

http://pmse.scu.edu.cn

高分子量含硫二级抗氧剂的合成及在三元乙丙橡胶中的抗氧化行为

刘庆坤, 丛川波, 孟晓宇, 周琼

(中国石油大学(北京)新能源与材料学院, 北京 102249)

摘要:通过热引发的2-巯基苯并咪唑(MB)与八乙烯基笼形倍半硅氧烷(OVPOSS)的硫醇-烯点击反应,合成了一种新型高分子量含硫二级抗氧剂OVPOSS@MB。通过傅里叶变换红外光谱和X射线光电子能谱证实了OVPOSS@MB的化学结构,并研究了OVPOSS@MB对三元乙丙橡胶(EPDM)的硫化特性、拉伸性能及抗氧化性能的影响。结果表明,OVPOSS@MB减缓了橡胶的硫化速度,降低了橡胶的交联程度,使得OVPOSS@MB/EPDM复合材料表现出较低的橡胶模量和较高的断裂伸长率。另外,与低分子量抗氧剂MB相比,高分子量抗氧剂OVPOSS@MB具有更高的抗迁移性能,加上OVPOSS晶格具有清除自由基的功能,使得OVPOSS@MB比MB具有更加优异的抗氧化性能。

关键词:高分子量含硫二级抗氧剂;硫醇-烯点击反应;抗迁移性;抗氧化性

中图分类号: **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2023)02-000

热氧老化是最常见的老化类型之一,会严重恶化橡胶的物理或化学性能,进而缩短橡胶的使用寿命^[1-4]。添加抗氧剂是防止橡胶热氧老化的有效措施,然而普通抗氧剂的相对分子质量较低,其在高温时不可避免地会发生迁移和挥发,从而降低抗氧剂的抗氧化效率,甚至造成环境污染^[5-6]。为了克服低分子量抗氧剂的缺点,增大抗氧剂的相对分子质量是一种有效的手段^[7-8],因此,许多高分子量的商业化抗氧剂被研发出来,如抗氧剂Irganox[®]1010和CHINOX S4P。

硫醇-烯点击反应具有反应条件温和、选择性高、反应速度快^[9]等特征,并且该反应已广泛用于新型抗氧剂的合成^[10-12]。本文选择含有乙烯基结构的OVPOSS和含有硫醇结构的抗氧剂MB作为反应物,通过热引发的硫醇-烯点击反应,合成了一种新型高分子量含硫二级抗氧剂OVPOSS@MB。通过傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和X射线光电子能谱(XPS)确定了OVPOSS@MB的化学结构,并研究了

该抗氧剂对EPDM的硫化特性及力学性能的影响,最后对其抗氧化性能进行了测试。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

OVPOSS(95%)、偶氮二异丁腈(AIBN, 99.9%)、抗氧剂MB(98%)和正庚烷(99%):购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;EPDM 4045:乙烯基质量分数为49%~55%,ENB质量分数为6.8%~8.7%,购自吉林化学工业股份有限公司;过氧化二异丙苯(DCP, 80%):购自上海麦克林生化科技有限公司;四氢呋喃(99%)、甲苯(99%)和甲醇(99%):购自北京化工厂。

1.2 OVPOSS@MB的合成

OVPOSS@MB是通过热引发的硫醇-烯点击反应进行合成的,合成路线如图1所示。将MB(3.8 g, 0.025 mol, 8当量),OVPOSS(2.0 g, 3.16 mmol, 1当量)和AIBN(0.16 g, 0.97 mmol, 0.30当量)溶于

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0027

收稿日期:2022-05-22

基金项目:国家重点研发计划(2022YFC2803700);课题2(2022YFC2803702)

通讯联系人:丛川波,主要从事油田用高性能高分子材料研究,E-mail:occb@163.com;

