺酰胺官能团的新型多功能橡胶助剂, 其既有硫化促进作用, 又有提高填料补强作用的功能, 并且在硫化分解过程中不产生亚硝酸盐。S. Y. Yang等^[5-7]以稀土元素为载体, 制备了两种新型多功能橡胶助剂——谷氨酸二硫代氨基甲酸镧(La-GDTC)和N-苯基-N'-(γ -三乙氧基硅烷)-丙基硫脲(STU), 这两种助剂表现出良好的促进硫化、提高填料分散性和增强橡胶基体-填料之间界面粘结作用的多功能性。

茶多酚(TP)是茶树体内的酚类及其衍生物的统称, 其分子结构中含有丰富的活性羟基和多

元酚结构。这些活性基团使其保有独特的理化性质, 能发生多种类型的物理化学反应^[8-9]。

本工作基于不同的化学反应机理, 通过分子结构设计, 分别将具有促进橡胶硫化的基团、防止橡胶老化的基团等化学结构引入到茶多酚母体中, 制备出茶多酚基橡胶多功能助剂。这样一方面可以降低茶多酚的极性, 提高其与橡胶基体的相容性; 另一方面增加了茶多酚的功能, 降低了茶多酚的成本, 实现了“一剂多能”“环保高效”绿色助剂的发展需求。

1 实验

1.1 主要原材料

TP, 质量分数不小于0.95, 广州骅雄化工有限公司提供; 甲醛溶液(甲醛质量分数为0.37~0.40)和碳酸氢钠(质量分数为0.995), 天津博迪化工股份有限公司产品; 促进剂TBBS, 濮阳蔚林新材料科技股份有限公司产品; 盐酸, 烟台三和化学试剂有限公司产品; 无水乙醇, 乙醇质量分数不小于0.997, 莱阳经济技术开发区精细化工厂产品; 氯化锌, 质量分数不小于0.98, 上海沃凯生物技术有限公司产品; 溶聚丁苯橡胶(SSBR), 牌号2557A, 中国石油独山子石化有限公司产品; 乳聚丁苯橡胶(ESBR), 牌号1502, 中国石化齐鲁石化有限公司产品; 白炭黑, 牌号1165MP, 青岛索尔维白炭黑有限公司产品; 偶联剂Si69, 青岛德固赛化学有限公司产品。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51372128); 绿色能源与环境催化福建省高校重点实验室开放课题(FJ-GEEC201704); 青岛科技大学橡塑材料与工程教育部重点实验室开放课题(KF201704)

作者简介:杜宇(1994—), 男, 山东济南人, 青岛科技大学在读硕士研究生, 主要从事茶多酚衍生物的制备及其在橡胶中的应用研究。

*通信联系人(sjt-hit@163.com)

1.2 茶多酚衍生物的制备

1.2.1 茶多酚-次磺酰胺衍生物(TPN)

将一定量的N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺加入到三口烧瓶中,再分别加入无水乙醇和甲醛溶液,90℃恒温水浴回流搅拌3 h,然后加入茶多酚继续反应5 h。体系低温静置5~8 d,使沉淀充分;产物用蒸馏水水洗、过滤3次,直至滤液呈中性,抽滤、80℃真空干燥后得到最终产物TPN,收率约为76%。

1.2.2 茶多酚-Zn²⁺配合物(TPZ)

称取一定量的茶多酚加入到盛有200 mL蒸馏水的500 mL烧瓶中,超声震荡10 min溶解,将浓度为0.8 mol·L⁻¹的氯化锌水溶液加入到三口烧瓶中混合,然后用浓度为1 mol·L⁻¹的碳酸氢钠水溶液调节溶液pH为6~7,室温下加热反应1 h,反应结束后体系静置24 h,离心、洗涤、干燥后得到最终产物TPZ。经计算,茶多酚沉淀率约为80%。

1.2.3 胶料制备

基本配方:SSBR 104.5,ESBR 24,白炭黑 70,偶联剂 Si69 5.6,氧化锌 3,硬脂酸 2,防老剂 3.5,微晶蜡 1,硫黄 1.6,促进剂DPG 1,促进剂TBBS 1.8。

胶料在密炼机中混炼,起始温度为90℃,转子转速为70 r·min⁻¹,混炼时间为10 min;在开炼机上加硫黄,薄通6次,下片。混炼胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为160℃×t₉₀。

