

2-巯基苯并咪唑钐配合物在天然橡胶中防老化作用的研究*

谢 焯 贾志欣** 罗远芳 贾德民

(华南理工大学材料科学与工程学院 广州 510640)

摘 要 以 2-巯基苯并咪唑为配体,制备了一种新型稀土钐配合物.采用红外光谱、热重分析等方法研究了钐配合物对天然橡胶硫化胶热氧老化过程的影响,探讨了钐配合物对天然橡胶硫化胶防老化作用的机理.红外光谱分析结果表明添加 2-巯基苯并咪唑钐配合物的天然橡胶硫化胶经热氧老化后,氧化产物的生成量明显减少.2-巯基苯并咪唑钐配合物对天然橡胶硫化胶有显著的防老化作用,其防老化效果优于防老剂 MB 和防老剂 4010NA.2-巯基苯并咪唑钐配合物通过结构中的硫醚键分解氢过氧化物,另一方面稀土钐离子与老化过程中产生的含氧自由基作用,使其失去反应活性,从而达到了较好的防老化效果.分别采用 Kissinger 和 Flynn-Wall-Ozawa 方法计算出了添加不同防老剂天然橡胶硫化胶的热氧化活化能,结果表明添加钐配合物天然橡胶硫化胶的热氧化活化能高于添加防老剂 MB 和添加防老剂 4010NA 硫化胶的热氧化活化能值.

关键词 钐配合物, 2-巯基苯并咪唑, 天然橡胶, 防老剂, 机理, 动力学

天然橡胶(NR)具有优良的力学性能和加工性能,广泛应用于国民经济、高新技术和国防军工等领域,但其分子链含有大量不饱和双键,极易发生化学反应,使其老化性能不够理想.因此研究天然橡胶的防老化对其加工和使用有着重要的意义^[1].天然橡胶的热氧老化过程是自动催化氧化过程,属于自由基链式反应,它不仅使橡胶分子链断裂,也能引发链交联.添加防老剂防止或延缓橡胶老化是橡胶防老化最常用的方法之一^[2].

近年研究发现稀土离子具有优良的抗氧化能力^[3,4].稀土元素具有 $4f^0 \sim 145d^1 \sim 106s^2$ 的电子层结构,其中大量的空轨道有很强的与游离基结合的能力,可以使链式反应终止,从而有效地抑制自动氧化作用的继续进行.稀土化合物可以对多种聚合物的热稳定性产生影响,聚丙烯^[5,6]、聚苯乙烯^[7]、聚酰亚胺^[8]和丁苯橡胶^[9]等聚合物的热稳定性都可通过添加稀土化合物而得到提高.稀土离子能与某些含 O、S、N 原子的有机化合物形成配合物^[10],这些稀土配合物作为防老剂在橡胶中的应用研究尚鲜见报道.

本文采用实验室自制的 2-巯基苯并咪唑钐配合物,与天然橡胶按常规方法进行混炼和硫化制得硫化胶,通过全反射红外光谱、热重分析等方

法,对添加了 2-巯基苯并咪唑钐配合物的天然橡胶硫化胶的热氧老化行为及其作用机理进行了研究,并与添加防老剂 MB 及防老剂 4010NA 的天然橡胶硫化胶进行了比较.

1 实验部分

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),泰国 3[#]烟片胶;氧化锌、硬脂酸、硫化促进剂 CZ、硫化促进剂 DM、硫磺、*N*-异丙基-*N*-苯基对苯二胺(防老剂 4010NA)等均为市售工业品;稀土钐配合物,按照作者等申请的专利^[11]实验室自制,由 Sm(III)离子和有机配体 2-巯基苯并咪唑(防老剂 MB)组成.配体 2-巯基苯并咪唑及钐配合物的结构式如图 1(a)和 1(b)所示.

1.2 试样制备

硫化胶的基本配方(质量份),天然橡胶(NR) 100;硬脂酸 2;氧化锌 3;促进剂 CZ 1.5;促进剂 DM 0.5;硫磺 1.5;防老剂 2.