周琼,主要从事高性能高分子材料结构与性能研究,E-mail:zhouqiong_cn@163.com

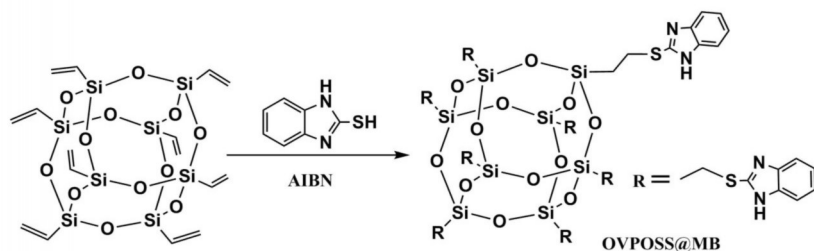


Fig.1 Route for the synthesis of OVPOSS@MB via thiol-ene click reaction

Tab.1 Composition of rubber recipe

Sample	Component/phr		
	EPDM	MB/EPDM	OVPOSS@MB/EPDM
Raw rubber	100	100	100
DCP	1	1	1
MB		1	
OVPOSS@MB			1.5

120 mL 四氢呋喃中,然后将混合液升温至 65 °C,在氮气气氛中反应 24 h。反应结束后产物的溶解性与 MB 和 OVPOSS 存在较大差异,其不溶解于化学试剂中,因此,可以通过过滤获得粗产物,然后分别采用甲苯、甲醇洗涤 2 次,去除未反应的单体,然后在 80 °C 真空烘箱中干燥 24 h,获得提纯后的产物,产率为 30%。

1.3 EPDM 复合材料的制备

根据 Tab.1 的配方在室温于双辊开炼机上制备抗氧剂/EPDM 混炼胶,抗氧剂 MB 和 OVPOSS@MB 中含有相同摩尔数量的 MB,在 165 °C 的高铁 M-3000A 无转子硫化仪上获得硫化曲线,并根据 ($t_{c90} + 2 \text{ min}$) 在平板硫化仪上硫化,得到抗氧剂/EPDM 复合材料,最后将硫化后的样品裁剪成哑铃形试样,用于热氧老化测试。

1.4 测试与表征

1.4.1 化学结构分析:通过 FT-IR 和 XPS 对 OVPOSS@MB 的化学结构进行表征。采用德国 Bruker 公司生产的 VERTEX 70 FT-IR,以透射模式记录 FT-IR 光谱,扫描波数范围为 400~4000 cm^{-1} ,分辨率为 4 cm^{-1} 。采用美国赛默飞世尔生产的 Thermo Scientific ESCALAB 250Xi X 射线光电子能谱仪进行 XPS 分析,高分辨率 S2p 芯能级谱图被分裂成 S2p3/2 和 S2p1/2 的自旋轨道双峰,分裂量级为 1.2 eV,面积比为 2:1^[13]。

1.4.2 EPDM 复合材料的加速热氧老化试验:在 120 °C 的空气循环烘箱 (GT-7017-NL, 高铁检测仪器有限公司) 中进行,并测试了热氧老化前后橡胶的力学性能和交联密度。

1.4.3 力学性能测试:采用北京宏信建仪科技有限公司提供的 WDL-10 微机控制万能试验机进行力学性能测试,拉伸速率为 500 mm/min。

1.4.4 交联密度测试:根据 Flory-Rehner 方程,使用平衡溶胀法测量橡胶的交联密度。本工作中溶剂为正庚烷,橡胶-溶剂相互作用参数 $\chi = 0.38 + 0.083 V_r^{[14]}$,式中: V_r 为橡胶相体积分。

1.4.4 抗氧剂的迁移分析:抗氧剂的迁移实验参照文献^[15]进行。在 500 g 压缩载荷下,抗氧剂/EPDM 复合材料与 EPDM 硫化胶保持紧密接触,并在 120 °C 的空气循环烘箱中放置 6 d。由于除抗氧剂外,加入 EPDM 的添加剂不含氮元素,因此可通过 XPS 测试 EPDM 硫化胶接触面的氮元素含量,以评估抗氧剂在热氧环境中的迁移。

2 结果与讨论

2.1 OVPOSS@MB 的化学结构

Fig.2 为 MB, OVPOSS 和 OVPOSS@MB 的 FT-IR 谱图及局部放大图。MB 的 -SH 出现在 2568 cm^{-1} , OVPOSS 中的 C=C 出现在 1604 cm^{-1} 处,当 OVPOSS