1.3 测试分析

(1) 红外光谱。采用德国Bruker公司的VERTEX 70型傅里叶变换红外光谱仪测试,KBr压片法,扫描范围为400~4 000 cm⁻¹。

(2) 热重(TG)曲线。采用德国耐驰公司的TG209型TG分析仪测试,条件为:氮气气氛,升温速率 20℃·min⁻¹,温度范围 30~800℃。

(3) 胶料性能均按相应的国家标准测试,其中压缩生热测试条件为:冲程 4.45 mm,负荷 1 MPa,频率 30 Hz,温度 55℃。

2 结果与讨论

2.1 茶多酚衍生物的特征

2.1.1 红外光谱分析

TP,TPN和TPZ的红外光谱如图1所示。

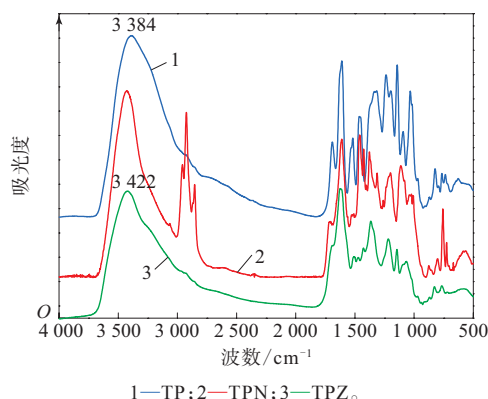


图1 TP,TPN和TPZ的红外光谱

从图1可以看出,TPN在3 300~3 600 cm⁻¹处出现的宽峰为缔合羟基的伸缩振动吸收峰,2 800~3 000 cm⁻¹附近出现的多重峰为甲基和亚甲基的伸缩振动吸收峰。对于TPZ,缔合羟基的伸缩振动吸收峰左移至3 422 cm⁻¹处,而且峰形变低变窄。这是由于Zn²⁺与羟基有配位作用,Zn²⁺吸电子作用使得酚羟基上的H游离^[10]。1 615 cm⁻¹处为苯环特征峰,在TPZ的红外光谱中此峰显著变弱,这是由于Zn²⁺吸电子作用的结果^[11]。通过红外光谱可以看出,TPN和TPZ已被成功制得。

2.1.2 TG分析

TP,TPN和TPZ的TG曲线如图2所示。

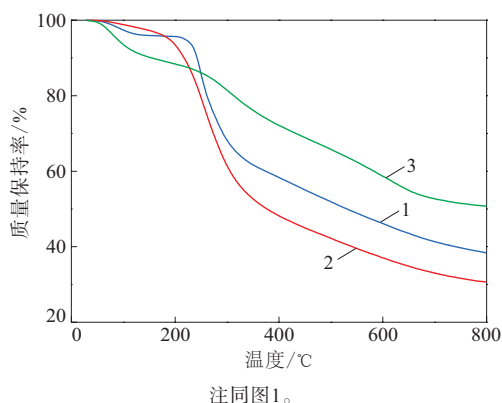


图2 TP,TPN和TPZ的TG曲线

从图2可以看出:TP在800℃时的质量损失趋于稳定,质量保持率约为40%;而TPN在800℃时的质量损失也趋于稳定,质量保持率约为30%,相比TP减小了10个百分点,这是因为TPN中次磺酰胺的质量损失引起的;TPZ在800℃时的质量保持率约为50%,相比TP增大了10个百分点,这是由于TPZ配合物中含有Zn²⁺所致。

2.2 TPN和TPZ在SBR胶料中的应用

2.2.1 硫化特性

以基本配方为参比配方,加入1份TPN或TPZ,胶料的硫化曲线如图3所示。

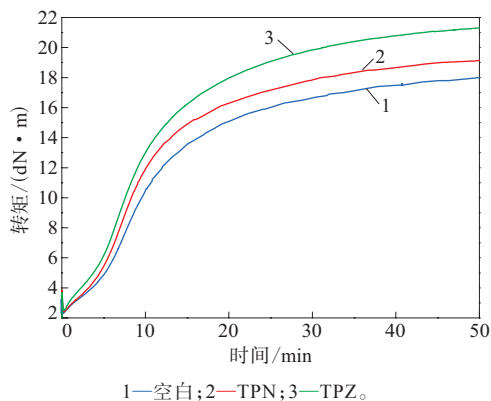


图3 胶料的硫化曲线

从图3可以看出,与空白试样相比,加入TPN或TPZ胶料的硫化速率明显提高,而且最大扭矩增大,说明TPN和TPZ都有促进橡胶硫化和提高交联密度的作用。TPN中次磺酰胺具有促进橡胶硫化的作用,而TPZ中的 Zn^{2+} 是橡胶硫化的活化剂,也可以提高橡胶的硫化速率。

2.2.2 物理性能

TPN和TPZ对硫化胶物理性能的影响见表1。

表1 TPN和TPZ对硫化胶物理性能的影响

项 目	空白	TPN	TPZ
邵尔A型硬度/度	66	67	67
拉伸强度/MPa	19.0	21.7	20.7
拉伸伸长率/%	440	508	484
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	56	55	53
回弹值/%	26	26	26

从表1可以看出,与空白试样相比,加入TPN或TPZ硫化胶的拉伸强度和拉伸伸长率明显增大,但撕裂强度略有减小,说明TPN和TPZ可以提高硫化胶的拉伸性能。

TPN和TPZ中含有较多的酚羟基,可以与白炭黑中的羟基产生物理或化学作用,从而提高白炭黑的分散性。采用RPA2000型橡胶分析仪测试TPN和TPZ对白炭黑分散性的影响,结果如图4所示,其中 G' 为储能模量, ε 为应变。

