

PTOP 系列橡胶增粘树脂的鉴定

高剑琴¹, 虞明珍²

[1. 北京彤程创展科技有限公司, 北京 100176; 2. 彤悦化工(扬中)有限公司, 江苏 扬中 212200]

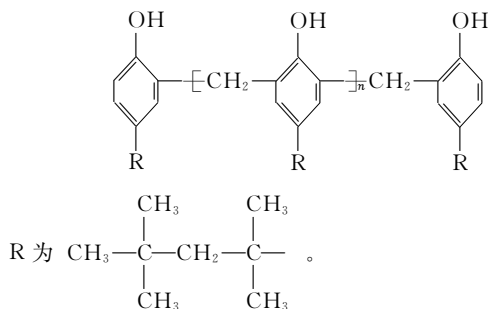
摘要:采用红外光谱和气相色谱-质谱(GC-MS)联用法对不同厂家生产的 PTOp 系列橡胶增粘树脂进行分析和鉴定。通过 GC-MS 法对树脂中低沸点物质的分离和鉴定, 确认 203, SP1068 和 SL1801 树脂均为未改性 PTOp 树脂, T6000 树脂为加入 α -甲基苯乙烯的 PTOp 树脂, KPT-F1360 树脂为 PTBP 和 PTOp 混合型增粘树脂, KPT-S1503 树脂为 PTBP 和 PTOp 树脂与 C₅ 石油树脂的混合型增粘树脂。

关键词:增粘树脂; 酚醛树脂; 红外光谱; 气相色谱-质谱联用

中图分类号: TQ330.38⁺7 **文献标志码:** B **文章编号:** 1000-890X(2012)05-0309-04

增粘树脂是橡胶加工中的重要配合剂。增粘剂的种类很多, 可以分为天然和合成两大类。天然树脂有松香、萜烯树脂等, 合成树脂包括石油树脂和烷基酚醛树脂。在各类增粘剂中, 非热反应型烷基酚醛树脂以其长效、耐湿热、高初始增粘性能成为橡胶行业的首选增粘剂, 其中最重要的是 PTOp 和 PTBP 两大类。

PTOp 系列树脂产品的化学名称是 4-(1, 1, 3, 3-四甲基丁基)苯酚甲醛树脂, 俗称非热反应型对叔辛基苯酚甲醛树脂或 C₈ 增粘树脂, 是以 2, 4, 4-三甲基戊烯、苯酚和甲醛为主体原料, 经烷基化、羟甲基化、缩合多步反应合成^[1]。其特征化学结构如下:



由于其分子结构中的酚羟基能形成氢键, 因而增粘效果明显优于石油树脂; 另外, 烷基上存在叔碳原子, 与橡胶的相容性很好, 除增粘作用外, 还兼有增塑剂、软化剂的作用^[2-3], 因此是一种重

要的橡胶用增粘树脂。

目前国内外 PTOp 系列树脂产品的种类很多, 除常规 PTOp 树脂外, 还有 PTOp 和 PTBP 混合型树脂及改性的 PTOp 树脂。本工作选取不同厂家生产的 PTOp 系列增粘树脂, 通过采用红外光谱(IR)和气相色谱-质谱(GC-MS)联用法对其进行分析和鉴定, 为今后用 GC 法确定 PTOp 系列增粘树脂的种类提供方法依据, 也为产品应用和开发提供新的思路。

1 实验

1.1 样品

203 树脂, 武汉径河化工有限公司产品; SP1068 树脂和 T6000 树脂, 圣莱科特化工(上海)有限公司产品; SL1801 树脂, 华奇(张家港)化工有限公司产品; KPT-F1360 和 KPT-S1503 树脂, 韩国科隆化学有限公司产品。

选取以上 6 种不同厂家生产的 PTOp 系列增粘树脂, 分别配制其丙酮溶液, 进入 GC-MS 系统, 得到物质的气相色谱和质谱。

1.2 试验仪器

Nicolet 6700 傅里叶转换红外光谱系统, 光谱范围: 7 800~350 cm⁻¹; ITQ1100 GC-MS 仪, 其中 ITQ1100 气相色谱配置 TR-5MS 高效石英毛细管柱, NIST 质谱库, 用于质谱图检索, 美国 Thermo Fisher 公司产品。