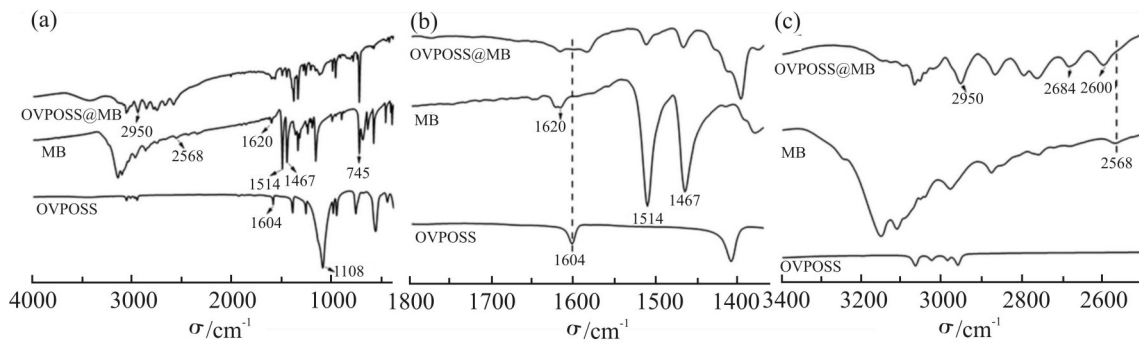


Fig.2 (a) FT-IR spectra of MB, OVPOSS and OVPOSS@MB and the magnified spectra in the region of (b)1370~1800 cm^{-1} and (c) 2500~3400 cm^{-1}

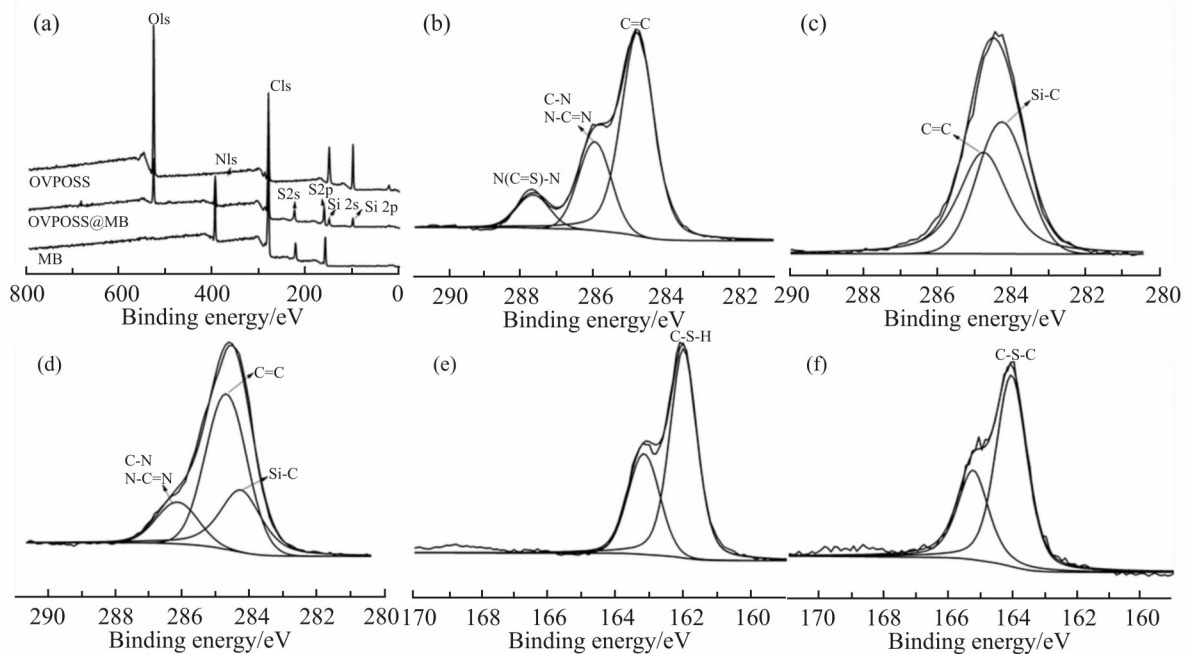


Fig.3 (a) Survey XPS spectra of MB, OVPOSS and OVPOSS@MB; C1s XPS spectra of (b) MB, (c) OVPOSS and (d) OVPOSS@MB; S2p XPS spectra of (e) MB and (f) OVPOSS@MB

