

两种杯[4]芳烃化合物对天然橡胶耐热氧老化性能的影响及抗氧化机理

李红强, 钟 勇, 吴文剑, 赖学军, 曾幸荣*

(华南理工大学 材料科学与工程学院, 广东 广州 510640)

摘要:将含乙氧基甲基侧链的杯[4]芳烃-1和含硫醚基及正己基侧链的杯[4]芳烃-2作为抗氧化剂加入天然橡胶(NR)中,研究其对NR硫化胶物理性能和耐热氧老化性能的影响,并分析其抗氧化机理。结果表明:杯[4]芳烃-1和杯[4]芳烃-2(用量均为1份)对NR硫化胶的物理性能影响均不大,均可有效提高NR硫化胶的耐热氧老化性能;添加杯[4]芳烃-2的NR硫化胶耐热氧老化性能与添加抗氧化剂2246S的NR硫化胶相当,优于添加杯[4]芳烃-1的NR硫化胶,这主要归因于杯[4]芳烃-2与NR良好的相容性以及酚羟基与硫醚基的协同抗氧化效应。

关键词:杯[4]芳烃;抗氧化剂;天然橡胶;耐热氧老化性能

中图分类号:TQ330.38⁺2;TQ332.6 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2018)01-18-05

传统抗氧化剂相对分子质量较小,挥发性强,尤其是在加工或使用过程中,容易从橡胶基体内部逐渐扩散并迁移至表面,使得其抗氧化效能明显下降^[1-2]。在小分子抗氧化剂的基础上,通过接枝化学反应制备的高相对分子质量抗氧化剂的挥发性和迁移性较低^[3]。杯芳烃是在冠醚和环糊精之后的第3代超分子主体化合物,不仅具有较大的相对分子质量以及良好的热稳定性和化学稳定性,而且其苯环上的羟基还有一定的抗氧化能力^[4-5]。但是目前有关杯芳烃在橡胶材料中的抗氧化作用研究还比较少。

本工作将自制的含乙氧基甲基侧链的杯[4]芳烃-1和含硫醚基及正己基侧链的杯[4]芳烃-2作为抗氧化剂分别加入天然橡胶(NR)中,研究其对NR胶料物理性能和耐热氧老化性能的影响,并分析其抗氧化机理。

1 实验

1.1 原材料

NR,牌号SCRWF,海南天然橡胶产业集团股份有限公司产品;纳米碳酸钙,广东嘉维化工实

业有限公司产品;氧化锌、硬脂酸、硫黄、促进剂CZ和DM,广州金昌盛科技有限公司产品;抗氧化剂2246S,山东得百益有限公司产品;杯[4]芳烃-1和杯[4]芳烃-2,根据文献[6]和[7]自制,分子结构式如图1所示。

1.2 试样制备

胶料配方:NR 100,纳米碳酸钙 30,硬脂酸 2,氧化锌 5,抗氧化剂 1,硫黄 1.5,促进剂CZ 1.5,促进剂DM 0.5。

胶料按常规工艺混炼:将NR在XK-160型开炼机[利拿机械(东莞)实业有限公司产品]上薄通8次(辊距为0.5 mm),按顺序加入硬脂酸、氧化锌、抗氧化剂、促进剂CZ和DM、纳米碳酸钙及硫黄进行混炼,混炼均匀后出片。

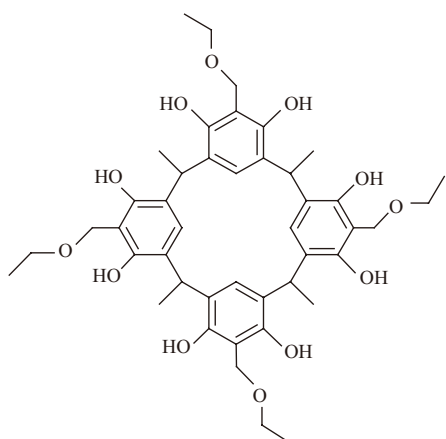
混炼胶停放24 h后,采用U-CAN2030型硫化仪(优肯科技股份有限公司产品)测定硫化特性(温度为143 ℃),确定 t_{90} 。混炼胶在KSHR100型平板硫化仪(广东深圳科盛机械有限公司产品)上硫化,硫化条件为143 ℃ $\times t_{90}$ 。