先将 NR 胶在开炼机上薄通 6 次(辊距 0.5 mm),再按常规混炼方法加入配合剂,最后加入硫磺.混炼胶停放过夜后在 25 吨液压平板硫化机上硫化压片,硫化温度为 143℃,硫化时间为正硫化时间(t_{90}), t_{90} 用 U-CAN 2030 型硫化仪测定.

* 2010-04-01 收稿,2010-06-11 修稿;国家高技术研究发展计划(863 计划,项目号 2009AA03Z338)和国家自然科学基金(基金号 51003031)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: Jzhixin@yahoo. cn
doi:10. 3724/SP. J. 1105. 2011. 10090

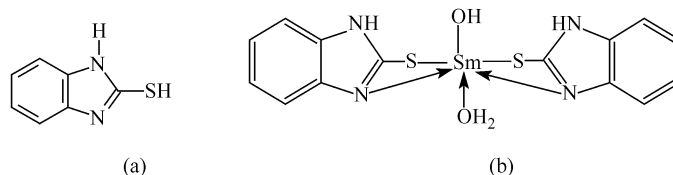


Fig. 1 The structure of 2-mercaptobenzimidazole (a) and Sm(III) complex (b)

1.3 分析测试

1.3.1 红外光谱(FTIR)分析 在 Nicolet 公司的 Migna760 型傅里叶变换红外光谱仪上测定添加不同防老剂天然橡胶硫化胶老化前后的傅里叶变换全反射红外光谱图(FTIR-ATR).

1.3.2 热氧老化性能测试 按 GB/T 3512-2001 测定试样热氧老化性能. 将试样按一定距离悬挂于达到试验温度 100℃ 的老化箱(GT-7017 型热氧老化箱, 台湾高铁公司)中, 并开始计时进行老化试验, 达到要求的老化时间后取出试样, 测定其相关性能.

1.3.3 热重分析(TGA) 添加不同种类防老剂天然橡胶硫化胶的热重分析(TG)在 NETZSCH 209 型热分析仪(德国耐驰公司)进行, 升温范围,

室温 ~ 700℃, 升温速率分别为 5、10、20、30 K/min, 气氛, 氮气或空气, 气体流量 80 mL/min. 试样为固体, 样品量约为 10 mg, 放于陶瓷坩锅中.

2 结果与讨论

2.1 全反射红外光谱分析

天然橡胶的热氧老化过程是自动催化氧化过程, 属于自由基链式反应, 它不仅使橡胶分子链断裂, 也能引发分子链交联. 天然橡胶在老化过程中会逐渐发生组成和结构上的变化, 这些反应最先从聚合物表面开始发生, 利用红外衰减全反射(FTIR-ATR)光谱可以得到材料老化过程中表面的红外光谱的信息, 从而分析老化的机理和过程^[12].