与MB反应后, OVPOSS@MB中并未出现—SH和C=C的吸收峰,而在 2950 cm^{-1} 处出现了明显的—CH₂的不对称伸缩振动吸收峰,并且 2600 cm^{-1} 和 2684 cm^{-1} 处出现了硫醚结构的特征峰,此外,MB的C=N伸缩振动吸收峰出现在 1620 cm^{-1} 处,C—N伸缩振动吸收峰出现在 1467 cm^{-1} 处,苯环的骨架振动吸收峰出现在 1514 cm^{-1} 处,邻位二取代苯的C—H面外弯曲振动吸收峰出现在 745 cm^{-1} 处^[6];另外,OVPOSS的Si—O伸缩振动吸收峰出现在 1108 cm^{-1} 附近,表明MB与OVPOSS发生了化学反应。

Fig.3为MB, OVPOSS和OVPOSS@MB的XPS

谱图。由Fig.3(a)可得,MB出现了S2p, S2s, C1s和N1s谱峰;OVPOSS出现了Si2p, Si2s, C1s和O1s谱峰;而OVPOSS@MB中出现了Si2p, Si2s, S2p, S2s, C1s, N1s和O1s谱峰,这进一步证实了MB与OVPOSS发生了化学反应。Fig.3(b~d)分别为MB, OVPOSS和OVPOSS@MB的C1s XPS谱图,MB的C1s XPS谱图可拟合为3个峰,分别为 284.8 eV 处苯环的C=C, 286.0 eV 处C—N和N—C=N及 287.7 eV 处的N—(C=S)—N,其中N—(C=S)—N为MB的2种互变异构形式之一^[7];OVPOSS的C1s XPS谱图可拟合为2个峰,分别为

284.3 eV 处的 Si—C 和 284.8 eV 处的 C=C, 其中, Si—C 和 C=C 的面积比为 1:1; OVPOSS@MB 的 C1s XPS 谱图可拟合为 3 个峰, 284.3 eV 和 284.8 eV 分别对应 Si—C 和 C=C, 但 C=C 和 Si—C 的面积比增大, 这源于 MB 的苯环增加了 OVPOSS@MB 的 C=C 的面积, 此外, MB 的 C—N 和 N—C=N 出现在 286.2 eV 处, 而 N—(C=S)—N 并未出现, 原因是硫酮形式的 MB 并未参与反应, 在提纯后被除去。Fig.3 (e) 为 MB 的 S2p XPS 谱图, MB 的 C—S—H 出现在 162.0 eV, 而与 OVPOSS 反应后, 在 OVPOSS@MB 的 S2p XPS 谱图中出现了 C—S—C 结构, 其位于 164.0 eV 处, 这证明了硫醇-烯点击反应的发生。

由于 OVPOSS@MB 的不溶性, 因此不能通过质谱法检测相对分子质量来确定其组成结构, 为确定 OVPOSS@MB 的组成结构, 对 XPS 检测到的元素含量进行分析。Tab.2 为 MB, OVPOSS 和 OVPOSS@MB 中原子含量的理论值和实验值, MB

和 OVPOSS 中原子含量的理论值和实验值较为接近, 说明 XPS 对样品元素含量的检测具有较高的敏感性。根据 OVPOSS@MB 中原子含量的实验值进行反推, 发现当 OVPOSS:MB=1:8 时, 理论值与实验值较为接近, 因此可以推测 OVPOSS@MB 的组成结构为“OVPOSS:MB=1:8”, 其理论分子量为 1834.6。

2.2 EPDM 复合材料的硫化特性和力学性能

EPDM 复合材料的硫化曲线如 Fig.4 (a) 所示。Tab.3 为复合材料的硫化参数, 硫化参数中最大转矩 (M_H) 和最小转矩 (M_L) 的差值 ($M_H - M_L$) 与橡胶的交联程度有关, ($M_H - M_L$) 越大, 橡胶的交联程度越高; 由于抗氧剂对过氧化物硫化体系中产生的烷氧自由基的消耗, 使得橡胶的硫化速度减缓, 交联程度下降^[18], 因此, 抗氧剂/EPDM 复合材料的最大硫化速率 (CR_{max}) 和 ($M_H - M_L$) 均小于 EPDM 硫化胶, 此外, 交联密度数值也证实了这一点。而对于 OVPOSS@MB/EPDM 复合材料来说, 其 CR_{max} 和

