

硫代杯[4]芳烃对 Mn 或 Cu 催化天然橡胶热氧老化的影响研究

陈 念, 于人同, 廖建和*

海南大学材料科学与工程学院, 海南海口 570228

摘 要: 杯[4]芳烃作为一类主体化合物, 由于其独特的分子结构, 可以通过氢键、静电力或范德华作用力等与客体分子结合形成主-客体化合物。在杯[4]芳烃桥接结构上引入硫原子后可以使其空腔尺寸变大, 同时硫原子特有的识别作用, 与天然橡胶中微量的过渡金属铜(II)或锰(II)有很强的配位能力, 形成结构稳定的磺化硫代杯[4]芳烃-金属配合物后可抑制过渡金属在天然橡胶热氧老化中的催化作用, 达到改善天然橡胶热氧老化性能的目的。在本研究中, 我们合成了磺化硫代杯[4]芳烃并通过 FTIR、DSC 和 TGA 等分析探究磺化硫代杯[4]芳烃在过渡金属离子铜(II)或锰(II)催化天然橡胶热氧老化中的防护效果。与未添加磺化硫代杯[4]芳烃组样品相比, 添加组样品的 FTIR 谱图中 O-H、C=O 和 C=C 的信号均有减弱, DSC 曲线上的氧化诱导温度分别提升约 18.87 °C 和 29.90 °C, TGA 中的外延起始热分解温度分别提升 11.82 °C 和 15.03 °C。这表明磺化硫代杯[4]芳烃在过渡金属离子铜(II)或锰(II)在催化天然橡胶热氧老化过程中可以作为一种有效的抗热氧化剂。

关键词: 硫代杯[4]芳烃; 过渡金属配合物; 天然橡胶; 热氧老化

中图分类号: TQ332

文献标志码: A

Effect of Sulfothiacalix[4]arene on Mn or Cu Catalyzed Thermo-oxidative Aging of Natural Rubber

CHEN Nian, YU Rentong, LIAO Jianhe*

School of Materials Science and Engineering, Hainan University, Haikou, Hainan 570228, China

Abstract: Calix[4]arene, a class of host compounds, is capable of forming host-guest compounds with guest molecules through hydrogen bonding, electrostatic forces, or van der Waals forces. With the incorporation of sulfur atoms into the molecular structure of calix[4]arene, the cavity size of calix[4]arene would increase. At the same time, sulfur atoms offer strong coordination abilities to trace amounts of variable metallic ions (Mn^{2+} , Cu^{2+}) presented in natural rubber. The complexes prepared by sulfothiacalix[4]arene salt and metal ions can mitigate catalytic effects of variable metallic ions on the aging reactions of natural rubber, thus improving the thermal oxidative aging performance of natural rubber. Sulfothiacalix[4]arene was synthesized and the protective effect of sulfothiacalix[4]arene on the thermo-oxidative aging behavior of natural rubber was investigated by means of FTIR, DSC, TGA and so on. After the experiment, compared with the samples without the addition of sulfothiacalix[4]arene, it was found that the signals of O-H, C=O and C=C in the FTIR spectra of the samples with the addition group were weakened, the thermo-oxidative aging temperatures on the DSC curve were increased by about 18.87 °C and 29.90 °C, and the epitaxial initial thermal decomposition temperatures in TGA were increased by 11.82 °C and 15.03 °C, respectively. It is concluded that sulfothiacalix[4]arene could be used as a highly effective anti-aging agent in the thermo-oxidative aging of natural rubber.

Keywords: sulfothiacalix[4]arene; transition metal complex; natural rubber; thermo-oxidative aging

DOI: 10.3969/j.issn.1000-2561.2024.10.020

收稿日期 2024-03-27; 修回日期 2024-05-09

基金项目 国家重点研发计划项目 (No. 2022YFD230120201); 海南大学热带高效农业产业技术体系专项资金 (No. THAITS-3)。

作者简介 陈 念 (1997—), 男, 硕士研究生, 研究方向: 天然橡胶基础研究。*通信作者 (Corresponding author): 廖建和 (LIAO Jianhe), E-mail: liaojianhe@hainanu.edu.com。

天然橡胶在外界化学和物理因素影响下,易发生断链或从主链中脱除原子及原子团。当脱除的原子或原子团产生的 R·自由基与空气中的氧气接触后会转化为 ROO·自由基。一系列氧化连锁反应的起点是氢过氧化物的分解,分解产生的氧化自由基攻击橡胶分子链使得其分子链进一步裂解并产生低分子量氧化物。早期人们认为烯烃氧化过程中会产生过氧化物,1939 年进一步确认一般单烯烃氧化的主要产物是过氧化氢物质^[1]。1949 年 BOLLAND 等^[2]使用角鲨烯模拟天然橡胶和氧气分子的反应,发现 4 个氧原子与 1 个角鲨烯分子结合,其中 2 个氧原子形成氢过氧化物,2 个氧原子形成分子内的过氧化环,且过氧化氢环中的 1 个氧原子附着在相邻的氢过氧化物碳原子上。CHAIKUMPOLLERT 等^[3]通过傅里叶变换红外 (FTIR) 和核磁共振波谱 (¹H NMR) 分析降解后橡胶的化学结构时,发现其含有羰基和甲酰基,而非机械剪切或光降解后产生的羟基末端。1945 年 ROBERTSON 等^[4]观察四氢化萘的自氧化现象后提出金属催化自氧化机理, $M^{n+} + ROOH \rightarrow M^{(n+1)} + RO\cdot + OH^-$, $M^{(n+1)} + ROOH \rightarrow M^+ + ROO\cdot + H^+$, 为后续碳氢化合物氧化反应动力学研究奠定了基础。