1.3 试验条件

采用 ITQ1100 GC-MS 仪, 测试条件为: 样品

质量浓度 2 g · L⁻¹;载气氦气流量 1 mL · min⁻¹;分流比 20 : 1;程序升温 50 ℃ 起始,保持 2 min,以 10 ℃ · min⁻¹ 的升温速率升至 300 ℃,保持 10 min;进样口温度 260 ℃;传输线温度 260 ℃;EI 离子源 70 eV;离子源温度 250 ℃;溶剂延迟 3.5 min。

2 结果与讨论

2.1 IR 分析

PTOP 系列增粘树脂的 IR 谱和红外光谱相似度分别如图 1 和表 1 所示。

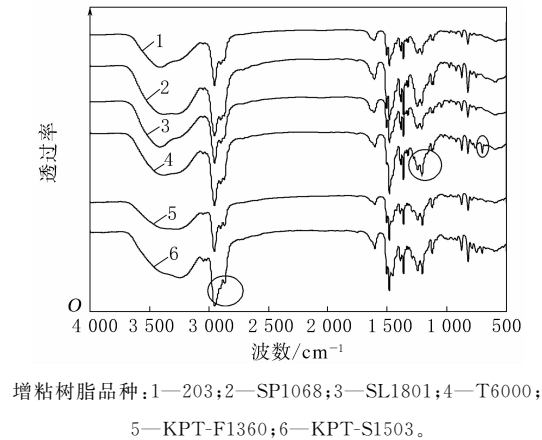


图 1 PTOP 系列增粘树脂的 IR 谱

增粘树脂品种	增粘树脂品种				
	203	SP1068	SL1801	T6000	KPT-F1360
KPT-S1503	77.88	80.08	79.67	78.84	81.28
KPT-F1360	79.09	88.92	89.76	90.20	
T6000	96.16	96.16	97.08		
SL1801	98.86	98.68			
SP1068	98.99				

从表 1 可以看出,虽同为 PTOP 系列增粘树脂,但产品的红外光谱相似度相差较大,说明各产品的组分和结构存在较大差异。但从图 1 可以看出,除 T6000 树脂在 750 与 700 cm⁻¹ 处有两强峰,说明 T6000 树脂中含有单取代芳基基团外,增粘树脂的基本红外吸收峰一致,差异主要集中在 2 800~3 000 和 1 300~1 400 cm⁻¹ 两处。这两个区域分别为碳链中甲基和亚甲基的碳-氢键伸缩振动和弯曲振动的吸收峰区,说明引起产品

红外吸收差异的主要原因是烷基结构的差异。实际上由于树脂生产过程原料和控制的波动性,即使同一产品,这两个区域的吸收峰也会发生变动,因此无法仅以红外吸收峰鉴别产品的生产工艺,仅能从红外光谱相似度的高低判别生产工艺是否相同。有时这一点也很难做到,需结合其他手段予以确认,而 GC 法就是一种比较简便的方法。

2.2 GC-MS 分析

PTOP 系列增粘树脂的 GC-MS 总离子流图如图 2 所示,可见不同产品所含低沸点物质成分不同。各主要特征低沸点组分的归属与游离 PTOP 含量如表 2 所示。

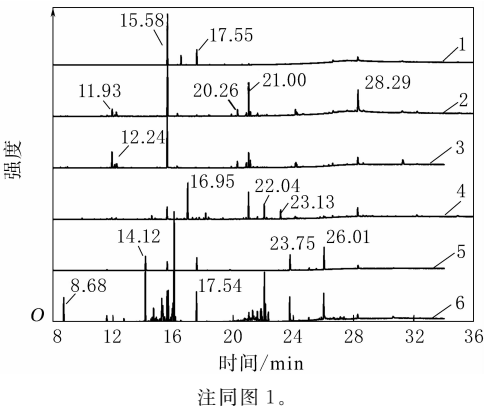


图 2 PTOP 系列增粘树脂的 GC-MS 总离子流图

从图 2 和表 2 可以看出,PTOP 系列增粘树脂的共同特征低沸点组分为游离 PTOP 和 PTOP 与甲醛的二聚体,根据生产工艺不同,又各有特点。

203 树脂仅含甲氧基化的 PTOP,组分简单,容易辨认。SP1068 与 SL1801 树脂低沸点组分基本一致,有 C₈H₁₆ 和 C₁₆H₃₂,这是未反应的 2,4,4-三甲基戊烯的自聚物,且含有其他类型烷基酚(十二烷基酚、十六烷基酚等),这是 2,4,4-三甲基戊烯的自聚物烷化苯酚的产物。SP1068 与 SL1801 树脂仅可依靠 C₁₆H₃₂ 各组分比例的差异来鉴别,这主要是由于二者使用的原料不同所致。203,SP1068 和 SL1801 树脂的低沸点组分中均未见异常组分,因此它们是未改性 PTOP 树脂,游离 PTOP 含量相近。