Tab.2 Theoretical and experimental values of atomic content of MB, OVPOSS and OVPOSS@MB detected by XPS

	Atomic fraction/%				
	C	N	S	O	Si
MB ^T	70	20	10	0	0
MB ^E	71.54	18.55	9.91	0	0
OVPOSS ^T	44.44	0	0	33.33	22.22
OVPOSS ^E	44.94	0	0	32.13	22.91
OVPOSS:MB=1:8 ^T	62.10	13.8	7.00	10.3	6.89
OVPOSS@MB ^E	63.70	11.9	7.80	10.3	6.30

^Trepresenting for theoretical value ; ^Erepresenting for experimental value

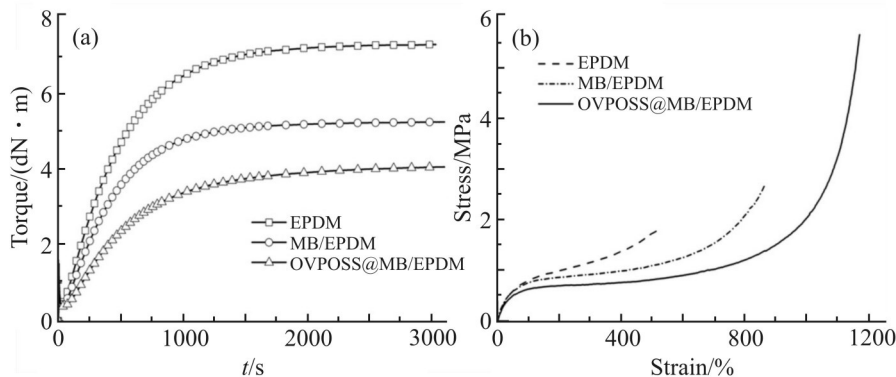


Fig.4 (a) Curing and (b) stress-strain curves of EPDM composite

Tab.3 Vulcanization parameters and crosslinking densities of EPDM composites

	$t_{\epsilon_{10}}$ /(min:s)	$t_{\epsilon_{90}}$ /(min:s)	M_L /(dN·m)	M_H /(dN·m)	CR_{max} /(dN·m·min ⁻¹)	Crosslinking density×10 ⁻⁴ /(mol·cm ⁻³)
EPDM	1:48	18:07	0.48	7.11	0.72	1.0±0.018
MB/EPDM	1:50	16:35	0.42	5.12	0.58	0.55±0.037
OVPOSS@MB/EPDM	2:23	23:34	0.37	3.98	0.35	0.36±0.001

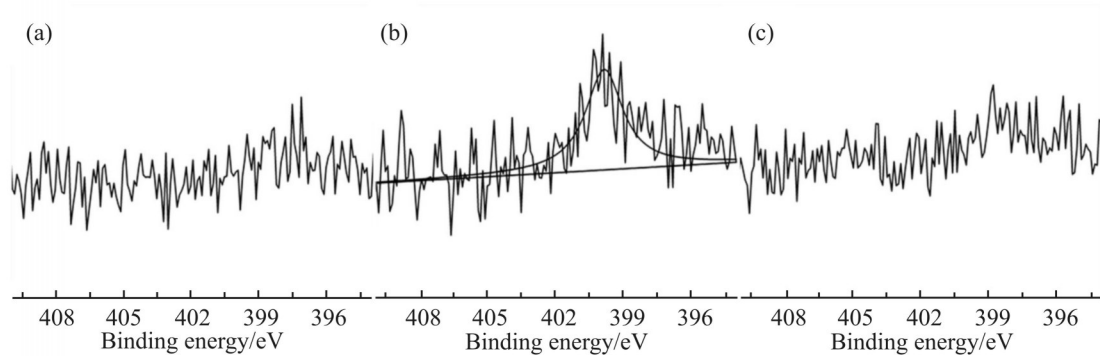


Fig.5 (a) N1s XPS spectra of EPDM vulcanizate and it contact with (b)MB/EPDM composite and (c) OVPOSS@MB/EPDM composite at 120 °C for 6 d