1948 年 ALBERT 等^[5]研究发现过渡金属离子特别是 Cu (II) 和 Mn (II) 对橡胶的老化性能有直接影响。1950 年 VILLAIN^[6]发现大多数铜化合物在天然橡胶中扮演促衰老剂的作用,其存在能极大程度地加速橡胶混合物的自氧化速率。KUZMINSKII 等^[7]于 1962 年发现 Cu (II) 和 Fe (III) 对含有不饱和键的天然橡胶和丁苯橡胶的氧化起着正催化作用。由于氧气扩散速率难以控制,橡胶老化动力学研究进展缓慢。LEE 等^[8]通过控制氧气吸收速率来比较各种 XX 金属离子的有效性或者催化活性,发现含有不饱和键的橡胶更易氧化,且金属离子的高氧化态和低氧化态均可引发催化反应,该发现支持了关于金属离子促进过氧化氢中间体分解而催化天然橡胶氧化的理论。1978 年 GOH 等^[9]通过 DSC (differential scanning calorimeter) 观察天然橡胶老化的活化曲线时发现 Co、Mn、Fe、Cu 等金属离子的存在会使得天然橡胶氧化的活化能降低。在天然橡胶/黏土复合材料中掺入可过渡态金属组分如 Cu、Mn、Co 和 Fe 的含量增加时,老化后含有羰基的氧化产物、烯烃和 CO₂ 等分解产物随之增加,而测试样品的反应活化能 (E) 降低^[10]。

配位化学中大环化合物是指具有至少 9 个原子 (包括所有杂原子) 和 3 个或更多作为可结合中心金属离子配体的供体位点的大环,对金属离子有较高的亲和力,能一定程度抑制金属离子催化天然橡胶氧化的活性^[11-12]。最常见的大环配位体是以氮或氧为配位原子的大环,如冠醚、穴醚及含氮、磷、氧、硫等的杂环化合物。但是此类大环配体存在如溶解性差、毒副作用大等诸多缺点。杯[4]芳烃是指一类由亚甲基桥连苯酚单元所形成的大环化合物。烷基酚和甲醛在强碱性溶液中产生含有环状四聚体的混合物,因其结构像一个酒杯且重复结构中存在芳基而被命名为杯[4]芳烃 (calixarene)^[13]。通过修饰杯[4]芳烃结构的上边缘或下边缘 (图 1), 可以制备出对不同客体离子和小分子具有不同选择性的各种衍生物,并应用于生物成像及药物传送、催化、电化学传感、萃取、荧光材料和膜材料等诸多领域^[14-21]。

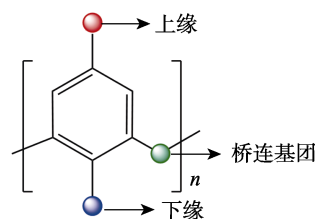


图 1 硫代杯芳烃不同修饰部位的示意图

Fig. 1 Schematic diagram of modification of different parts of TCA

此外,将作为桥连基团的亚甲基单元用杂原子键 (例如 -O-、-NR-、-S-) 取代后,可得到不同空腔尺寸和杂原子提供的额外结合位点的杯[4]芳烃衍生物^[22-23]。硫代杯[4]芳烃相较于杯[4]芳烃,拥有更大的空腔尺寸且由于桥接硫的特有识别作用,能与过渡金属离子有较好的配位能力。一般来说,1 个金属离子与 2 个氧原子和 1 个硫原子结合,释放出 2 个质子^[24]。此外,体系的 pH 也影响金属与配合物的螯合能力,硫代杯[4]芳烃对过渡金属 Cu (II) 和 Mn (II) 的捕获能力随 pH 的升高而变强^[25]。因此通过改变体系的酸碱度可以实现对硫代杯[4]芳烃-过渡金属配合物的结构性调控^[26]。

1 材料与方法

1.1 材料

对叔丁基苯酚 (AR)、苯 (AR) 购自上海玻尔化学试剂有限公司,升华硫 (CP)、三氯甲烷

(AR)、甲苯 (AR)、丙酮 (AR)、硝酸钠 (AR) 购自西陇科学股份有限公司, 无水乙醇 (AR)、氯化锰 (AR)、氯化铜 (AR)、硝酸铜 (AR)、硝酸锰 (AR)、二苯醚 (AR)、氢氧化钠 (AR) 购自上海麦克林生化科技股份有限公司, 天然橡胶浓缩胶乳购自海南天然橡胶产业集团股份有限公司。

1.2 方法

1.2.1 对叔丁基硫代杯[4]芳烃 (TCA) 的合成 依次将 32.25 g (0.215 mol) 对叔丁基苯酚、13.75 g (0.43 mol) 升华硫、4.43 g (0.11 mol) 氢氧化钠和 30 mL 二苯醚加入到 250 mL 的三口烧瓶中, 装上球形冷凝管、干燥管和电磁搅拌杆, 并且通入 N_2 保护。使用电磁搅拌加热套加热, 逐渐升温至 230 $^{\circ}C$ 。保温 6 h 后, 冷却至室温后得到暗褐色的固体。将 80 mL 甲苯和 100 mL 浓度为 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 溶液逐渐加入到体系中, 将混合液倒入分液漏斗, 使清洗后的悬浮液分离。在分离后的体系中加入适量的乙醇, 随后体系析出灰白色固体, 静止 2 h 后对其抽滤并在 50 $^{\circ}C$ 的干燥箱中干燥 4 h, 得到的白色固体为对叔丁基硫代杯[4]芳烃 (TCA), 反应式见图 2。

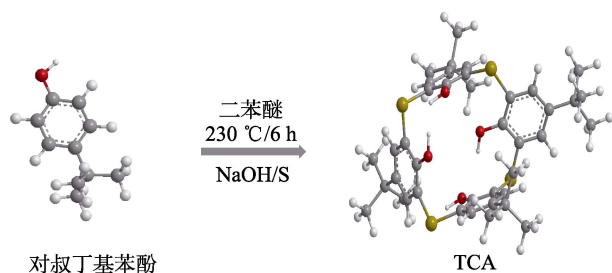


图 2 TCA 的合成
Fig. 2 Synthesis of TCA

1.2.2 磺化硫代杯[4]芳烃 (TCAS) 的合成 将 10 g (14 mmol) 的对叔丁基硫代杯[4]芳烃和 100 mL 浓硫酸置于 250 mL 的圆底烧瓶中, 加热到 90 $^{\circ}C$, 反应 24 h 后体系变为深棕色。冷却至室温, 抽滤, 将固体加入到烧杯中, 加入少量的水溶解, 再加入饱和的氯化钠溶液, 随后体系析出大量固体, 然后用蒸馏水重结晶, 得到纯净的 TCAS 固体, 反应过程见图 3。

