

# 胶料中烷基酚醛增粘树脂的鉴定

高剑琴,王 璨,董 栋  
(北京彤程创展科技有限公司,北京 100176)

**摘要:**通过对烷基酚醛增粘树脂产品的成分及低沸点物质的碎裂规律和典型离子碎片分析,建立基于气相色谱/质谱联用(GC/MS)方法鉴别胶料中烷基酚醛增粘树脂种类的方法。选择合适的溶剂对胶料进行抽提/萃取,将抽提/萃取液用 GC/MS 系统测试,通过找单体、寻二聚、查改性提取低沸点组分,结合保留时间、相对分子质量和质谱图判断组分归属。结果表明该方法实用、准确,灵敏度高。

**关键词:**胶料;烷基酚醛增粘树脂;气相色谱/质谱联用

**中图分类号:**TQ330.38<sup>+</sup>7;O657.7/.663 **文献标志码:**B **文章编号:**1000-890X(2015)10-0627-05

橡胶制品多由 2 种或 2 种以上部件复合而成,为了提高半成品部件的粘性,最有效的方法是添加增粘剂。在常用增粘剂中,非热反应性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,其中最主要的是采用对叔丁基苯酚或对叔辛基苯酚(以下简称 P<sub>4</sub> 或 P<sub>8</sub>)与甲醛在酸性催化作用下缩合脱水而成的烷基酚醛系列增粘树脂及其改性或混合树脂。随着树脂生产原料和工艺的改进,酚类原料直接采用异丁烯、二异丁烯或辛烯烷化苯酚,醛类原料涉及甲醛、乙醛、乙炔等。准确判定橡胶制品中增粘树脂的品种对了解国内外橡胶配合技术动态和助剂发展有重要意义。

目前国内未知胶料组分剖析中最薄弱的环节就是对配合剂的判定,随着气相色谱/质谱联用(GC/MS)技术的逐渐普及,其在胶料成分剖析中得到应用。采用 GC/MS 方法对胶料中增粘树脂的剖析尚未见报道。本工作通过对烷基酚醛增粘树脂低沸点物质的碎裂规律和典型碎片离子结构分析,采用 GC/MS 法建立胶料中烷基酚醛增粘树脂种类的鉴定方法,以期为未知胶料配方系统剖析提供一种有效方法。

## 1 实验

### 1.1 样品

选取市场上 8 种典型的 C<sub>4</sub>/C<sub>8</sub> 增粘树脂产品

**作者简介:**高剑琴(1982—),女,山西朔州人,北京彤程创展科技有限公司工程师,硕士,主要从事橡胶助剂的分析测试工作。

(1<sup>#</sup>—P<sub>4</sub>-甲醛树脂,2<sup>#</sup>—吗啉改性 P<sub>4</sub>-甲醛树脂,3<sup>#</sup>—P<sub>4</sub>-乙醛树脂,4<sup>#</sup>—P<sub>4</sub>-乙炔树脂,5<sup>#</sup>—P<sub>8</sub>-甲醛树脂,6<sup>#</sup>—二异丁烯烷化苯酚-甲醛树脂,7<sup>#</sup>—辛烯烷化苯酚-甲醛树脂,8<sup>#</sup>—P<sub>4</sub>,P<sub>8</sub>-甲醛树脂)和 3 个实验室自制的加有所选 C<sub>4</sub>/C<sub>8</sub> 增粘树脂产品的胶料以及 4 种有代表性的同规格轿车轮胎胎面胶。实验室自制的 3 个不同胶料配方见表 1。

表 1 实验室自制胶料配方 份

| 烷基酚醛增粘树脂编号     | 配方 I | 配方 II | 配方 III |
|----------------|------|-------|--------|
| 1 <sup>#</sup> | 0    | 2     | 0      |
| 2 <sup>#</sup> | 2    | 0     | 0      |
| 4 <sup>#</sup> | 2    | 0     | 2      |
| 6 <sup>#</sup> | 0    | 2     | 0      |
| 7 <sup>#</sup> | 0    | 0     | 2      |