($M_H - M_L$)均低于MB/EPDM复合材料,且其交联密度数值也小于MB/EPDM复合材料,说明OVPOSS@MB比MB更能抑制橡胶的硫化,由于MB和OVPOSS@MB中含有相同数量的抗氧化基团,且OVPOSS@MB中不存在能够捕获烷氧自由基的C=C双键,因此,该现象与OVPOSS的构型有关。OVPOSS的晶格容量允许烷氧自由基渗入其自由体积内,这些自由基可以在自由体积内被清除,从而限制了硫化反应的进行^[19,20]。

Fig.4(b)为EPDM复合材料的拉伸曲线。由于抗氧化剂对橡胶硫化的不利影响,低交联密度的抗氧化剂/EPDM复合材料表现出较低的模量,这可由300%定伸强度反映出来,EPDM硫化胶、MB/EPDM复合材料和OVPOSS@MB/EPDM复合材料的300%定伸强度分别为1.11 MPa, 0.91 MPa和0.74 MPa。另外,由于交联密度的降低,抗氧化剂/EPDM复合材料的断裂伸长率和拉伸强度均提高,原因在于过高的交联密度会限制链段的流动性和交联网络的取向,导致橡胶的力学性能较差,而适当降低交联密度可以同时提高橡胶的拉伸强度和断裂伸长率^[21]。

2.3 EPDM复合材料的抗迁移和抗氧化性能

橡胶配方中除抗氧化剂外不含氮元素,因此通过XPS测试与抗氧化剂/EPDM复合材料紧密接触的

EPDM硫化胶的氮元素含量,可以评估抗氧化剂在热氧环境中的迁移,结果如图5所示。EPDM硫化胶中不含氮元素,而与MB/EPDM复合材料接触的EPDM硫化胶中检测到了氮元素,氮含量为1.0%;与之不同的是,与OVPOSS@MB/EPDM复合材料接触的EPDM硫化胶中仍未检测出氮元素,因此,高分子量抗氧化剂OVPOSS@MB很难在EPDM基质中迁移,这有助于提高EPDM的抗氧化效率。

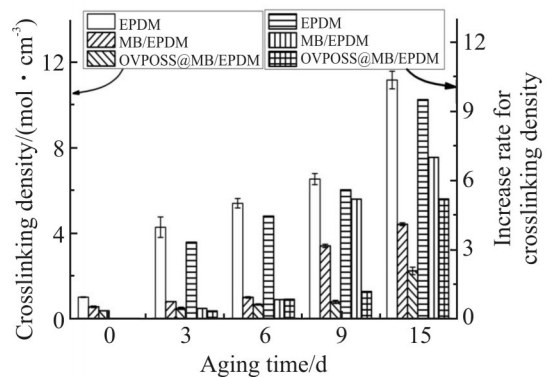


Fig.6 Changes of crosslinking density of EPDM composites before and after aging

EPDM在热氧老化过程中分子链的断链反应与交联反应共存,而交联反应占据主导作用^[22,23]。Fig.6为EPDM复合材料老化前后交联密度的变化,

老化后的EPDM硫化胶存在快速交联反应,其交联密度随老化时间的延长持续增大。快速交联导致橡胶的力学性能损失严重,尤其表现在断裂伸长率的变化,如Fig.7所示,热氧老化后EPDM硫化胶的断裂伸长率持续下降,橡胶弹性丧失。