添加不同种类防老剂的天然橡胶硫化胶老化

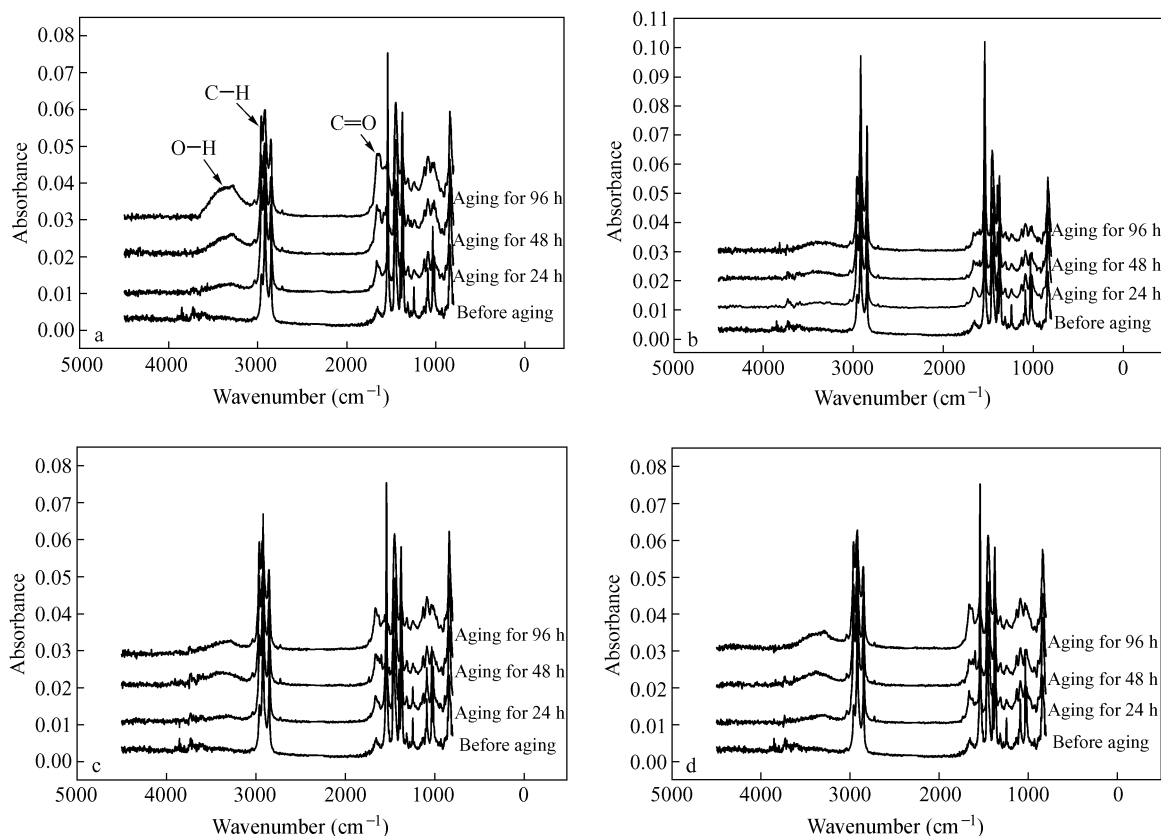


Fig. 2 ATR-FTIR spectra of the NR vulcanizates with different kinds of antioxidants aged at 100℃

a) Without antioxidant; b) Sm(III) complex; c) Antioxidant MB; d) Antioxidant 4010NA

前及 100℃ 老化 1、2、4 天的 FTIR-ATR 光谱如图 2 (a) ~ 2(d) 所示. 可以看出, 在热空气作用下, 天然橡胶硫化胶在 3420 cm^{-1} (羟基)、 1716 cm^{-1} (酮羰基)、 1741 cm^{-1} (酯羰基)、 1786 cm^{-1} (内酯羰基) 等处吸收峰加强, 并且随着老化时间的延长, 峰面积随之增大, 说明天然橡胶硫化胶在热氧作用下逐渐产生醇、酮、酯、内酯等氧化产物. 1716 cm^{-1} 处 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰的强度可以作为评价天然橡胶老化程度的指数^[13]. 以 2848 cm^{-1} 处 CH_2 伸缩振动吸收峰为基准峰, 得到天然橡胶硫化胶老化不同时间 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰强度与 CH_2 伸缩振动吸收峰强度比值如图 3 所示. 从图 3 可以看出, 未添加防老剂的天然橡胶硫化胶老化后 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰强度明显增大. 添加不同种类防老剂的天然橡胶硫化胶老化后 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰强度增大趋势都有所减缓, 说明防老剂可以有效抑制天然橡胶的热氧老化过程. 其中添加钐配合物的天然橡胶硫化胶老化后 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰强度与 CH_2 伸缩振动吸收峰强度比值最小, 说明其老化程度最低, 即钐配合物相对于防老剂 MB 及防老剂 4010NA 对天然橡胶硫化胶有更好的防热氧老化作用.