注:配方其余组分及用量为天然橡胶 30,顺丁橡胶 70,炭黑 N375 80,氧化锌 2,硬脂酸 2,防老剂 4020 1.6,防老剂 RD 1.5,硫黄 1,促进剂 NS 2.2,操作油 4。

### 1.2 主要仪器及条件

KQ-500DE 型数控超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司产品。ITQ1100 型气相色谱/质谱联用仪,美国 Thermo Fisher 公司产品,配置 TR-5MS 高效石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)。试验条件:载气 氦气;流动速率 1 mL·min<sup>-1</sup>;分流比 20:1;程序升温 50℃起始,保持 2 min,以 10℃·min<sup>-1</sup>速率升温至 300℃,保持 10 min;进样口温度 260℃;传输线温度 280℃;EI 离子源 70 eV;源温 250℃;溶

剂延迟时间 3.5 min。

### 1.3 样品制备

#### 1.3.1 烷基酚醛增粘树脂

称取约 10 mg 烷基酚醛增粘树脂溶于 10 mL 丙酮。

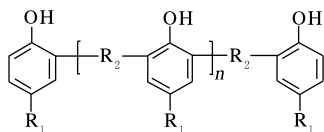
#### 1.3.2 试验胶料

将样品剪成约  $1\text{ mm}^3$  的小颗粒,硫化胶采用索氏抽提器,用丙酮抽提至少 4 h 以上,抽提液浓缩至 20 mL;混炼胶采用超声萃取仪,用丙酮超声萃取 1 h 以上,萃取液浓缩至 10 mL。

## 2 结果与讨论

### 2.1 烷基酚醛增粘树脂的分析

烷基酚醛增粘树脂的化学结构如下:

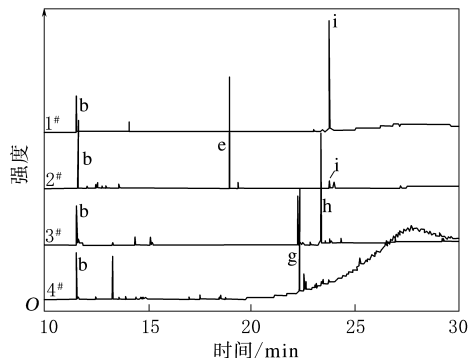


其中  $R_1$  为叔丁基或辛基,  $R_2$  为亚甲基、亚乙基或亚乙烯基。改性  $C_4$  增粘树脂一般使用吗啉为改性剂,反应条件不同,吗啉在聚合物链上的位置不同。GC/MS 可以检测到树脂中的低沸点物质。

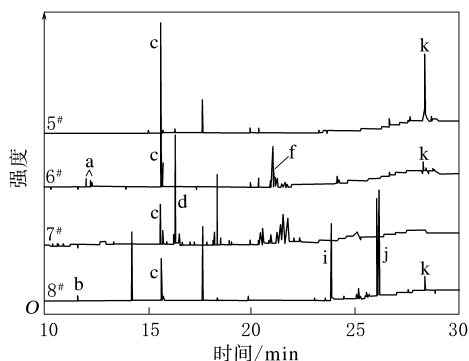
对于烷基酚醛树脂,无论是否改性,其低沸点组分中均有游离单体,除此之外因原料和工艺的不同,组分和结构各有不同。可通过 GC/MS 将树脂低沸点组分的保留时间、质谱图等信息与标准物质比对,并结合样品的类型鉴别出不同组分,从而达到鉴定增粘树脂种类的目的。烷基酚醛增粘树脂的低沸点组分繁杂,异构化较多,命名复杂,本文仅按构成组分的原料及官能团的简写来进行如下简单命名:苯酚—P,对叔丁基苯酚 PT—BP— $P_4$ ,对叔辛基苯酚 PTOP— $P_8$ ,其他辛基酚— $P_8'$ ,甲醛—F,亚乙基—E,亚乙烯基—E(1),吗啉—M,二异丁烯 DIB—D。