从图4可以看出,与空白试样相比,加入TPN或TPZ的硫化胶的Payne效应明显降低,说明TPN

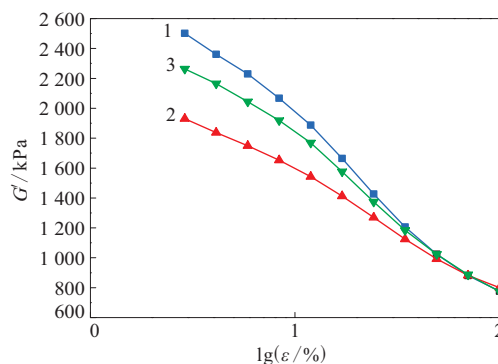


图4 硫化胶的 G' - $\lg \varepsilon$ 曲线

和TPZ可以提高白炭黑在橡胶基体中的分散性。

2.2.3 耐磨性能

空白、TPN和TPZ硫化胶的DIN磨耗量分别为0.120, 0.095和0.090 cm^3 , DIN磨耗量依次减小,说明加入TPN或TPZ都能够在一定程度上提高硫化胶的耐磨性能。

2.2.4 压缩生热

空白、TPN和TPZ硫化胶的压缩疲劳温升分别为27.8, 24.2和25.1 $^{\circ}C$,加入TPN或TPZ的硫化胶的压缩疲劳温升下降,这也说明TPN或TPZ可以提高白炭黑的分散性,降低白炭黑的网络化程度。

3 结论

(1) 基于茶多酚的活性多元酚和羟基,分别以茶多酚、N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺和茶多酚、氯化锌水溶液为主要原料,成功地制备出茶多酚衍生物TPN和TPZ。

(2) 在SBR胶料中加入TPN或TPZ,可以明显提高胶料的硫化速率,并增大交联密度。

(3) 在SBR胶料中加入TPN或TPZ,可以改善白炭黑在胶料中的分散性,提高硫化胶的拉伸性能和耐磨性能,降低压缩生热。

参考文献:

- [1] 杜飞,刘涛明,秦勇,等. 具有抗黄变效能的镍系聚丁二烯橡胶复合防老剂[P]. 中国:CN 101798405A, 2010-08-11.
- [2] 孙志祥,梁诚. 橡胶助剂新品种和新工艺的开发与应用[J]. 轮胎工业, 2014, 34(11): 643-651.
- [3] 付春. 一种多功能的橡胶助剂6-QDI[J]. 精细与专用化学品, 2007, 15(21): 15-17.
- [4] 罗远芳,贾德民,欧阳星. 补强性促进剂及其制备方法[P]. 中国:

- CN 1869112A, 2006-11-29.
- [5] Yang S Y, Liu L, Jia Z X, et al. Structure and Mechanical Properties of Rare-Earth Complex La-GDTC Modified Silica/SBR Composites[J]. Polymer, 2011, 52(12): 2701-2710.
- [6] Yang S Y, Liu L, Jia Z X, et al. Study on the Curing Properties of SBR/La-GDTC/SiO₂ Composites[J]. Journal of Rare Earths, 2011, 29(5): 444-453.
- [7] 杨树颜, 刘岚, 贾志欣, 等. 多功能橡胶助剂STU的制备及其对白炭黑/天然橡胶复合材料硫化特性的影响[J]. 橡胶工业, 2016, 63(2): 84-88.
- [8] Krause D O, Smith W J M, Brooker J D, et al. Tolerance Mechanisms of Streptococci to Hydrolysable and Condensed Tannins[J]. Animal Feed Science and Technology, 2005, 121(1): 59-75.
- [9] 孙举涛, 姚彬彬, 王丽丽, 等. 多功能橡胶助剂TPM的制备及其在溶聚丁苯橡胶中的应用[J]. 橡胶工业, 2017, 64(4): 228-231.
- [10] Chen Q S, Zhao J W, Liu M H, et al. Determination of Total Polyphenols Content in Green Tea Using FT-NIR Spectroscopy and Different PLS Algorithms[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2008, 46(3): 568-573.
- [11] Luypaert J, Zhang M H, Massart D L. Feasibility Study for the Use of Near Infrared Spectroscopy in the Qualitative and Quantitative Analysis of Green Tea[J]. Analytica Chimica Acta, 2003, 478(2): 303-312.

收稿日期: 2017-09-16

Preparation of Tea Polyphenol Derivatives and Their Application in SBR Compound

DU Yu¹, WU Yueqiao¹, SHI Xiaokai¹, SUN Jutao^{1,2}

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Ningde Normal University, Ningde 352100, China)

Abstract: The reactions between tea polyphenol (TP) and N-cyclohexyl-2-benzothiamide or zinc chloride were carried on to prepare tea polyphenol derivatives TPN or TPZ, and their application in SBR compound were investigated. The results showed that, by adding TPN or TPZ in the SBR compound, the curing rate of the compound was faster, the crosslinking density increased and the dispersion of silica in SBR matrix improved. The tensile properties and wear resistance of the vulcanizate improved, and the compression heat build-up decreased.

Key words: tea polyphenol derivatives; SBR; tensile property; wear resistance; compression heat build-up