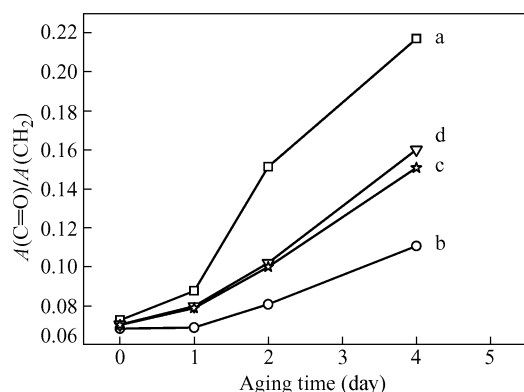


Fig. 3 Absorbance ratio ($A_{\text{C=O}}/A_{\text{CH}_2}$) of the NR vulcanizates with different kinds of antioxidants aged at 100℃ for varying time
a) Without antioxidant; b) Sm (III) complex; c) Antioxidant MB; d) Antioxidant 4010NA

2.2 2-巯基苯并咪唑钐配合物对天然橡胶硫化胶热氧分解动力学的影响

2.2.1 钐配合物对天然橡胶硫化胶热氧稳定性及热裂解稳定性的影响 选择升温速率 10 K/min , 分别考察各天然橡胶硫化胶试样在空气及氮气气氛下 TG-DTG 曲线如图 4(A) 和 4(B) 所示. 表 1 列出空气及氮气气氛下天然橡胶硫化胶试样

在不同失重率时的热失重温度.

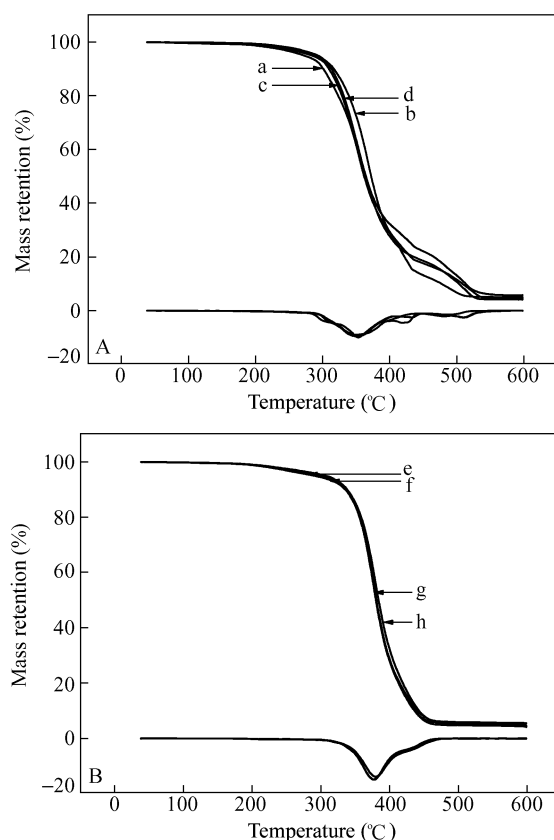


Fig. 4 TG-DTG curves of the NR vulcanizates with different kinds antioxidants in air (A) and nitrogen (B)
a) Without antioxidant, air; b) Sm (III) complex, air; c) Antioxidant MB, air; d) Antioxidant 4010NA, air; e) Without antioxidant, nitrogen; f) Sm (III) complex, nitrogen; g) Antioxidant MB, nitrogen; h) Antioxidant 4010NA, nitrogen

从图 4(A) 和表 1 可以看出在空气气氛下, 天然橡胶硫化胶热氧分解曲线出现两个主要的热失重台阶^[14], 第一个失重阶段大约位于 $250 \sim 400^\circ\text{C}$ 之间, 失重量明显低于相应温度下氮气气氛中的值, 说明这个失重阶段是热氧化失重过程. 第二个失重阶段位于 $410 \sim 540^\circ\text{C}$ 之间, 为热氧化硫化胶的进一步分解失重. 同时可以看到, 防老剂的加入可以提高天然橡胶硫化胶的热氧失重温度, 其中添加钐配合物的天然橡胶硫化胶的热氧失重温度提高最为明显. 加入钐配合物的天然橡胶硫化胶起始失重温度提高幅度达 24.6°C , 可见钐配合物可以明显提高天然橡胶硫化胶的热氧稳定性.