8 种树脂产品的 GC/MS 总离子流图见图 1。

对于长链烷基酚,苄基开裂丢失烷基残片、接着消除烯烃(麦氏重排)是主要的碎裂过程,之后碎片继续失去 CO,在低质量区域有芳香碳氢系列离子  $C_nH_n$  和  $C_nH_{n\pm 1}$  [质荷比( $m/z$ )为 51~53, 63~65, 75~77, 89~91, ...]。对于烷基酚醛树脂的低聚物,因基本结构为长链烷基酚,且各



(a) 1#~4#



(b) 5#~8#

图 1 8 种烷基酚醛增粘树脂产品的 GC/MS 总离子流图聚合单元结构相近,因此主要的碎裂过程亦是苄基开裂丢失烷基残片接着消除烯烃,之后碎片继续失去 CO,同时伴随苄基取代基的复杂重排及芳环断裂过程中氢及骨架的高度攀移<sup>[1-4]</sup>。烷基酚醛树脂各聚合单元结构相近,碎片离子具有规律性,可通过树脂的类型和各低沸点组分的质谱图判断各低沸点组分的归属。各主要低沸点组分的碎片离子和归属示于表 2。

结合图 1 和表 2 可见:1#~4# 和 8# 样品均有物质峰 b, 5#~8# 样品均有物质峰 c,通过标准物质对比并结合样品类型可判断峰 b 和 c 分别为游离单体  $P_4$  和  $P_8$ ;  $P_4$  和  $P_8$  含有相同的碎片离子( $m/z$  为 135, 107, 91, 77)。  $P_4$  ( $m/z$  为 135) 是苄基上 3 个甲基竞争性地从分子离子上裂去一个甲基自由基后形成的一级苄基产物离子;而  $P_8$  是从苄基上裂去  $\cdot C_5H_{11}$  形成了  $m/z$  为 135 的碎片离子。该一级苄基产物离子继续消去烯烃产生  $m/z$  为 107 的碎片离子; $m/z$  为 91 和 77 的是芳香碳氢系列离子。  $P_4$  和  $P_8$  的主要碎裂过程及碎片离子结构见图 2。

表 2 8 种烷基酚醛增粘树脂产品各低沸点组分的主要碎片离子

| 峰号 | 保留时间/min    | 归属                                  | M <sup>+</sup> | 主要碎片离子 m/z(信号比例/%)                                       |
|----|-------------|-------------------------------------|----------------|----------------------------------------------------------|
| a  | 11.90~12.70 | di-DIB                              | 224            | 55(48),83(24),97(100),112(19),153(28),168(14),224(13)    |
| b  | 11.57       | P <sub>4</sub>                      | 150            | 77(29),91(13),107(83),135(100),150(18)                   |
| c  | 15.59       | P <sub>8</sub>                      | 206            | 77(16),91(10),107(72),135(100),206(2)                    |
| d  | 15.50~17.00 | P <sub>8</sub> '                    | 206            | 77(18),91(9),107(69),135(100),206(0.5)                   |
| e  | 18.90       | P <sub>4</sub> FM                   | 249            | 77(10),86(52),108(17),147(44),176(24),234(100),249(94)   |
| f  | 21.01       | P <sub>8</sub> FD                   | 330            | 147(23),203(33),259(100),330(6)                          |
| g  | 22.68       | P <sub>4</sub> EP <sub>4</sub> E(1) | 352            | 133(17),161(100),177(72),281(36),307(96),337(45),352(30) |
| h  | 23.33       | P <sub>4</sub> EP <sub>4</sub>      | 326            | 133(17),161(100),177(35),255(22),311(31),326(32)         |
| i  | 23.75       | P <sub>4</sub> FP <sub>4</sub>      | 312            | 91(11),147(52),241(100),297(79),312(40)                  |
| j  | 26.03       | P <sub>4</sub> FP <sub>8</sub>      | 368            | 91(12),147(45),241(75),297(100),368(4)                   |
| k  | 28.27       | P <sub>8</sub> FP <sub>8</sub>      | 424            | 91(12),147(51),241(100),353(91),424(3)                   |