1.3 测试分析

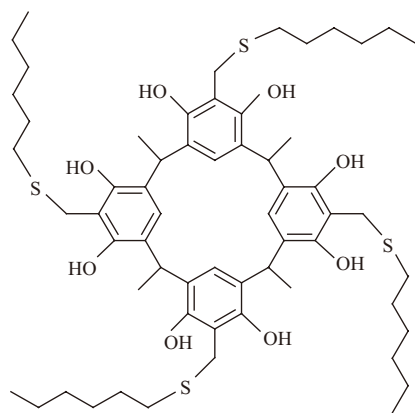
(1)拉伸性能采用UT-2060型拉力试验机(优肯科技股份有限公司产品)按照GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》测试,拉伸速率为500 mm $\cdot$ min⁻¹。

作者简介:李红强(1980—),男,河南巩义人,华南理工大学副教授,博士,主要从事橡胶材料的改性及功能化研究工作。

*通信联系人



(a) 杯[4]芳烃-1



(b) 杯[4]芳烃-2

图1 杯[4]芳烃-1和杯[4]芳烃-2分子结构式

(2) 采用GT-7017-NL型老化试验箱[高铁检测仪器(东莞)有限公司产品]按照GB/T 3512—2014《硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验》进行热氧老化测试,老化温度为100℃,老化时间分别为24,48,72,96和120 h。

(3) 氧化诱导时间采用TAQ 20型差示扫描量热仪(DSC)测试。试验方法为:取5~10 mg样品,在通氮气(流速为50 mL·min⁻¹)的条件下升温(速率为20℃·min⁻¹)至60℃,保持5 min,然后升温(速率为20℃·min⁻¹)至170℃,保持5 min后,停止通氮气,改通氧气(流速为50 mL·min⁻¹),从开始通氧气至出现氧化放热峰时所需的时间即为氧化诱导时间。

2 结果与讨论

2.1 物理性能

表1示出了抗氧剂品种对NR硫化胶物理性能

的影响。从表1可以看出,与未添加抗氧剂的硫化胶相比,添加3种抗氧剂的硫化胶物理性能变化不大,4种硫化胶的邵尔A型硬度以及100%定伸应力和300%定伸应力相当,拉伸强度均在30.5 MPa左右,拉断伸长率均在665%左右,因此,两种杯[4]芳烃化合物的加入不会对NR硫化胶性能造成大的影响。

表1 抗氧剂品种对NR硫化胶的物理性能的影响

项 目	空白	杯[4]芳 烃-1	杯[4]芳 烃-2	抗氧剂 2246S
邵尔A型硬度/度	47	47	46	46
100%定伸应力/MPa	1.24	1.22	1.14	1.29
300%定伸应力/MPa	3.38	3.62	3.22	3.47
拉伸强度/MPa	30.54	30.55	30.24	30.75
拉断伸长率/%	665	662	670	658

2.2 耐热氧老化性能

图2和3分别示出了抗氧剂品种对NR硫化胶在100℃老化后拉伸强度保持率和拉断伸长率保持率的影响。

从图2可以看出:随着老化时间的延长,4种硫化胶的拉伸强度保持率均呈现下降趋势;与未添加抗氧剂的硫化胶相比,添加抗氧剂的硫化胶拉伸强度保持率下降幅度明显减小,即两种杯[4]芳烃化合物和抗氧剂2246S均可以明显提高硫化胶的拉伸强度保持率;添加杯[4]芳烃-2的硫化胶拉伸强度保持率与添加抗氧剂2246S的硫化胶相当,均优于添加杯[4]芳烃-1的硫化胶。