1.2.3 TCAS-Cu/TCAS-Mn 配合物的合成 分别将 2 份 0.3982 g (0.44 mmol) 的硫代杯[4]芳经磺酸钠和 5 mL 去离子水置于 2 个圆底烧瓶中, 待 TCAS 全部溶解后, 室温下通 N_2 , 边搅拌边分别向其中滴加 0.15 g (0.88 mmol) 的氯化铜或

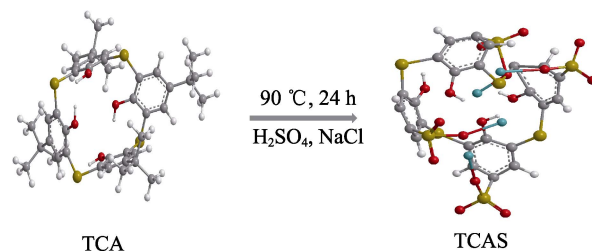


图 3 TCAS 的合成
Fig. 3 Synthesis of TCAS

0.174 g (0.88 mmol) 氯化锰, 将反应体系密闭, 搅拌下反应 5 h, 停止搅拌, 反应 24 h 后减压过滤, 56 $^{\circ}C$ 下真空干燥, 分别得到咖啡色固体 (TCAS-Cu) 和白色固体 (TCAS-Mn), 制备过程见图 4。

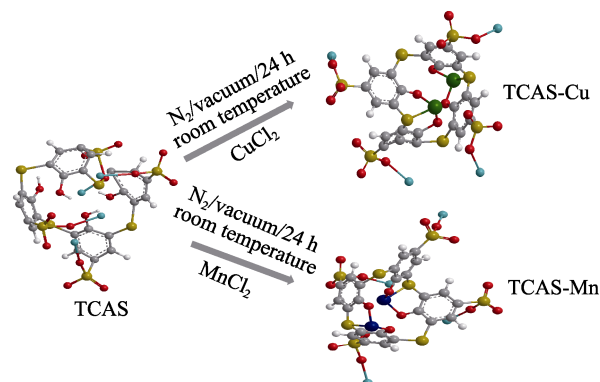


图 4 TCAS-Cu 和 TCAS-Mn 配合物的制备
Fig. 4 Preparation of TCAS-Cu and TCAS-Mn complexes

1.2.4 锰/铜-TCAS-天然橡胶 (Mn/Cu-TCAS-NR) 样品的制备 取 5 组 5 g 天然胶乳, 分别置于 25 mL 烧杯并分别编号 Mn-NR (加入 0.01 g 氯化锰)、Mn-TCAS-NR (加入 0.01 g 氯化锰和 0.1 g TCAS)、Cu-NR (加入 0.01 g 氯化铜)、Cu-TCAS-NR (加入 0.01 g 氯化铜和 0.1 g TCAS)、NR (加入 5 g 天然胶乳), 后添加适量的盐酸使其静止状态下缓慢挥发。将体系溶剂完全挥发后得到的固体样片放入热氧老化箱中进行老化, 老化温度为 135 $^{\circ}C$, 老化时间为 5 h。

1.2.5 TCA 的元素分析 精确称取 TCA 固体试样于有机元素分析仪 (仪器型号 Elementar Vario EL) 中进行元素分析。

1.2.6 红外光谱 (FTIR) TCAS、TCAS-Cu 配合物、TCAS-Mn 配合物固体粉末使用溴化钾压片法测试; 取 1.2.4 老化后的天然橡胶样品使用 ATR-FTIR 测试。测试标准为 GB/T 6040—2019。仪器分辨率小于 1 cm^{-1} , 扫描次数为 32 次。

1.2.7 紫外-可见分光光度法 (UV-Vis) 分别取 5 mg 磺化硫代杯[4]芳烃 (TCAS)、TCAS-Cu 配合物和 TCAS-Mn 配合物固体粉末置于 25 mL 棕色容量瓶中, 用去离子水稀释至棕色容量瓶刻度线, 静置待固体完全溶解后得到磺化硫代杯[4]芳烃 (TCAS)、TCAS-Cu 配合物和 TCAS-Mn 配合物紫外光谱测试样品。所制备的样品按标准 GB/T 9721—2006 进行测试。

1.2.8 差式扫描量热法 (DSC) 取 1.2.4 老化后得到的 5 组固体试样进行 DSC 测试, 测试气氛为氧气, 升温速率为 10 K/min, 无需热处理。所制备的样品按照标准 GB/T 19466.6—2009 进行测试。

1.2.9 热重分析 (TGA) 分别取 5 mg 的磺化硫代杯[4]芳烃 (TCAS)、TCAS-Cu 配合物和 TCAS-Mn 配合物固体粉末和 1.2.4 中老化得到的 5 组试样进行热重分析。测试气氛为氧气, 升温速率为 10 °C/min 按照标准 GB/T 27761—2011 进行测试。

2 结果与分析

2.1 TCA 的表征

2.1.1 有机元素分析 TCA: C, 66.69 (66.67); H, 6.391 (6.668); O, 8.766 (8.889); S, 17.82 (17.77)。括号内为目标物各元素含量理论值。由数据可知, 二者相符合, 即配体 TCA 的化学式为 $C_{40}H_{48}O_4S_4$ 。

2.1.2 核磁共振 (1H NMR) 分析 图 5 为对叔丁基硫代杯[4]芳烃 (TCA) 的 1H NMR 谱 (溶剂为 $CDCl_3$), $\delta=9.60$ 为酚羟基上氢的信号。通常情况下, 酚羟基上的氢在 $\delta=4\sim7$ 左右, 但是由于 TCA 中酚羟基之间形成了分子内氢键, 使得核磁共振信号移向低场。 $\delta=7.64$ 为苯环上的氢, 由于苯环上的氢原子未受到相邻氢的影响, 所以是以单峰的形式出现; $\delta=1.22$ 处为叔丁基上的核磁共振信号, 同时 3 类氢的积分面积比符合其在 TCA 中氢原子的个数比。