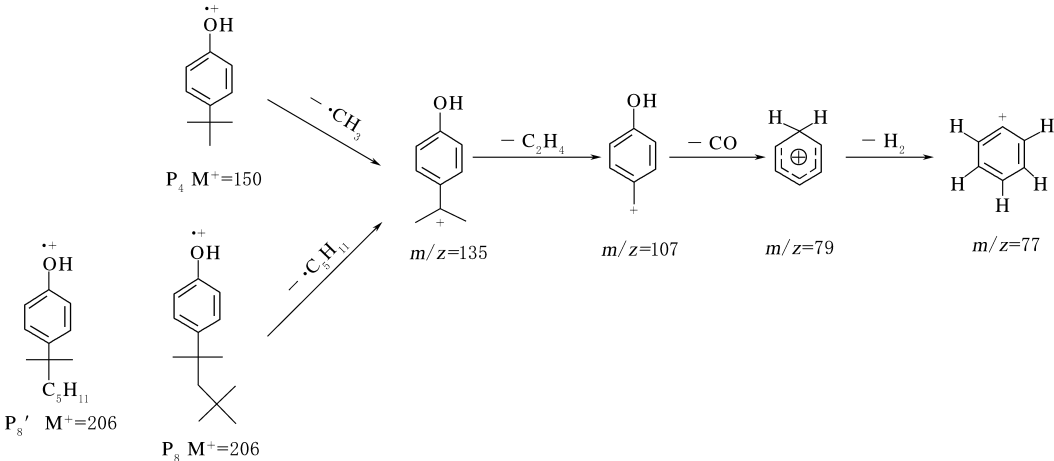


图 2 烷基酚碎裂过程

峰 i 的分子离子峰较强 ( $M^+ = 312$ ), 主要有  $m/z$  为 297, 241, 147 的 3 个碎片离子, 判断 i 为二聚体  $P_4FP_4$ 。与单体裂解过程相同, 苄基失去一个甲基自由基形成  $m/z$  为 297 的碎片离子,  $m/z$  为 297 的碎片离子失去两个乙烯分子成为  $m/z$  为 241 的碎片,  $m/z$  为 241 的碎片继续失去一个 CO 分子, 同时苄基取代基发生复杂重排, 失去烯烃成为  $m/z$  为 147 的碎片离子, 但具体结构尚未确定。峰 g, h, j, k 的碎片离子与峰 i 相似, 判断均为树脂的二聚体, 其碎裂规律见图 3。

2<sup>#</sup> 增粘树脂含特有的物质峰 e, 由 e 的主要碎片离子  $m/z$  推断其为吗啉与  $P_4$  的聚合物  $P_4FM$ , 碎裂方式见图 4。

对于 C<sub>8</sub> 增粘树脂 5<sup>#</sup>, 6<sup>#</sup>, 7<sup>#</sup>, 除共有  $P_8$  外, 亦各有特点。5<sup>#</sup> 增粘树脂低沸点组分简单, 主要是  $P_8$  和  $P_8FP_8$ 。6<sup>#</sup> 增粘树脂低沸点组分中二聚体  $P_8FP_8$  的含量较小, 含相对分子质量为 224 和 330 的簇峰 a 与 f, a 为 DIB 二聚体 (di-DIB), 即十