在氮气气氛下, 天然橡胶硫化胶试样的热失重曲线比空气气氛下要平滑得多, 只观察到一步降解. 防老剂 4010NA 的加入可以使热失重温度略微提高. 而钐配合物的加入并没有使热失重曲

线产生变化.天然橡胶硫化胶的热裂解反应以自由基机理进行,主要发生的是无规断链反应,生成不同分子量的碳氢化物.由此可以看出钐配合物不能与热裂解过程中形成的烃基自由基产生反应,对天然橡胶硫化胶主链的无规断链反应没有影响.这与空气气氛形成对比,这说明钐配合物对

天然橡胶硫化胶的防老化作用主要是减缓天然橡胶的氧化.天然橡胶的热氧老化过程是自动催化氧化过程,属于自由基链式反应,生成大量含氧自由基.稀土钐离子与老化过程中产生的含氧自由基作用,使其失去反应活性,从而抑制了热氧老化过程的进行.

Table 1 Thermal characteristics of the NR vulcanizates in nitrogen and air

Antioxidants	Medium	T_0 (°C)	Mass loss (%)				$T_{\max}$ (°C)	
			5	10	15	20		
			T (°C)					
Without antioxidant	Air	312.0	286.8	306.1	322.0	328.3	348.2	
	nitrogen	348.9	295.0	335.3	348.2	356.0	377.0	
	Sm(III) complex	Air	336.6	295.0	313.7	324.7	335.1	360.6
		nitrogen	349.5	306.4	338.1	350.2	357.4	377.0
Antioxidant MB	Air	314.4	292.3	313.2	322.3	331.7	351.5	
	nitrogen	349.2	305.6	338.0	349.6	357.0	377.0	
Antioxidant 4010NA	Air	328.0	292.9	313.0	323.7	331.0	355.1	
	nitrogen	351.8	290.4	338.9	351.4	359.5	380.9	

T_0 : onset degradation temperature; T_{max} : DTG peak temperature

2.2.2 钐配合物对天然橡胶热氧老化动力学的影响 热氧老化动力学研究是探讨聚合物热氧稳定性的重要方法^[15],可为热氧降解机理的研究提供重要线索.空气气氛下,将添加不同种类防老剂天然橡胶硫化胶在热重分析仪上分别以 5、10、20、30 K/min 的速率进行升温,得到未添加防老

剂及添加钐配合物的天然橡胶硫化胶的 TG-DTG 曲线如图 5(a)和 5(b)所示.添加防老剂 MB 及添加防老剂 4010NA 试样的 TG-DTG 曲线与图 5 类似(未列出).分别采用 Kissinger 法和 Flynn-Wall-Ozawa 法分析 2-巯基苯并咪唑钐配合物对天然橡胶热氧老化动力学的影响.

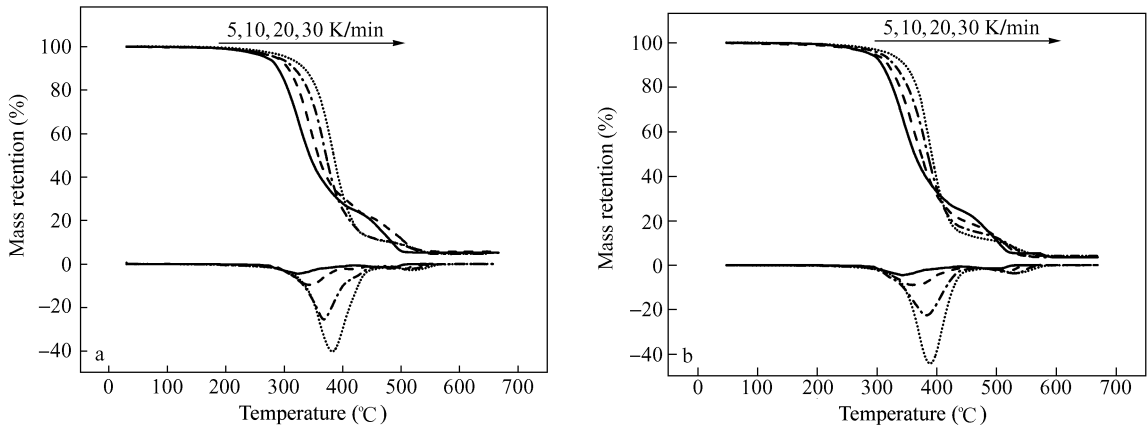


Fig. 5 TG-DTG curves of the NR vulcanizates
a) Without antioxidant; b) Sm(Ⅲ) complex