2.2 TCAS 的表征

2.2.1 核磁共振 (1H NMR) 分析 图 6 为 TCAS 的 1H NMR 谱 (溶剂为 D_2O), $\delta=7.91$ 为苯环氢, 而在 TCA 的核磁共振氢谱图中, 苯环氢的化学位移是 $\delta=7.64$, 与 TCA 相比, TCAS 上的苯环氢移向了低场。这是因为在 TCA 分子中苯环上氢邻位的叔丁基有推电子效应, 使苯环氢出现在较高场,

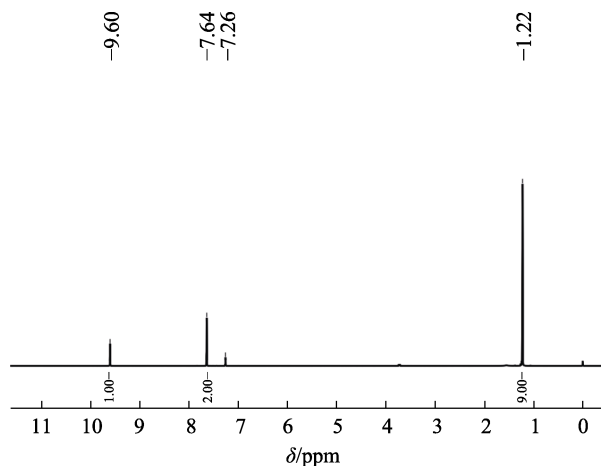


图 5 TCA 的核磁氢谱图 (溶于氘代氯仿)

Fig. 5 1H -NMR spectroscopy of TCA (in $CDCl_3$)

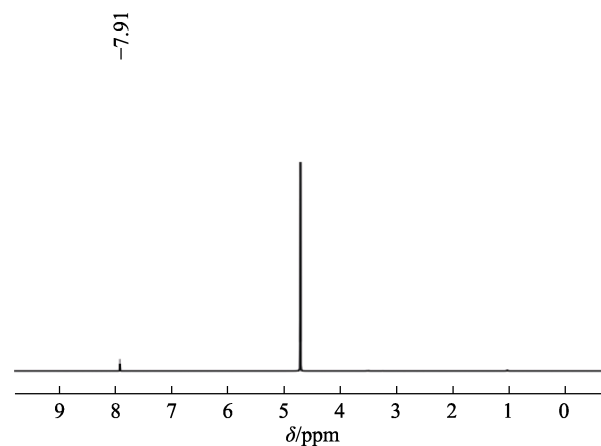


图 6 TCAS 的核磁氢谱图 (溶于重水)

Fig. 6 1H NMR spectroscopy of TCA (in D_2O)

而在 TCAS 分子中苯环上氢邻位的磺酸基有吸电子效应, 使苯环氢出现在较低场, 而且也未发生耦合分裂, 所以表现为单峰。由于所用溶剂为 D_2O , 酚羟基活泼氢易发生交换, 所以酚羟基上的氢的核磁共振信号未在谱图上出现。

2.2.2 红外光谱 (FTIR) 分析 TCAS 的 FTIR 光谱中 3300 cm^{-1} 处有较宽的吸收峰来自 TCAS 结构中的酚羟基的信号 (图 7)。由于 O-H 的拉伸振动, 在 $3600\sim3200\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现了 1 个宽峰 (游离的-OH 约在 $3650\sim3600\text{ cm}^{-1}$ 处吸收, 而形成氢键缔合后, 由于电偶极矩增大, 伸缩频率移至 $3450\sim3200\text{ cm}^{-1}$, 峰强而宽, 这是 TCAS 下缘中的 4 个酚羟基之间形成氢键所致)。 1189 cm^{-1} 和 1144 cm^{-1} 处的信号来自 TCAS 中 $-SO_3$ 分裂的特征吸收双峰, 1045 cm^{-1} 处的强吸收峰则是归因于 TCAS 中的 S-O 键的振动, 而在 TCAS 谱图中还观察到来自苯环伸缩振动的吸收峰, 位于

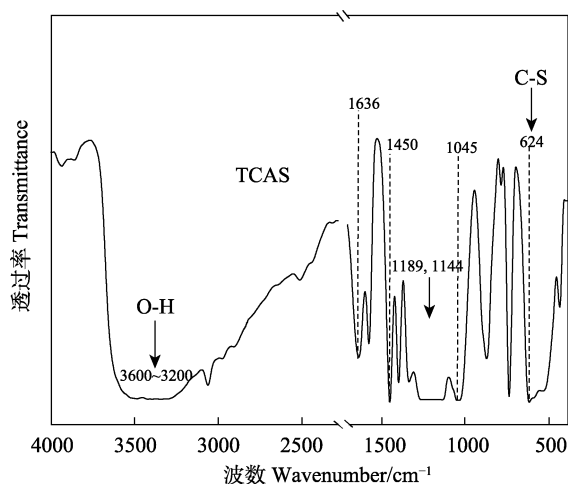


图 7 TCAS 的红外光谱

Fig. 7 Infrared absorption spectra of TCAS

1450 cm^{-1} 。

2.3 TCAS 金属配合物的表征

2.3.1 红外吸收光谱 (FTIR) TCAS 配体以及其与金属 Cu (II) 和 Mn (II) 配合物的 FTIR 见图 8。当 TCAS 与金属形成配合物后导致酚羟基基数目减小, 酚羟基的信号峰变弱, 峰宽变窄, 表明酚羟基中氧原子与金属离子形成配合键。特别是金属离子还与桥连的硫原子配位^[24], 因此在红外谱图上可发现, 未与金属配位的 TCAS 的 C-S 键的波数为 624 cm^{-1} , 与金属配位后分别蓝移至 621 cm^{-1} 和 619 cm^{-1} 且强度降低, 这是硫原子的孤对电子进入金属离子的空轨道后使 C-S 的电子云密度降低, 导致化学键的力常数改变, 从而使 C-S 键的伸缩振动频率降低, 且强度变弱。