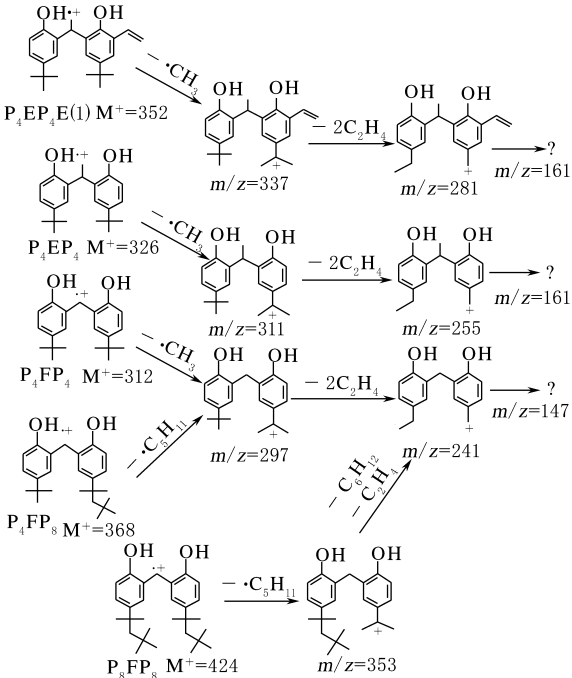


图 3 C<sub>4</sub>(C<sub>8</sub>) 树脂低聚物碎裂过程

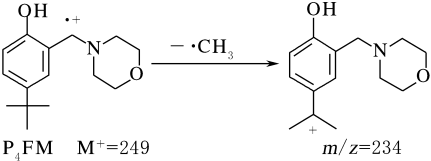


图4 峰e(P<sub>4</sub>FM)的碎裂过程

六烯, f 为 P<sub>8</sub>-甲醛-DIB 的反应产物 P<sub>8</sub>FD。7<sup>#</sup> 增粘树脂低沸点组分含峰 d, 相对分子质量为 206, 且碎片离子与 P<sub>8</sub> 完全相同, 说明二者是同分异构体, 7<sup>#</sup> 增粘树脂含有多种游离辛基酚, c 和 d 只是其中 2 种, 除对叔辛基酚外, 所有的辛基酚均以 P<sub>8</sub>' 表示。

2.2 已知胶料中烷基酚醛增粘树脂的分析

C<sub>4</sub>/C<sub>8</sub> 增粘树脂是线形的非反应热塑性聚合物, 在胶料硫化过程中并不参与交联<sup>[5]</sup>, 因此理论上可以通过对胶料溶剂萃取物中 C<sub>4</sub>/C<sub>8</sub> 增粘树脂低沸点组分特征离子的提取, 找出低沸点组分并进行分析, 从而鉴定出胶料中加入的烷基酚醛增粘树脂的种类。

通过对 C<sub>4</sub>/C<sub>8</sub> 增粘树脂低沸点组分的分析可知, 相同结构的低沸点组分具有相同的碎裂规律, 在质谱图中含有相同的碎片离子。根据这一规律, 建立三步法(即找单体、寻二聚、查改性)提取低沸点组分, 结合保留时间、相对分子质量和质谱图判断组分归属, 得出鉴定胶料中烷基酚醛树

脂种类的方法, 具体步骤见表 3。

根据样品的 GC/MS 总离子流图, 按表 3 步骤进行分析, 发现自制 3 个配方中, 无论是否硫化, 配方 I 样品均可检测到 b, g, e; 配方 II 样品均可检测到 b, c, i, a, f; 配方 III 样品均可检测到 b, c, d, g。结合图 1 和表 2 可判断出配方 I 样品并用了 2<sup>#</sup> 和 4<sup>#</sup> 增粘树脂; 配方 II 样品并用了 1<sup>#</sup> 和 6<sup>#</sup> 增粘树脂; 配方 III 样品并用了 4<sup>#</sup> 和 7<sup>#</sup> 增粘树脂。