从图3可以看出:随着老化时间的延长,4种

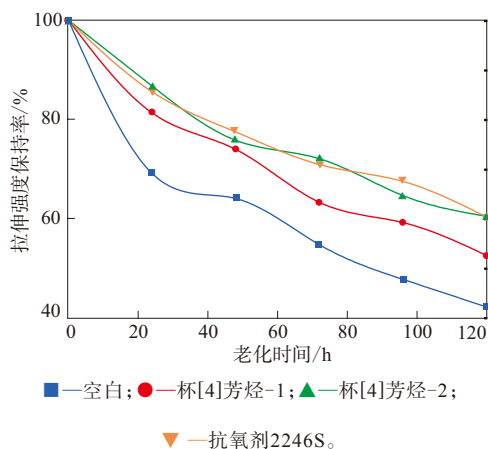


图2 抗氧剂品种对NR硫化胶老化后拉伸强度保持率的影响

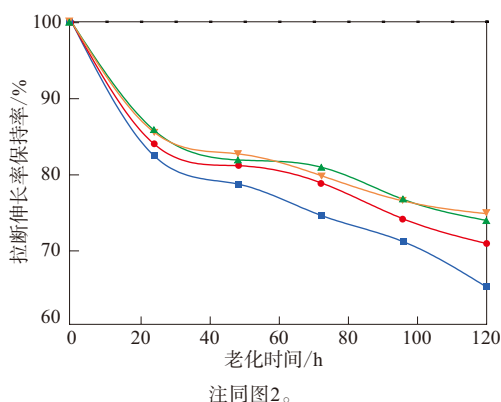


图3 抗氧化剂品种对NR硫化胶老化后
拉伸伸长率保持率的影响

硫化胶的拉伸伸长率保持率均下降;与未添加抗氧化剂的硫化胶相比,添加两种杯[4]芳烃和抗氧化剂2246S的硫化胶拉伸伸长率保持率明显提高;添加杯[4]芳烃-2硫化胶的拉伸伸长率保持率与添加抗氧化剂2246S的硫化胶相当,均优于添加杯[4]芳烃-1的硫化胶。老化后硫化胶拉伸伸长率保持率变化规律与拉伸强度保持率一致。

实际上,在用量同为1份的情况下,抗氧化剂的相对分子质量越大,其相应的物质的量就越小,因此理论上杯[4]芳烃-2的酚羟基质量分数小于杯[4]芳烃-1。然而,杯[4]芳烃-2对NR硫化胶的抗热氧老化作用却优于杯[4]芳烃-1。这主要有两方面的原因:一方面是杯[4]芳烃-2含有硫醚基,而硫醚基有分解氢过氧化物的作用,硫醚基与具有自由基捕获作用的酚羟基具有协同作用^[8];另一方面,杯[4]芳烃-2含有正己基侧链,其极性比杯[4]芳烃-1小,这有利于改善与NR的相容性,从而有利于充分发挥杯[4]芳烃-2的抗氧化能力。

2.3 氧化诱导时间

氧化诱导时间是指材料在高温和氧气条件下发生自动氧化反应出现放热峰的时间,是评价材料的耐热氧老化性能的重要参数。一般来说,材料的耐热氧老化性能越好,则其氧化诱导时间越长。未添加抗氧化剂和添加杯[4]芳烃-1、杯[4]芳烃-2、抗氧化剂2246S的硫化胶的氧化诱导时间分别为24.8、42.9、60.2和61.5 min。由此可知,未添加抗氧化剂的硫化胶氧化诱导时间最短,添加两种杯[4]芳烃化合物和抗氧化剂2246S的硫化胶氧化诱导时间均延长,其中添加杯[4]芳烃-2和抗氧化剂

2246S的硫化胶氧化诱导时间相当,均比添加杯[4]芳烃-1的硫化胶长。因此,杯[4]芳烃-2和抗氧化剂2246S的抗氧化能力相当,均优于杯[4]芳烃-1。这与热氧老化试验结果一致。

2.4 抗氧化机理分析

根据硫化胶热氧老化以及氧化诱导时间试验结果可知,虽然杯[4]芳烃-2的抗氧化基团实际含量小于杯[4]芳烃-1,但其却表现出了良好的抗氧化能力,这主要归因于其与NR较好的相容性以及酚羟基与硫醚基的协同作用。因此,从分子结构对杯[4]芳烃的协同抗氧化作用进行了推测,提出其可能的抗热氧老化机理,如图4所示。当杯[4]芳烃-2的酚羟基通过氢原子给予的方法猝灭 $\text{ROO}\cdot$ 时,其硫醚基可以迅速与过氧自由基结合,最终生成ROH和亚砜;生成的芳氧自由基继续捕获烷基自由基生成稳定产物,同时,另一个酚羟基继续通过氢原子给予的方法猝灭 $\text{ROO}\cdot$ 时,其亚砜基团也可以迅速与过氧自由基结合,最终生成ROH和砜;最后,芳氧自由基还能捕获一个烷基自由基。杯[4]芳烃-2在捕获 $\text{ROO}\cdot$ 时,能够迅速分解过氧基团,避免了ROOH的产生,使其表现出良好的抗氧化能力。

3 结论

(1) 杯[4]芳烃-1和杯[4]芳烃-2用量为1份时,其对NR硫化胶的物理性能影响均不大,均可有效提高NR硫化胶的耐热氧化老化性能。

(2) 添加杯[4]芳烃-2的NR硫化胶耐热氧化性能与添加抗氧化剂2246S的NR硫化胶相当,优于添加杯[4]芳烃-1的NR硫化胶,这主要归因于杯[4]芳烃-2与NR良好的相容性以及酚羟基与硫醚基的协同抗氧效应。

参考文献:

- [1] Marcato B, Guerra S, Vianello M, et al. Migration of Antioxidant Additives from Various Polyolefinic Plastics into Oleaginous Vehicles[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2003, 257 (1-2): 217-225.
- [2] Hu D, Jia Z, Zhong B, et al. A Facile and Green Preparation of Nanosilica-supported Antioxidant and Its Reinforcement and Antioxidation Effect on Styrene-Butadiene Rubber[J]. International Journal of Polymer Analysis & Characterization, 2016 (21): 185-197.