2.3.2 紫外-可见吸收光谱 (UV-Vis) TCAS 配

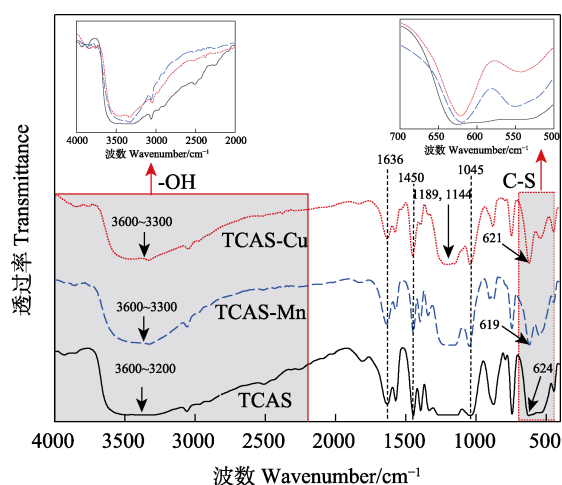


图 8 TCAS 金属配合物的 FTIR 光谱

Fig. 8 FTIR spectra of TCAS-metal complexes

体及其与金属 Cu (II) 和 Mn (II) 的配合物的 UV-Vis 如图 9 所示, TCAS 和金属配体的吸收光谱在测试范围内相似, 同配体自身相比, Cu、Mn 属配合物的吸收峰发生红移。TCAS: $\lambda_{\text{max}}=300 \text{ nm}$, TCAS-Mn 配合物: $\lambda_{\text{max}}=302 \text{ nm}$, TCAS-Cu 配合物: $\lambda_{\text{max}}=307 \text{ nm}$ 。这是由于 TCAS 配体与金属配位构型发生改变导致苯基吸收峰红移。

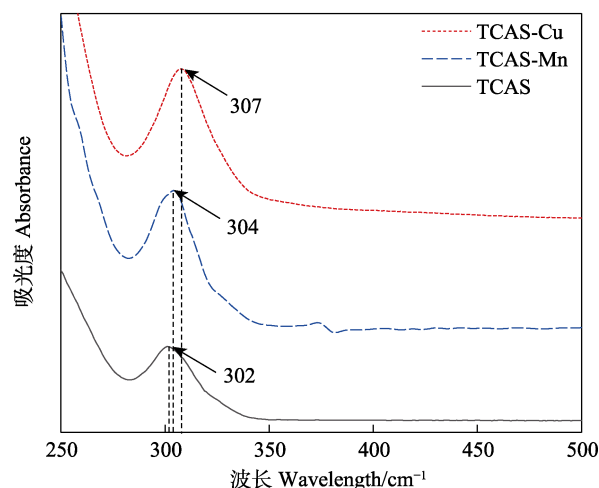


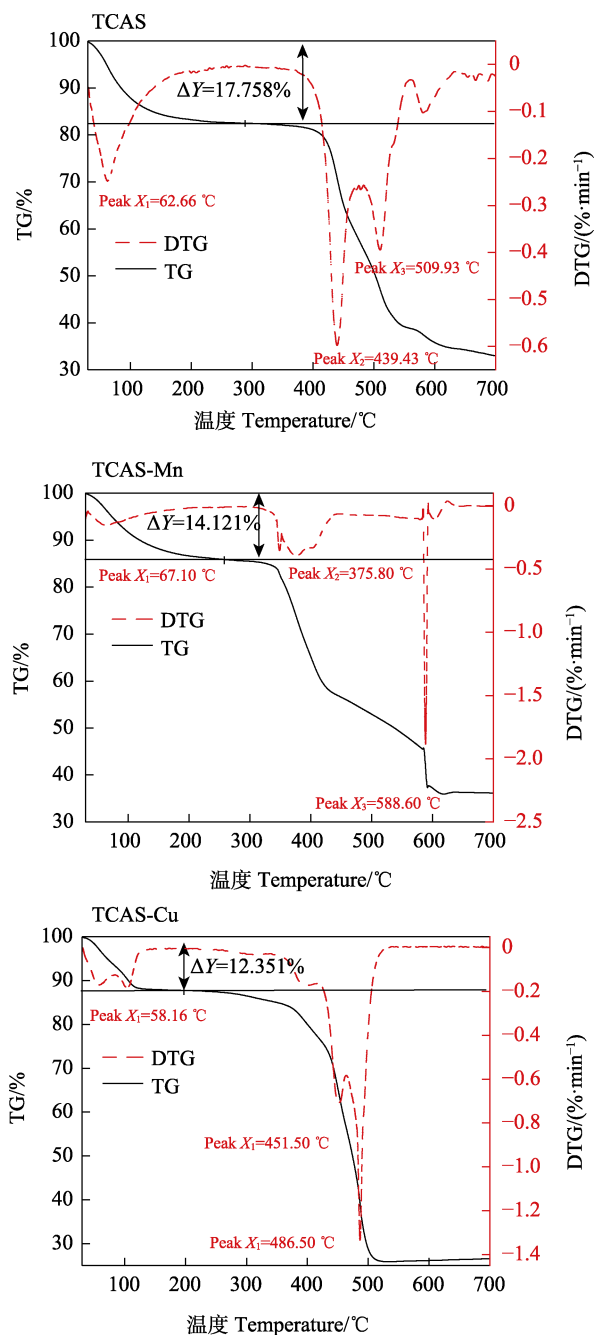
图 9 TCAS 金属配合物的紫外可见光光谱

Fig. 9 UV-Vis spectra of TCAS-metal complexes

2.3.3 热重分析 (TGA) 各测试样品的热重分析见图 10, 可以得到以下结论: (1) 在 TCAS、TCAS-Mn 和 TCAS-Cu 的 TGA 曲线中可发现分别在 62.66°C 、 67.10°C 和 58.16°C 出现峰, 这是由于在 TCAS 合成及储存过程中空腔会包含如乙醇等小分子^[27]。(2) 在 TCAS、TCAS-Cu 和 TCAS-Mn 的 TGA 曲线中可以发现从物质开始升温到平台区时的差值 ΔY 分别为 17.758%、12.351% 和 14.121% (ΔY 定义为开始测试到曲线出现平台期所损失物质占总物质的百分比), 这表明在磺化硫代杯芳烃金属配合物的空腔中, 除了有水分子的存在, 也与过渡金属铜 (II) 或锰 (II) 通过配位键形成配合物, 从而导致可与乙醇等小分子结合的空腔变少。