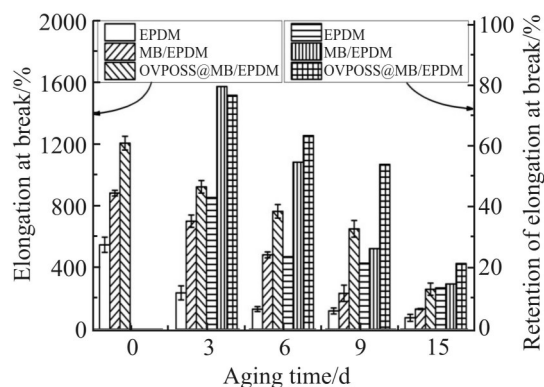


Fig.7 Changes of elongation at break of EPDM composites before and after aging

抗氧剂的加入提高了橡胶的热氧稳定性,相比于EPDM硫化胶,抗氧剂/EPDM复合材料的交联密度增加速率减缓,断裂伸长率保持率提高。对于OVPOSS@MB/EPDM复合材料而言,一方面,由于OVPOSS晶格清除自由基效应,使得橡胶的氧化速率减缓,热氧稳定性提高^[9];另一方面,与低分子量抗氧剂MB相比,大分子量抗氧剂OVPOSS@MB具有更好的抗迁移、抗挥发性能,这使得在长期的热氧老化中OVPOSS@MB比MB具有更加持久的抗氧化功效,因此,热氧老化后OVPOSS@MB/EPDM复合材料的断裂伸长率保持率高于MB/EPDM复合材料。

3 结论

通过热引发的硫醇-烯点击反应成功合成了一种新型高分子量含硫二级抗氧剂OVPOSS@MB,并研究了该抗氧剂对EPDM的硫化特性和抗氧化性能的影响。由于抗氧剂MB对过氧化物硫化体系中产生的烷氧自由基的消耗,使得橡胶的硫化速度减缓,交联程度下降,而OVPOSS晶格所具的清除自由基作用,使得OVPOSS@MB/EPDM复合材料的交联程度进一步降低,因此橡胶表现出了较低的模量和较高的断裂伸长率。与低分子量抗氧剂MB相比,高分子量抗氧剂OVPOSS@MB具有更高的抗迁移、抗挥发性能,加上OVPOSS对热氧循环中产生的烷氧自由基的清除,使得OVPOSS@MB比MB具有更加持久的抗氧化功效。因此,OVPOSS@MB可

作为一种有前景的抗氧剂来制备高性能橡胶材料,此外,本研究为高分子量二级抗氧剂的研发提供了新的思路。

参考文献:

- [1] 梁梨花,钟建永,丁玲,等. 顺丁橡胶的热氧老化及其机理[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(2): 107-111.
Liang L H, Zhong J Y, Ding L, *et al.* Mechanism of thermal oxidative aging of butadiene rubber[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2019, 35(2): 107-111.
- [2] 谢艳玲,宋攀,徐彬彬,等. 不饱和橡胶的热氧老化研究进展[J]. 合成橡胶工业, 2019, 42(1): 71-78.
Xie Y L, Song P, Xu B B, *et al.* Research progress in thermo-oxidative aging of unsaturated rubber[J]. *China Synthetic Rubber Industry*, 2019, 42(1): 71-78.
- [3] Liu Q K, Li J, Cong C C, *et al.* Thermal and thermo-oxidative degradation of tetrafluoroethylene - propylene elastomer above 300 ° C [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, 177: 109180.
- [4] Liu Q K, Li J, Jiang Y C, *et al.* Effect of crosslinked structure on the chemical degradation of EPDM rubber in an acidic environment [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2021, 185: 109475.
- [5] Delaunay-Bertoncini N, Van der Wielen F W M, De Voogt P, *et al.* Analysis of low- molar- mass materials in commercial rubber samples by Soxhlet and headspace extractions followed by GC - MS analysis [J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2004, 35: 1059-1073.
- [6] Ignatz-Hoover F, To B H, Datta R, *et al.* Chemical additives migration in rubber [J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 2003, 76: 747-768.
- [7] Luo K Q, Ye X, Zhang H, *et al.* Vulcanization and antioxidation effects of accelerator modified antioxidant in styrene- butadiene rubber: experimental and computational studies [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, 177: 109181.
- [8] Wu W J, Zeng X R, Li H Q, *et al.* Synthesis and antioxidative properties in natural rubber of novel macromolecular hindered phenol antioxidants containing thioether and urethane groups [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 111: 232-238.
- [9] Nair D P, Podgorski M, Chatani S, *et al.* The thiol- Michael addition click reaction: a powerful and widely used tool in materials chemistry [J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26: 724-744.
- [10] Wang X F, Xing W Y, Tang G, *et al.* Synthesis of a novel sulfur-bearing secondary antioxidant with a high molecular weight and its comparative study on antioxidant behavior in polypropylene with two commercial sulfur- bearing secondary antioxidants having relatively low molecular weight [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, 98: 2391-2398.
- [11] Zhang L, Li H Q, Lai X J, *et al.* Functionalized graphene as an