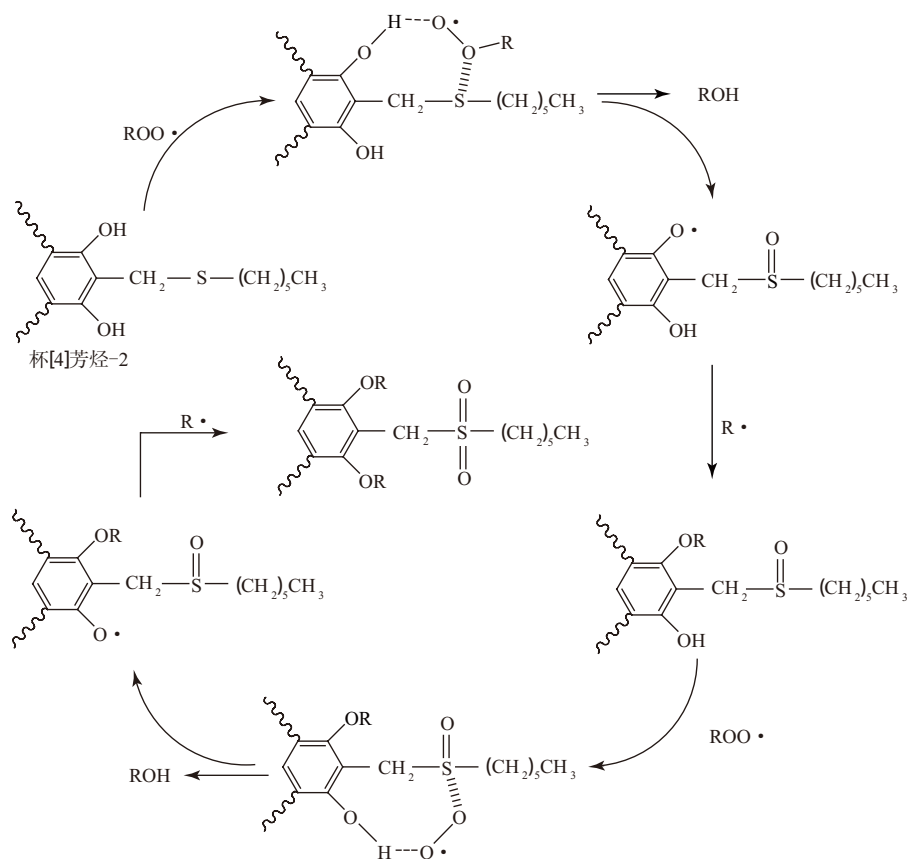


图4 杯[4]芳烃-2的抗氧化机理示意

- [3] 李红强, 谢湖, 吴文剑, 等. 大分子抗氧剂的合成及应用进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31 (5): 178-184.
- [4] Chennakesavulu K, Raviathul Basariya M, Bhaskar Raju G, et al. Study on Thermal Decomposition of Calix[6] Arene and Calix[8] Arene[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2011, 103 (3): 853-862.
- [5] Jipa S, Zaharescu T, Setnescu R, et al. Effect of Calixarenes on Thermal Stability of Polyethylenes[J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 80 (2): 203-208.
- [6] Urbaniak M, Iwanek W. Synthesis of Alkoxyethyl Derivatives of

Resorcinarene via the Mannich Reaction Catalysed with Iminodiacetic Acid[J]. Tetrahedron, 2006, 62 (7): 1508-1511.

- [7] Kulangiappar K, Anbukulandainathan M, Raju T. Synthetic Communications: An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry[J]. Synthetic Communications, 2014, 1 (44): 2494-2502.
- [8] Beer S, Teasdale I, Brueggemann O. Macromolecular Antioxidants via Thiol-ene Polyaddition and Their Synergistic Effects[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 110 (110): 336-343.