游离 PTOP 含量是 PTOP 系列增粘树脂的一项重要指标。增粘树脂中游离 PTOP 含量高,

表 2 各主要特征低沸点组分的归属与游离 PTOP 含量

保留时间/min	归属	分子离子峰的 质核比	增粘树脂品种					
			203	SP1068	SL1801	T6000	KPT- F1360	KPT- S1503
8.0~9.0	C ₅ H ₁₀	136	—	—	—	—	—	Y
8.0~10.0	C ₈ H ₁₆	112	—	Y	Y	Y	—	—
11.9~12.7	C ₁₆ H ₃₂	224	—	Y	Y	Y	—	—
11.57	PTBP	150	—	—	—	—	Y	Y
15.59	PTOP	206	Y	Y	Y	Y	Y	Y
16.27	某烷基酚	206	—	Y	Y	—	—	—
16.51	甲氧基化的 PTOP	234	Y	—	—	—	—	—
15.0~16.5	C ₁₅ H ₂₂	202	—	—	—	—	—	Y
16.95		236	—	—	—	Y	—	—
17.55		248	Y	—	—	—	—	—
20.0~23.0	其他烷基酚	318~386	—	Y	Y	Y	—	—
21.0~23.0	C ₂₀ H ₂₈	268	—	—	—	—	—	Y
22.04		324	—	—	—	Y	—	—
23.75		312	—	—	—	—	Y	Y
26.01		368	—	—	—	—	Y	Y
28.27		424	Y	Y	Y	Y	Y	Y
增粘树脂中游离								
PTOP 质量分数			0.038 7	0.033 8	0.036 6	0.006 2	0.011 4	0.007 7

注：“Y”表示增粘树脂中含有该成分，“—”表示增粘树脂中不含该成分。

意味着其聚合程度低,同时将影响到增粘效果,此外在混炼温度下游离酚的升华对操作工人及环境造成一定危害,因此各生产厂采用不同手段以降低游离 PTOP 含量。T6000 树脂谱中有 2,4,4-三甲基戊烯的自聚物,且烷基酚组分较简单,同时该树脂含 α -甲基苯乙烯的二聚体及 α -甲基苯乙烯与 PTOP 的聚合产物,因此可以判断 T6000 树脂是加入 α -甲基苯乙烯的 PTOP 树脂,这也与 IR 分析结果相吻合,游离 PTOP 质量分数为 0.006 2。KPT-F1360 树脂谱峰简单,仅含 PTBP (对叔丁基苯酚甲醛树脂)与 PTOP 以及它们的二聚体,可推知其为 PTBP 和 PTOP 混合型增粘树脂,生产工艺与 203 树脂相似,游离 PTOP 质量分数为 0.011 4。而 KPT-S1503 树脂除具有 KPT-F1360 树脂的特征峰外,还有多簇杂峰,且组分含量较高。经质谱分析,这几簇物质峰的化

学结构以 5 个碳数为单位,呈有规律的递增状态,结合树脂的溶解性及 IR 分析可鉴定其为 C₅ 石油树脂成分。因此, KPT-S1503 树脂是 PTBP 和 PTOP 树脂与 C₅ 石油树脂的混合型增粘树脂,游离 PTOP 质量分数为 0.007 7。

以上对各树脂成分的分析是通过 GC-MS 法得到的,但在没有质谱的条件下,使用气相色谱 FID 检测仪可得到与图 3 一致的色谱,结合本试验的分析数据,可鉴别以上任何一种树脂。同时根据已知各类树脂的特征峰信息,可鉴别未知树脂的基本类型,为橡胶加工企业直接采用 GC 法确定 PTOP 增粘树脂的种类提供了方法依据。本方法的优点是树脂溶液直接进样,无需使用裂解气相色谱裂解^[4],操作简单易行;缺点是仅能判断树脂的基本成分,无法通过 GC 法判断树脂中可能添加的新物质成分。