2.4 Mn/Cu-TCAS-NR 红外样品的表征

天然橡胶样品热氧老化后, FTIR 光谱见图 11。从图中可得到如下信息: (1) 试样老化后, 在 $3600\sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ 间新出现一宽的强吸收带, 此处是 O-H 对称伸缩振动区, 这表明天然橡胶经热氧老化后在分子链上出现羟基或羧基基团, 或生成含这些基团的化合物。(2) 在 $3000\sim 2800 \text{ cm}^{-1}$

图 10 各热重分析曲线 ΔY 的值Fig. 10 Value of each thermogravimetric curve ΔY

区间, 老化前后的吸收谱带差异不明显, 基本保持了聚异戊二烯的结构特征。(3) 在谱图的 $1800\sim 1600\text{ cm}^{-1}$, 有明显的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动区。特别是 1680 cm^{-1} 的 $\text{C}=\text{C}$ 吸收特征频率, 它表征不饱和度, 老化后试样在此点吸收增强, 这是分子链断裂的结果。(4) 在 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动区 ($1300\sim 1000\text{ cm}^{-1}$), 试样老化后出现有明显的吸收带, 这是由老化中出现的醛、酮、酯和酸基等产物结构中的 $\text{C}=\text{O}$ 振动迭加而成。可得到结论:

(1) 与其他组老化样品相比较, 铜/锰离子催化天然橡胶组的红外光谱中的信号最强, 这意味着过渡金属铜(II)或锰(II)在天然橡胶热氧老化过程中起着催化作用, 验证了过渡金属离子催化天然橡胶老化过程中过氧化氢分解的理论。(2) Cu-TCAS-NR 和 Mn-TCAS-NR 组的信号分别低于 Cu-NR 和 Mn-NR, 这表明添加 TCAS 后, 能对铜(II)或锰(II)催化天然橡胶的热氧老化的反应起抑制作用。

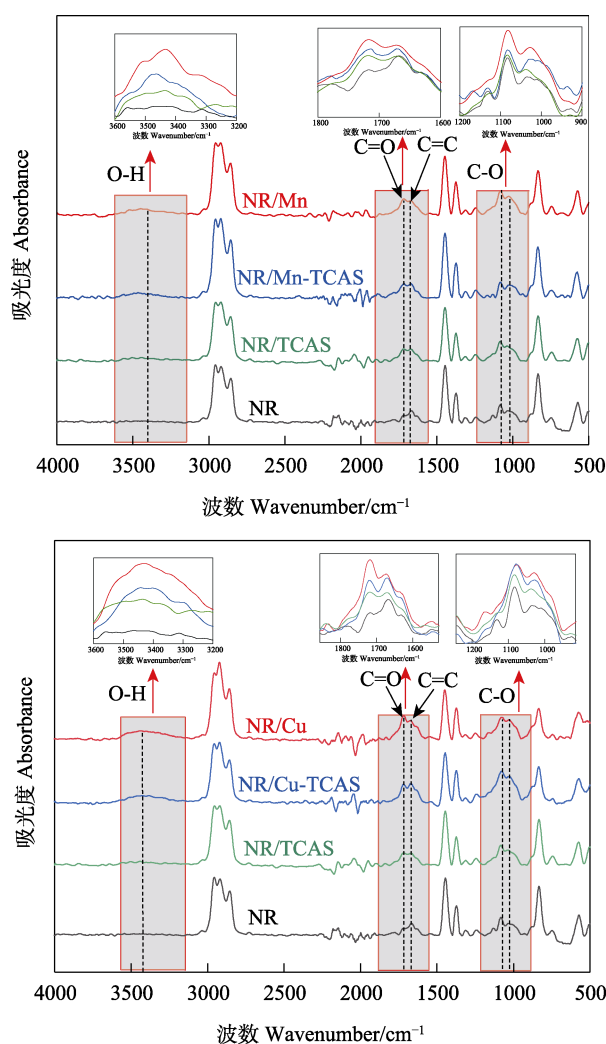


图 11 老化样品的 FTIR 光谱

Fig. 11 FTIR spectra of aged samples

2.5 Mn/Cu-TCAS-NR DSC 样品的表征

图 12 为各试样 DSC 曲线谱图, 由图 12 可知, 加入金属离子的 Cu-NR 和 Mn-NR 试样, 相较于 NR 试样, 热氧老化温度降低, 这是由于金属离子催化 NR 老化导致。在 Cu-NR 和 Mn-NR 试样中均加入 TCAS 后, 发现氧化诱导温度分别提高约

18.87 °C 和 29.90 °C。

2.6 Mn/Cu-TCAS-NR 热重样品的表征

Mn/Cu-TCAS-NR 5 组测试样品的 TGA 分析曲线见图 13, 从图中可以得到如下信息: NR、Mn-TCAS-NR 和 Mn-NR 测试样品的热分解温度分别为 358.04 °C、355.82 °C 和 340.79 °C; NR、Cu-TCAS-NR、Cu-NR 3 组测试样品的热分解温度分别为 358.04 °C、355.89 °C 和 344.07 °C。以上数据与红外光谱 (FTIR) 和差式扫描量热法 (DSC) 所得结论一致: (1) 过渡金属铜 (II) 或锰 (II) 会在天然橡胶热氧老化过程中起正催化作用而导致热分解温度降低, 符合过渡金属离子催化天然橡胶老化过程中产生的过氧化氢分解的理论。(2) 添加 TCAS 后天然橡胶的热分解温度分别提高

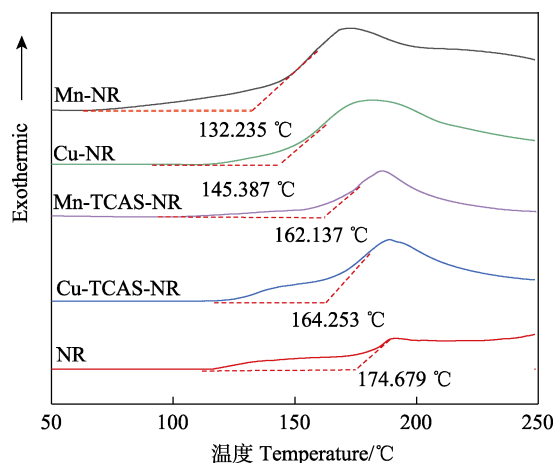


图 12 Mn/Cu-TCAS-NR 试样的氧化诱导温度
Fig. 12 Oxidation-induced temperature of manganese/copper-TCAS natural rubber blendings