- effective antioxidant in natural rubber [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2018, 107: 47-54.
- [12] Luo K Q, Zheng W, Zhao X Y, *et al.* Effects of antioxidant functionalized silica on reinforcement and anti-aging for solution-polymerized styrene butadiene rubber: experimental and molecular simulation study [J]. *Materials & Design*, 2018, 154: 312-325.
- [13] Cong C C, Liu Q K, Li J, *et al.* Synergistic crosslink of double bond and nitrile group of nitrile rubber in H₂S environment [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2018, 157: 108-118.
- [14] Mitra S, Ghanbari- Siahkali A, Kingshott P, *et al.* Chemical degradation of crosslinked ethylene-propylene-diene rubber in an acidic environment. part I. effect on accelerated sulphur crosslinks [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91: 69-80.
- [15] Zhong B C, Shi Q F, Jia Z X, *et al.* Preparation of silica-supported 2- mercaptobenzimidazole and its antioxidative behavior in styrene- butadiene rubber[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 110: 260-267.
- [16] Hu D C, Luo Y F, Chen Y J, *et al.* Mesoporous silica as nanocarrier of antioxidant for highly anti- aging elastomer composites [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2019, 169: 108987.
- [17] Ahamed M R, Narren S F, Sadiq A S. Synthesis of 2-mercaptobenzimidazole and some of its derivatives [J]. *Al-Nahrain Journal of Science*, 2013, 16: 77-83.
- [18] Ning N Y, Ma Q, Zhang Y Q, *et al.* Enhanced thermo-oxidative aging resistance of EPDM at high temperature by using synergistic antioxidants [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 102:1-8.
- [19] Zaharescu T. Radiation processing analysis of aged EPDM/vinyl-POSS hybrid systems [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2019, 138: 2367-2374.
- [20] Zaharescu T, Blanco I, Bottino F A. Antioxidant activity assisted by modified particle surface in POSS/EPDM hybrids [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 509:144702.
- [21] Zhao Q L, Li X G, Gao J. Aging of ethylene - propylene - diene monomer (EPDM) in artificial weathering environment [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2007, 92: 1841-1846.
- [22] Zaghoudi M, Kömmling A, Jaunich M, *et al.* Scission, cross-linking, and physical relaxation during thermal degradation of elastomers [J]. *Polymers*, 2019, 11: 1280.
- [23] Zhang X, Li J, Chen Z, *et al.* Study on thermal-oxidative aging properties of ethylene- propylene- diene monomer composites filled with silica and carbon nanotubes [J]. *Polymers*, 2022, 14: 1205.

Synthesis of a Sulfur-bearing Secondary Antioxidant with High Molecular Weight and Its Antioxidation Behavior in EPDM

Qingkun Liu, Chuanbo Cong, Xiaoyu Meng, Qiong Zhou

(College of New Energy and Materials, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China)

ABSTRACT: A novel high- molecular- weight sulfur- bearing secondary antioxidant, OVPOSS@MB, was synthesized by thermal- initiated thiol- ene click reaction of 2- mercaptobenzimidazole (MB) with octavinylsesquioxane (OVPOSS). The chemical structure of OVPOSS@MB was confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy, and the effects of OVPOSS@MB on the vulcanization characteristics, tensile properties, and oxidation resistance of EPDM were investigated. The results show that OVPOSS@MB slows down the vulcanization rate and reduces the degree of cross-linking of rubber, which makes the OVPOSS@MB/EPDM composites exhibit lower rubber modulus and higher elongation at break. In addition, compared with the low- molecular- weight antioxidant MB, the high- molecular- weight antioxidant OVPOSS@MB has higher anti- migration properties, together with the free radical scavenging function of the OVPOSS lattice, making OVPOSS@MB have more excellent antioxidation performance than MB.

Keywords: high- molecular- weight sulfur- bearing secondary antioxidant; thiol- ene click reaction; anti- migration properties; antioxidation performance