(1)微分法——Kissinger 法

Kissinger 法^[16]是一种研究热分解行为的微分方法.它是由多条微商型热分析曲线的峰值温度 T_p 和升温速率 β 的关系求解动力学参数表观活化能.聚合物的热氧化失重率(α)与温度(T)的关系可以用下式表示:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-E/RT}(1-\alpha)^n$$

(1)

式中, A 是指前因子, E 是热分解活化能, R 是热力学常数.两边微分,即 Kissinger 方程为:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{pi}^2}\right) = \ln\frac{AR}{E} - \frac{E}{R} \frac{1}{T_{pi}} \quad (i = 1, 2, \cdots M)$$

(2)

由 $\ln\left(\frac{\beta}{T_{p_i}}\right)$ 对 $\left(\frac{1}{T_{p_i}}\right)$ 作图, 便可得到一条直线, 从直线斜率求 E , 从截距求 A . 计算结果如表 2 所示.

Table 2 Apparent activation energy E for the NR vulcanizates by Kissinger method

Antioxidants	E (kJ·mol ⁻¹)	$\ln A$	r
Without antioxidant	80.837	11.39	0.9903
Sm(III) complex	93.231	12.46	0.9962
Antioxidant MB	85.283	11.81	0.9925
Antioxidant 4010NA	87.818	11.96	0.9962

由表 2 可以看出, 添加防老剂可以提高天然橡胶硫化胶的热氧化活化能. 其中添加钐配合物天然橡胶硫化胶热氧化活化能最大, 为 93.231 kJ/mol, 比未添加防老剂硫化胶热氧化活化能提高了 12.394 kJ/mol, 说明其对天然橡胶硫化胶有较好的防老化效果.

(2) 积分法——Flynn-Wall-Ozawa 法

Flynn-Wall-Ozawa^[17,18]法是一种积分法, 它避开了反应机理函数的选择而直接求出 E 值. 与其

他方法相比较, 它避免了因为反应机理函数的假设不同而可能带来的误差. 因此往往可以用于检验假设反应机理函数的方法求出的活化能值, 这是此类方法的一个突出优点. 采用积分法即 Flynn-Wall-Ozawa 法同样可以算出天然橡胶硫化胶热氧化活化能 E , 其计算公式为:

$$\lg \beta = \lg \left(\frac{AE}{RG(\alpha)} \right) - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (5)$$

式中, A 是热氧化反应转化率, E 是热氧化活化能, R 是热力学常数. 由于在不同 β_i 下, 选择相同 α , 则 $G(\alpha)$ 是一个恒定值, 这样 $\lg \beta$ 与 $1/T$ 就成线性关系, 从斜率可求出 E 值. 实际计算中 α 分别取 0.05, 0.075, 0.1, 0.125, 0.15, 0.175, 0.2, 0.3, 对每一个固定的 α 值, 可以得到一组数据 (β_i, T_i) ($i = 1, 2, \dots, L$), 代入方程就可得到一组线性方程, 从而算出不同失重率时的热氧化活化能, 如表 3 所示. 天然橡胶硫化胶热氧化活化能 E 与失重率 α 的关系曲线如图 6 所示.