即使是采用同种生产工艺,由于制备技术、控制水平不同,PTOP系列增粘树脂的化学结构、物理性质和增粘作用也有差异。本工作仅从增粘树脂的低沸点组成判断树脂成分及其所采用的生产工艺,与其物理性质和增粘作用等无关。

3 结论

(1)PTOP系列增粘树脂的基本红外吸收峰十分接近,且随树脂生产过程原料和控制的波动,碳链中甲基和亚甲基的碳-氢键伸缩振动和弯曲振动区域的吸收峰发生变动,无法仅以红外吸收峰鉴别产品的种类和生产工艺。

(2)通过GC-MS法对树脂中低沸点物质的分离和鉴定,确认203,SP1068和SL1801树脂均为未改性PTOP树脂。由于原料和工艺不同,低沸点组分有所差异。T6000树脂为加入 α -甲基苯乙烯的PTOP树脂,KPT-F1360树脂为PTBP和PTOP混合型增粘树脂,KPT-S1503树脂为PTBP

和PTOP树脂与C₆石油树脂的混合型增粘树脂。

(3)本试验提供了不同牌号PTOP系列增粘树脂的组分特征信息和相互差异,为用户筛选PTOP系列增粘树脂和研究橡胶配方提供依据;通过对产品的组分和结构进行分析,为研究橡胶增粘机理、合成机理提供基础,也为烷基酚醛树脂的开发提供借鉴。本工作为轮胎厂采用GC法确定PTOP系列增粘树脂的种类提供了方法依据。

参考文献:

- [1] 蒲启君,齐玉娥,李花婷,等.橡胶增粘剂TKO系列的基本性质及其增粘作用[J].橡胶工业,1994,41(8):461-466.
- [2] 中国化工学会橡胶专业委员会.橡胶助剂手册[M].北京:化学工业出版社,2000:362-371.
- [3] 张巧玲,李永祥.子午线轮胎用增粘树脂和补强树脂现状与发展[J].河南化工,2002(5):7-8.
- [4] 曹京宜,付大海,张峰,等.裂解气相色谱/质谱法研究酚醛树脂结构[J].现代科学仪器,2000(4):54-56.

收稿日期:2011-11-17

益神公司机械式硫化机总装线乔迁新址

中图分类号:F27 文献标志码:D

2012年3月9日,中日合资益阳益神橡胶机械有限公司(以下简称益神公司)在益阳市国家级高新技术开发区举行隆重的庆典仪式,祝贺益神公司机械式硫化机总装线乔迁至益阳橡胶塑料机械集团有限公司新基地新址。至此,该公司液压硫化机和机械式轮胎硫化机已完全整合到一起,新旧总装线共6跨达15 000 m²。

益神公司是益阳橡胶塑料机械集团有限公司与日本神户制钢所、神户商事会社共同出资兴办的合资企业。该公司原机械式轮胎硫化机总装线一直在老厂区,2005年在高新技术开发区新建液压硫化机总装线后,因新老厂区相距较远,不利于生产组织,还大大增加了来回运输成本。新建总装线由宽24 m、长97 m共3跨组成,加上办公区域共占地面积7 000 m²,搬迁后其硫化机生产能力将由目前的年产300多台提高到500~800台,为该公司在一流现代化厂房和装备条件下生产出高品质轮胎硫化机奠定了

坚实的基础。

(益阳橡胶塑料机械集团有限公司 李中宏)

新型高强度橡胶减震器通过江苏省工信委新技术和科技成果鉴定

中图分类号:TQ336.4+2 文献标志码:D

2012年3月10日,由江苏省经济和信息化委员会、镇江市科学技术局组织的江苏荣昌机械集团有限公司新型高强度橡胶减震器新技术和科技成果鉴定会在江苏省镇江市举行。来自橡胶和汽车制造行业的资深专家和学者及相关领导认真听取了该产品的研制汇报和技术总结,仔细审阅了相关资料,查看了新型高强度橡胶减震器。鉴定委员会一致认为,该产品不仅在工艺上进行了创新与攻关,还对原材料进行了改性,开发了注射型橡胶成型模具,并在检验系统的开发方面填补了国内空白,整个产品的生产过程得到了科学有效的合理监控。该产品整个流程的每个阶段均达到国际领先水平。

(江苏荣昌机械制造集团有限公司 黄顺道)