收稿日期: 2017-06-12

Effect of Two Kinds of C-methylcalix[4] Resorcinarene Compounds on Thermo-oxidative Aging Resistance of NR and Its Mechanism

LI Hongqiang, ZHONG Yong, WU Wenjian, LAI Xuejun, ZENG Xingrong

(South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Two kinds of C-methylcalix[4] resorcinarene (CMCR) compounds, CMCR-1 with ethoxy-methyl side chains and CMCR-2 with thioether groups as well as hexylthiolmethyl side chains were applied in natural rubber (NR), the effects of the two kinds of CMCR compounds on the physical properties and thermo-oxidative aging resistance of NR vulcanizates were investigated, and the mechanism was also

analyzed. The results showed that, when the addition level of CMCR-1 or CMCR-2 was 1 phr, the thermo-oxidative aging resistance of NR vulcanizates was effectively improved, and the physical properties changed little. NR vulcanizates with CMCR-2 possessed similar thermo-oxidative aging resistance as the NR vulcanizates with antioxidant 2246S and better than NR vulcanizates with CMCR-1, which was mainly due to the good compatibility between CMCR-2 and NR matrix as well as the synergistic antioxidative effect between thioether groups and hindered phenol groups.

Key words: C-methylcalix[4] resorcinarene; antioxidant; NR; thermo-oxidative aging resistance

“大飞机子午线轮胎先进复合材料及结构的设计与制造基础研究”项目启动

中图分类号:U463.341⁺.6 文献标志码:D

航空轮胎是飞机起落的安全部件。我国大飞机发展已经取得重大突破,大飞机的国产化迫切需要发展高性能航空子午线轮胎。目前我国尚无民航大飞机子午线轮胎自主技术和产品,该产品完全依赖于进口。国家自然科学基金委员会(简称自然科学基金委)根据《国家自然科学基金“十三五”发展规划》优先发展领域和委党组战略部署,面向科学前沿和国家经济、社会、科技发展及国家安全的重大需求中的重大科学问题,精准布局,助力我国航空子午线轮胎发展,2017年度立项资助“大飞机子午线轮胎先进复合材料及结构的设计与制造基础研究”重大项目。项目下设“高频高载荷宽温域下轮胎橡胶复合材料的跨尺度模拟及设计方法”“苛刻动态条件下橡胶复合材料的微观结构演变与非线性粘弹机制”“瞬时高速高冲击载荷下橡胶复合材料的摩擦及烧蚀老化机理”和“大飞机子午线轮胎多材多层界面调控及加工制造方法”4个课题。

2017年12月18日,由北京化工大学牵头,哈尔滨工业大学、浙江大学、四川大学、华南理工大学共同承担的2018年国家自然科学基金委重大项目(项目编号:51790500)“大飞机子午线轮胎先进复合材料及结构的设计与制造基础研究”启动会暨实施方案咨询审议会在北京化工大学顺利召开。自然科学基金委、北京化工大学等单位 and 部门领导,项目咨询专家、项目科技合作顾问、各课题负责人、项目参与单位代表等参加了会议。

项目启动会上,国家自然科学基金委工程与材料科学部相关负责人与北京化工大学校领导分别代表基金委与项目牵头单位致辞。同时成立了

由曹湘洪院士、丁文江院士、陈祥宝院士、王玉忠院士和章明秋教授、张勇教授、危银涛教授组成的项目咨询专家委员会。杭州朝阳轮胎有限公司、山东玲珑轮胎股份有限公司、三角轮胎股份有限公司、风神轮胎股份有限公司、青岛森麒麟轮胎有限公司、北京化工大学等相关单位技术专家组成了项目科技合作顾问委员会。

项目实施方案咨询审议会上,项目负责人北京化工大学张立群教授介绍了项目整体情况和具体实施方案,各课题负责人哈尔滨工业大学王友善教授、浙江大学郑强教授、四川大学李光宪教授围绕课题目标、任务分解、考核指标落实等内容分别进行了汇报。专家委员会和顾问委员会成员对项目整体实施方案进行了审议。专家委员会与顾问委员会一致表示该项目立项必要性强,创新性突出,对我国大飞机轮胎的研制具有重大战略意义,也进一步提出了项目实施过程中要特别加强项目中各课题的联系与互动等具体要求。

项目将通过大飞机子午线轮胎先进复合材料及结构的设计与制造基础研究,建立高频高应力宽温域条件下橡胶复合材料的研究新方法,发展大飞机子午线轮胎结构-材料性能-材料微观结构跨尺度设计理论与方法,揭示高频高应力宽温域条件下橡胶复合材料的微观结构演化与性能的关系、瞬时高速高冲击载荷下橡胶复合材料的摩擦磨损和烧蚀老化机理以及大飞机子午线轮胎多材多层界面的失效机制等规律,发展大飞机子午线轮胎各部件不同特殊性能要求的系列橡胶复合材料新制备技术,研制达到我国适航标准的大飞机子午线航空轮胎,在大飞机子午线轮胎设计理论和关键橡胶材料技术方面取得重大突破,使我国在该领域的研究水平居国际前列。

(黄丽萍)