Table 3 Apparent activation energy for the NR vulcanizates as function of fractional mass loss (α)

α	Without antioxidant		Sm(III) complex		Antioxidant MB		Antioxidant 4010NA	
	E (kJ/mol)	r	E (kJ/mol)	r	E (kJ/mol)	r	E (kJ/mol)	r
0.05	105.51	0.9940	110.91	0.9905	109.54	0.9959	110.55	0.9929
0.075	115.75	0.9990	126.10	0.9924	120.48	0.9985	120.74	0.9945
0.10	114.44	0.9961	121.36	0.9922	119.61	0.9978	119.92	0.9991
0.125	113.59	0.9925	118.74	0.9987	117.74	0.9937	118.47	0.9995
0.15	111.88	0.9986	117.98	0.9915	112.80	0.9929	114.72	0.9969
0.175	114.76	0.9924	118.72	0.9914	116.21	0.9913	116.83	0.9947
0.20	118.80	0.9941	122.84	0.9957	120.39	0.9946	122.01	0.9916
0.30	120.42	0.9959	125.66	0.9913	122.52	0.9973	124.12	0.9990

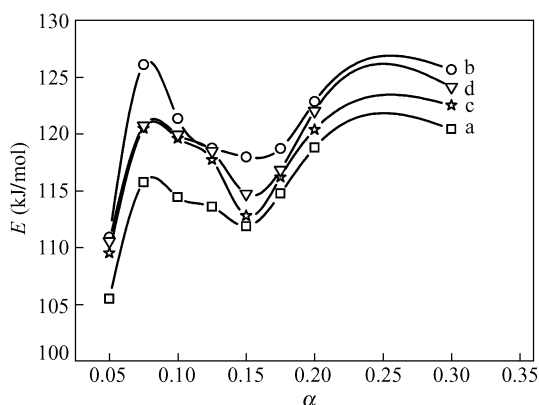


Fig. 6 Plots of apparent activation energy E versus fractional mass loss

a) Without antioxidant; b) Sm(III) complex; c) Antioxidant MB; d) Antioxidant 4010NA

从表 3 和图 6 可以看出, 随着失重率的增大, 天然橡胶硫化胶热氧化活化能变化比较复杂, 主要分为 3 个阶段: 第一个阶段是起始开始到转化率达 0.075, 表现为热氧化活化能逐渐增大; 第二个阶段为转化率 0.075 ~ 0.15, 热氧化活化能逐渐减小, 可能对应于热氧化的自动加速过程; 第三个阶段为转化率 0.15 以上, 热氧化活化能又逐渐增大, 对应于热氧化产物的分解及热氧化过程的加剧, 热氧化活化能增大. 同时可以看到, 添加钐配合物天然橡胶硫化胶在不同失重率对应的活化能比添加防老剂 MB 及添加防老剂 4010NA 硫化胶相应的活化能数值都高, 这说明 2-巯基苯并咪唑钐配合物可以使热氧化反应速度减慢, 对天然橡胶硫化胶热氧老化的防老化效果较防老剂 MB 及防老剂 4010NA 更为明显.

3 结论

(1) FTIR-ATR 结果显示,添加 2-巯基苯并咪唑钐配合物的天然橡胶硫化胶经热氧老化后,醇、酮、酯类等氧化产物的生成量明显减少。

(2) 钐配合物对天然橡胶硫化胶热裂解稳定性没有影响,但是能显著提高天然橡胶硫化胶的热氧稳定性. 钐配合物通过结构中的硫醚键分解氢过氧化物,另一方面稀土钐离子与老化过程中产生的含氧自由基作用,从而达到了较好的防老

化效果.

(3) 分别采用微分法和积分法计算出了添加不同防老剂天然橡胶硫化胶的热氧化活化能,两种方法计算结果相近. 添加钐配合物天然橡胶硫化胶在不同失重率时的活化能比添加防老剂 MB 及添加防老剂 4010NA 硫化胶相应的活化能数值都高,说明 2-巯基苯并咪唑钐配合物对天然橡胶硫化胶的热氧老化防护效果较防老剂 MB 及防老剂 4010NA 更为明显.