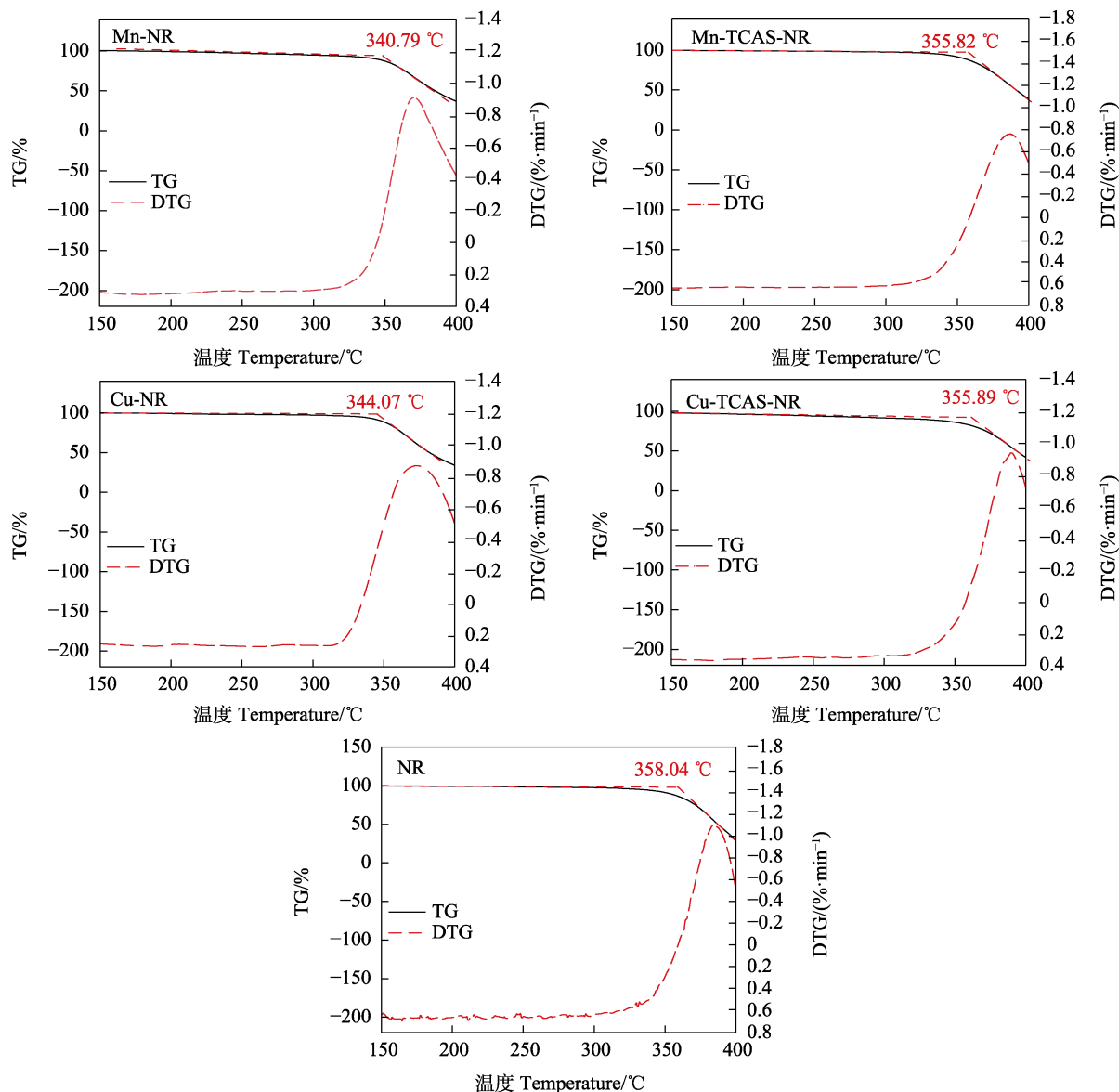


图 13 Mn/Cu-TCAS-NR 的 TGA 分析

Fig. 13 TGA curves of the Mn/Cu-TCAS-NR blendings

11.82 °C 和 15.03 °C, 这表明 TCAS 能对铜 (II) 或锰 (II) 催化天然橡胶的热氧老化反应起抑制作用, 即 TCAS 可以作为一种抗热氧老化剂应用于过渡金属 Cu (II) 或 Mn (II) 催化天然橡胶热氧老化。

3 讨论

鉴于天然橡胶生产和使用过程中必然会接触导致物理或化学老化的因素, 特别是热和氧协同作用的热氧老化问题, 在了解了受阻酚类抗老化剂的作用机理以及过渡金属催化烯烃老化中间产物过氧化氢物分解的机理, 合成了对 TCA 及其磺化物, 在 TCAS 结构上不仅有类似受阻酚类抗老化剂的酚羟基外, 通过对该物质及其金属配合物的 FTIR、UV-Vis 和 DTG 测试可以发现形成金属配合物后, FTIR 中酚羟基信号减弱, C-S 键蓝移; UV-Vis 中吸收峰发生红移; DTG 中 TCAS、Mn-TCAS 和 TCAS-Cu 的 ΔY 值分别为 17.758%、14.121% 和 12.351%。此外, 本研究探究 TCAS 在过渡金属铜 (II) 或锰 (II) 催化天然橡胶热氧老化过程中的抑制效果, 发现 TCAS 能抑制过渡金属离子铜 (II) 或锰 (II) 在天然橡胶热氧老化过程中的催化作用, 具体来说, 研究发现与未添加 TCAS 组样品相比, 添加组样品的 FTIR 谱图中 O-H、C=O 和 C=C 的信号均有减弱, DSC 曲线上的氧化诱导温度分别提升约 18.87 °C 和 29.90 °C, TGA 中的外延起始热分解温度分别提升 11.82 °C 和 15.03 °C。证明了 TCAS 在过渡金属离子铜 (II) 或锰 (II) 在催化天然橡胶热氧老化过程中可作为一种有效的抗热氧老化剂。