由此可见: 虽然胶料的萃取液基质复杂, 但通过对烷基酚醛树脂低沸点组分特征碎片离子的提取, 结合保留时间和质谱图, 完全可鉴别出胶料中添加的烷基酚醛树脂种类。

2.3 轿车轮胎胎面胶的分析

对 4 个市场上同规格轿车轮胎的胎面胶样品 TT-1, TT-2, TT-3, TT-4(来自米其林、普利司通、大陆及倍耐力工厂)进行分析, 鉴别胎面胶中烷基酚醛增粘树脂的类型, 分析结果如下: TT-1—未用增粘树脂, TT-2—使用二异丁烯烷化苯酚-甲醛树脂, TT-3—P<sub>4</sub>-乙炔树脂与辛烯烷化苯酚-甲醛树脂并用, TT-4—使用辛烯烷化苯酚-甲醛树脂。

3 结语

通过对典型烷基酚醛增粘树脂产品的分析,

表3 三步法鉴定胶料中烷基酚醛树脂种类的方法

| 项 目           | 第 1 步                                                | 第 2 步                                                                                                                                   | 第 3 步                                                     |
|---------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| 提取 <i>m/z</i> | 107, 135                                             | 147, 161, 177, 241                                                                                                                      | 97, 259, 234, 249                                         |
| 目的            | 找单体                                                  | 寻二聚                                                                                                                                     | 判断改性及其他                                                   |
| 情况            | 现象                                                   | 现象                                                                                                                                      | 说明                                                        |
| 1             | 未测到                                                  | —                                                                                                                                       | —                                                         |
| 2             | P <sub>4</sub>                                       | P <sub>4</sub> FP <sub>4</sub> 强                                                                                                        | P <sub>4</sub> -甲醛树脂, 可能改性                                |
|               |                                                      | P <sub>4</sub> FP <sub>4</sub> 弱                                                                                                        | P <sub>4</sub> -甲醛树脂, 改性                                  |
|               |                                                      | P <sub>4</sub> EP <sub>4</sub>                                                                                                          | P <sub>4</sub> -乙醛树脂                                      |
|               |                                                      | P <sub>4</sub> EP <sub>4</sub> E(1)                                                                                                     | P <sub>4</sub> -乙炔树脂                                      |
|               |                                                      | P <sub>4</sub> FP <sub>4</sub> +P <sub>4</sub> EP <sub>4</sub> 或<br>P <sub>4</sub> FP <sub>4</sub> +P <sub>4</sub> EP <sub>4</sub> E(1) | 两种 C <sub>4</sub> 树脂并用, 按本<br>条目上述方法判断                    |
| 3             | P <sub>8</sub>                                       | P <sub>8</sub> FP <sub>8</sub> 强                                                                                                        | P <sub>8</sub> -甲醛树脂                                      |
|               |                                                      | P <sub>8</sub> FP <sub>8</sub> 弱                                                                                                        | DIB 烯烷化苯酚-甲醛树脂                                            |
|               | P <sub>8</sub> , P <sub>8</sub> ' 且 P <sub>8</sub> 弱 | P <sub>8</sub> FP <sub>8</sub> 弱                                                                                                        | 辛烯烷化苯酚-甲醛树脂                                               |
| 4             | P <sub>4</sub> , P <sub>8</sub> , P <sub>8</sub> '   | 可见 P <sub>4</sub> FP <sub>8</sub>                                                                                                       | P <sub>4</sub> , P <sub>8</sub> -甲醛共聚树脂                   |
|               |                                                      | 未见 P <sub>4</sub> FP <sub>8</sub>                                                                                                       | C <sub>4</sub> , C <sub>8</sub> 树脂并用, 按情况<br>2 和 3 所述继续判断 |

注: —未测到, \* \* \* 返回第 1 步, 分别依次按前述方法判断并用树脂种类。

总结出烷基酚醛增粘树脂低沸点物质的碎裂规律和典型离子碎片,建立了 GC/MS 方法鉴别胶料中烷基酚醛增粘树脂的方法,即选择合适的溶剂对胶料进行抽提/萃取,将抽提/萃取液通过 GC/MS 系统测试,经三步法(即找单体、寻二聚、查改性)提取低沸点组分,结合保留时间、相对分子质量和质谱图判断组分归属,从而鉴定出胶料中烷基酚醛增粘树脂的种类。

实际剖析结果表明,该方法实用、准确,灵敏度高,适合胶料中各种酚醛类增粘树脂的分析,为橡胶配方中增粘体系的分析提供了有效方法。

## 参考文献:

[1] 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,2000,13(4):54-56.