REFERENCES

- 1 Li G Y, Koenig J L. Rubber Chem Tech, 2005, 78(3): 355 ~ 390
- 2 Cao Yanxia(曹艳霞), Zheng Qiang(郑强), Qui Miao(桂淼). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (3): 408 ~ 412
- 3 Liu Y C, Yang Z Y. J Inorg Biochem, 2009, 103: 1014 ~ 22
- 4 Li T R, Yang Z Y, Wang B D, Qin D D. Eur J Med Chem, 2008, 43: 1688 ~ 95
- 5 Wang Zenglin(王增林), Sun Wanming(孙万明), Tang Gongben(唐功本). Chinese Rare Earths(稀土), 1994, 15(2): 13 ~ 17
- 6 Deng Qingyi(邓庆仪), Yu Miao(喻淼), Huang Shaohui(黄少惠). Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni(中山大学学报:自然科学版), 1999, 38(5): 121 ~ 123
- 7 Wang Lianhui(汪联辉), Zhang Wengong(章文贡). Journal of Functional Materials(功能材料), 1993, 24(3): 238 ~ 241
- 8 Bian L J, Qian X F, Yin J. Polym Test, 2002, 21: 841 ~ 845
- 9 Zhang Ming(张明), Li Yourong(李幼荣), Qiu Guanming(邱关明). Journal of Rare Earths(中国稀土学报), 2000, 18(4): 317 ~ 321
- 10 Liu Dan(刘丹), Wang Zhonggang(王忠刚). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2010, (5): 567 ~ 573
- 11 Jia Z X, Xie C, Jia D M. China patent, 200910213912. 6. 2009-12-17
- 12 Do T T, Celina M, Fredericks P M. Polym Degrad Stab, 2002, 77(3): 417 ~ 422
- 13 Narathichat M, Sahakaro K, Nakason C. J Appl Polym Sci, 2010, 115(3): 1702 ~ 1709
- 14 Chen M, Ao N J, Zhang B L, Den C M, Qian H L, Zhou H L. J Appl Polym Sci, 2005, 98: 591 ~ 597
- 15 Martins M A, Moreno R M B, McMahan C M, Brichta J L, Goncalves P D S, Mattoso L H C. Thermochim Acta, 2008, 474: 62 ~ 66
- 16 Kissinger H E. Anal Chem, 1957, 29(11): 1702 ~ 1706
- 17 Ozawa T. Bull Chem Soc Jpn, 1965, 38(11): 1881 ~ 1886
- 18 Flynn J H, Wall L A. J Polym Sci, Part B: Polym Lett, 1966, 4(3): 323 ~ 328

ANTIOXIDANT EFFECT OF $\text{Sm}(\text{III})$ COMPLEX WITH 2-MERCAPTOBENZIMIDAZOLE IN NATURAL RUBBER VULCANIZATES

XIE Chan, JIA Zhixin, LUO Yuanfang, JIA Demin

(College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract A novel kind of $\text{Sm}(\text{III})$ complex with 2-mercaptobenzimidazole was prepared. The antioxidative properties and mechanism of the $\text{Sm}(\text{III})$ complex in the natural rubber (NR) vulcanizates was investigated by attenuated total-reflectance Fourier transform infrared (FTIR-ATR) spectroscopy and thermogravimetric analysis. The thermo-oxidative stability of the NR vulcanizates was found to be improved markedly by the addition of the $\text{Sm}(\text{III})$ complex. The FTIR-ATR results showed that the $\text{Sm}(\text{III})$ complex retarded aging and allowed the oxidation products to increase more slowly. The $\text{Sm}(\text{III})$ complex had no effect on the thermal decomposition of the NR vulcanizate, but it improved the thermo-oxidative stability significantly. The antioxidant effect of the $\text{Sm}(\text{III})$ complex was superior to that of antioxidant MB and antioxidant 4010NA. It could be attributed to the thioether bonds which can decompose the hydroperoxide and the $\text{Sm}(\text{III})$ ions which can capture and inactivate the oxy radicals. The apparent thermo-oxidation activation energy (E) of the NR vulcanizates was calculated by the Kissinger and Flynn-Wall-Ozawa methods, respectively. The results showed that the NR vulcanizate with the $\text{Sm}(\text{III})$ complex had higher thermo-oxidation activation energy than that of the samples with antioxidant MB and antioxidant 4010NA.

Keywords $\text{Sm}(\text{III})$ complex, 2-Mercaptobenzimidazole, Natural rubber, Antioxidant, Mechanism, Kinetics