综上所述, 本研究评估了 TCAS 与铜 (II) 或锰 (II) 离子结合的稳定性及其在天然橡胶中作为抗氧化剂的功效, 为抑制过渡金属离子催化天然橡胶热氧老化防护方面提供新的思路。

参考文献

- [1] CRIEGEE R, PILZ H, FLYGARE H. Zur Kenntnis der Olefinperoxyde[J]. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft (A and B Series), 1939, 72(9): 1799-804.
- [2] BOLLAND J L, HUGHES H. The primary thermal oxidation product of squalene[J]. Journal of the Chemical Society (Resumed), 1949, 26: 492-497.
- [3] CHAIKUMPOLLERT O, SAE-HENG K, WAKISAKA O, MASE A, YAMAMOTO Y, KAWAHARA S. Low temperature degradation and characterization of natural rubber[J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(11): 1989-95.
- [4] ROBERTSON A, WATERS W A. Some features of the autoxidation of tetralin[J]. Transactions of the Faraday Society, 1946, 42: 201-210.
- [5] ALBERT H E, SMITH G E P, GOTTSCHALK G W. Effect of iron on aging of GR-S[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1948, 40(3): 482-487.
- [6] VILLAIN H. The action of copper and its derivatives on the aging of rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1950, 23(2): 352-361.
- [7] KUZMINSKII A S, ZAITSEV V D, LEZHNEV N N. Suppression of the activity of metal ions in the oxidation of rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1963, 36(2): 541-546.
- [8] LEE L H, STACY C L, ENGEL R G. Mechanisms of oxidative degradation. I. Oxidation of synthetic rubbers catalyzed by metallic ions[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1966, 10(11): 1699-1715.
- [9] GOH S H, LEE S Y, SEAH C L. Thermoanalytical studies of rubber oxidation: stabilization of natural rubber by two hexadentate macrocyclic ligands[J]. Thermochemica Acta, 1988, 126: 149-154.
- [10] CHEN M, AO N J, LIAO Y Y, CHEN Y. Thermooxidative degradation of natural rubber/clay composite[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 100(5): 3809-3815.
- [11] GOH S H, LIM Y B. Thermoanalytical study on the inhibition of metallic ion catalyzed oxidation of natural rubber with 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane[J]. Thermochemica Acta, 1979, 32(1): 81-85.
- [12] GOH S H, NG A S, KOK P S. Thermoanalytical study of the Inhibition of the oxidation of natural rubber with an aromatic macrocyclic ligand 5,14-dihydrodibenzo (B, I) (1,4,8,11) tetraazacyclotetradecine[J]. The Rubber Research Institute of Malaysia, 1982, 30(1): 45-49.
- [13] GUTSCHE C D, MUTHUKRISHNAN R. Calixarenes. 1. analysis of the product mixtures produced by the base-catalyzed condensation of formaldehyde with para-substituted phenols[J]. The Journal of Organic Chemistry, 1978, 43(25): 4905-4906.
- [14] BOHMER V. Calixarenes, macrocycles with (almost) unlimited possibilities[J]. Angewandte Chemie International Edition in English, 1995, 34(7): 713-745.
- [15] GU A, WHEATE N J. Macrocycles as drug-enhancing excipients in pharmaceutical formulations 7[J]. Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 2021, 100(1): 55-69.
- [16] SCHUHLE D T, PETERS J A, SCHATZ J. Metal binding calixarenes with potential biomimetic and biomedical applications[J]. Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 2021, 100(1): 55-69.

- cations 7[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2011, 255(23): 2727-2745.
- [17] DIAMOND D, MCKERVEY M A. Calixarene-based sensing agents[J]. *Chemical Society Reviews*, 1996, 25(1): 15-24.
- [18] WIESER C, DIELEMAN C B, MATT D. Calixarene and resorcinarene ligands in transition metal chemistry[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 1997, 165: 93-161.
- [19] YAFTIAN M R, TAHERI R, MATT D. Lower-RIM polyphosphorylated calix[4]arenes. Their use as extracting agents for thorium (IV) and europium (III) ions[J]. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 2003, 178(6): 1225-1230.
- [20] KIM J S, QUANG D T. Calixarene-derived fluorescent probes [J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(9): 3780-3799.
- [21] SIBEL E, AYCA DEMIREL O, MUSTAFA Y, KILIÇ E. New silver ion-selective PVC membrane and coated-graphite electrodes based on a novel calix[4]arene derivative[J]. *Reviews in Analytical Chemistry*, 2009, 28(1): 27-50.
- [22] KUMAGAI H, HASEGAWA M, MIYANARI S, SUGAWA Y. Facile synthesis of p-tert-butylthiacalix[4]arene by the reaction of p-tert-butylphenol with elemental sulfur in the presence of a base[J]. *Tetrahedron Letters*, 1997, 38(22): 3971-3972.
- [23] WANG M X. Nitrogen and oxygen bridged calixaromatics: synthesis, structure, functionalization, and molecular recognition[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2012, 45(2): 182-195.
- [24] IKI N, MIYANO S. Can thiacalixarene surpass calixarene?[J]. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 2001, 41: 99-105.
- [25] IKI N, MOROHASHI N, NARUMI F, MIYANO S. High complexation ability of thiacalixarene with transition metal ions. The effects of replacing methylene bridges of tetra(p-t-butyl)calix(4)arenetetrol by epithio groups[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1998, 71: 1597-1603.
- [26] LIN R G, LONG L S, HUANG R B, ZHENG L S. pH-controlled the formation of 4-sulfocalix[4]arene-based 1D and 2D coordination polymers[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2007, 10(11): 1257-1261.
- [27] SAFINA G D, ZIGANSHIN M A, STOIKOV I I, ANTIPIN I, GORBACHUK V V. Configuration effect of the tert-butylthiacalix[4]arene tetracarboxy derivative on its receptor properties toward vaporous organic compounds[J]. *Russian Chemical Bulletin*, 2009, 58(1): 71-99.