[2] Biedermann M, Grob K. Phenolic Resins for Coatings. I. Phenol-based Resole Analysed by GC-MS, GC-GC, NPLC-GC and SEC[J]. LWT-Food Science and Technology, 2006, 39(6):633-646.

[3] Seung Wook Kim, Gae Ho Lee. Analysis of t-Butylphenol Acetylene Condensed Resin with Methyl-methine Linkages in Vulcanized Rubber by Pyrolysis-gas Chromatography/Mass Spectrometry[J]. Rapid Commun. Mass Spectrom., 1999, 13(18):1855-1860.

[4] Darby M R, Thomas C B. Identification of the Products of the Reaction of 1-Octene with Phenol by Gas Chromatography-mass Spectrometry[J]. Eur. Mass Spectrom., 1995, 1(4):399-402.

[5] 张成. 增粘树脂及其在橡胶中的作用机理[J]. 轮胎工业, 2013, 33(7):387-395.

收稿日期:2015-04-25

## 朗盛巩固三元乙丙橡胶生产商领先地位

中图分类号:F276.7;TQ333.4 文献标志码:D

2015年8月25日,德国朗盛举行了三元乙丙橡胶(EPDM)常州工厂的落成典礼。工厂的落成表明了朗盛对贴近当地客户及市场的承诺。该工厂设计年产能16万t,将生产10个牌号的高品质EPDM,满足中国及亚洲客户的需求。据介绍,这座工厂投资额达2.35亿欧元,是迄今为止朗盛在华的最大单笔投资。

朗盛集团管理董事会主席兼首席执行官常牧天(Matthias Zachert)表示,此项投资显示了朗盛对中国市场的坚定信念:中国市场将仍然是其全球业务发展的基石。同时,EPDM常州工厂使其全球EPDM生产网络进一步完善。如今,朗盛在每个区域(亚洲、欧洲、北美洲与南美洲)都拥有一座EPDM生产厂,能将供货时间缩至最短,为客户提供最快捷的服务。

EPDM具有密度极低、耐热、抗氧化、耐化学性、耐候、绝缘性能好等优点,主要用于车门密封条、软管以及防震部件。据朗盛估计,平均每辆汽车使用近5kg EPDM。中国是世界上最大的EPDM市场。未来4年,中国的EPDM需求预计每年增长5%~7%,汽车工业与建筑业是这一需

求的主要来源。

EPDM常州工厂采用先进的催化剂工艺Keltan ACE技术确保生产的可持续性。与传统技术相比,Keltan ACE工艺拥有更低的生产能耗、较高的催化效率,无需进行催化剂萃取,也不会产生催化剂废料。这意味着该技术更加清洁,资源消耗更少。

Keltan ACE技术可以制造出纯度极高的无氯产品。这一工艺不仅可以生产出和其他催化技术同样的高品质橡胶产品,还可以生产新的EPDM牌号产品,如充油EPDM或高相对分子质量EPDM。2013年,朗盛荷兰格林生产基地超过一半的产能已经完成了Keltan ACE技术改造。“我们相信,先进的Keltan ACE技术将为EPDM生产带来光明的发展前景,生产出更可持续的产品,同时产品质量和性能保持一贯的高水准。”朗盛高性能弹性体业务部全球负责人Jan-Paul de Vries说。

朗盛大中华区首席执行官钱明诚表示,2015年是朗盛成立的10周年。过去10年来,得益于中国快速的经济的发展,朗盛在中国这个重要的市场稳步增长。展望未来,朗盛将继续凭借创新的特殊化学品解决方案,与中国经济共进。

(本刊编辑部 黄丽萍)