

# 凝胶渗透色谱法测定辛基酚醛增粘树脂 相对分子质量及其分布

王慧敏, 刘丽, 贾爱瑞, 张丽杰, 谭东妮

(山东玲珑轮胎股份有限公司, 山东 招远 265400)

**摘要:**采用凝胶渗透色谱(GPC)法测定辛基酚醛增粘树脂相对分子质量及其分布,并研究辛基酚醛增粘树脂相对分子质量对其软化点和增粘效果的影响。确定的测试条件为:流速  $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,柱温  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,试样溶液质量浓度  $(2\pm 0.2)\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ;辛基酚醛增粘树脂的软化点和增粘效果随着其相对分子质量的增大而提高。

**关键词:**凝胶渗透色谱;辛基酚醛增粘树脂;相对分子质量;软化点;增粘效果

**中图分类号:**TQ326.9

**文献标志码:**A

**文章编号:**1006-8171(2024)03-0184-04

**DOI:**10.12135/j.issn.1006-8171.2024.03.0184



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

增粘树脂是轮胎生产过程中提高胶料粘性的重要配合剂。增粘树脂包括松香、萜烯树脂等天然树脂,以及烷基酚醛树脂、二甲苯树脂、石油树脂等合成树脂<sup>[1]</sup>。辛基酚醛增粘树脂的酚羟基能够形成氢键网络,使其增粘效果优于松香树脂和石油树脂;烷基支化度较高,与橡胶具有更好的相容性<sup>[2-3]</sup>,因此其在轮胎生产中得到广泛应用。辛基酚醛增粘树脂的相对分子质量不仅影响其增粘效果,还与其溶解性、流动性等紧密相关。

目前,凝胶渗透色谱(GPC)法是研究聚合物相对分子质量及其分布的有效手段,具有操作简便、精度高、重复性好等优点<sup>[4-5]</sup>。本工作优化GPC法测定辛基酚醛增粘树脂相对分子质量及其分布的试验条件,并探究辛基酚醛增粘树脂的相对分子质量与其软化点和增粘效果的关系。

## 1 实验

### 1.1 主要材料

天然橡胶(NR),泰国产品。顺丁橡胶(BR),中国石油天然气股份有限公司大庆石化分公司产品。炭黑N330,金能科技股份有限公司产品。聚苯乙烯(PS),相对分子质量为500~10 000,日本

Shodex公司产品。四氢呋喃,色谱纯,上海安谱实验科技股份有限公司产品。辛基酚醛增粘树脂,产品A,国内A企业产品;产品B,国内B企业产品;产品C,国内C企业产品。

### 1.2 测试仪器

GPC仪,配备示差折光检测器(RID)、自动进样器、苯乙烯-二乙烯基苯填料色谱柱组,日本岛津仪器有限公司产品;软化点测定仪,上海昌吉地质仪器有限公司产品;胶料表面粘性分析仪,特拓(青岛)轮胎技术有限公司产品。

### 1.3 粘合性能试样制备

粘合性能试验胶料[配方(用量/份)为:NR 45, BR 55, 炭黑N330 52, 氧化锌 3, 硬脂酸 2, 防老剂6PPD 4, 防老剂RD 1.5, 防护蜡 2.5, 辛基酚醛增粘树脂(变品种) 2, 硫黄和促进剂TBBS 2.1, 其他 9]按照GB/T 6038—2006混炼,混炼胶在开炼机上挤出厚度约为1.5 mm的平整胶片,进行粘合性能试验(添加产品A,B和C制备的混炼胶分别记为试样1<sup>#</sup>—3<sup>#</sup>)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 试验条件优化

选用产品B作为试样,以四氢呋喃为流动相,确定最佳试验条件。

**作者简介:**王慧敏(1992—),女,山东济宁人,山东玲珑轮胎股份有限公司工程师,硕士,主要从事橡胶材料分析工作。

**E-mail:**18765228029@163.com

### 2.1.1 流速

不同流速下产品B的相对分子质量及其分布测试结果如表1所示, GPC曲线如图1所示。其中 $\bar{M}_w$ 为重均相对分子质量,  $\bar{M}_n$ 为数均相对分子质量,  $D$ 为相对分子质量分布指数。

表1 不同流速下产品B的相对分子质量及其分布测试结果

| 流速/(mL · min <sup>-1</sup> ) | $\bar{M}_w$ | $\bar{M}_n$ | $D$   |
|------------------------------|-------------|-------------|-------|
| 0.8                          | 2 684       | 1 265       | 2.122 |
| 1.0                          | 2 670       | 1 210       | 2.207 |
| 1.2                          | 2 690       | 1 266       | 2.125 |

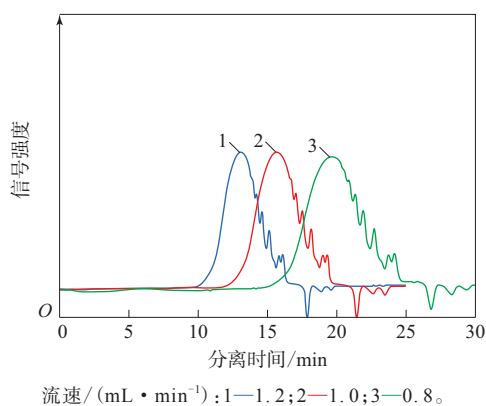


图1 不同流速下产品B的GPC曲线

从表1可以看出:在0.8~1.2 mL · min<sup>-1</sup>的流速范围内,流速对产品B的相对分子质量及其分布测试结果没有明显影响,图1中不同流速下GPC曲线的峰形基本一致,也印证了这一现象;分离时间对流速有较大依赖性,随着流速从1.2 mL · min<sup>-1</sup>减小至0.8 mL · min<sup>-1</sup>,产品B的分离时间从17 min延长至26 min,在保证分离度的同时,可适当增大流速以节约分析时间。综合考虑,流速选择1.0 mL · min<sup>-1</sup>为宜。

### 2.1.2 柱温

不同柱温下产品B的相对分子质量及其分布测试结果如表2所示, GPC曲线如图2所示。

从表2可以看出,35~45 °C的柱温范围内,温度对产品B的相对分子质量及其分布测试结果没有明显影响,这是因为温度的变化范围较小,且标准曲线随温度的改变重新绘制,试样和标准品处

表2 不同柱温下产品B的相对分子质量及其分布测试结果

| 柱温/°C | $\bar{M}_w$ | $\bar{M}_n$ | $D$   |
|-------|-------------|-------------|-------|
| 35    | 2 686       | 1 259       | 2.133 |
| 38    | 2 613       | 1 251       | 2.089 |
| 40    | 2 670       | 1 210       | 2.207 |
| 42    | 2 614       | 1 299       | 2.012 |
| 45    | 2 665       | 1 294       | 2.060 |

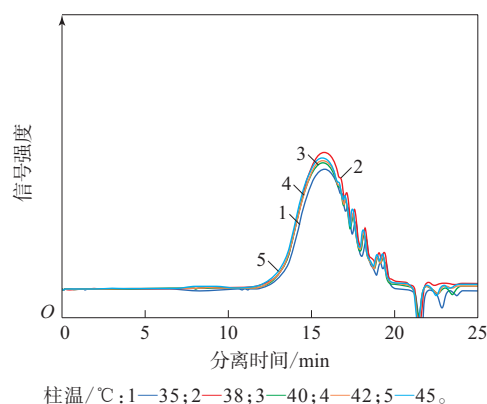


图2 不同柱温下产品B的GPC曲线

于相同的试验条件,故测试结果没有明显差异。

从图2可以看出,不同柱温下GPC曲线的峰型基本一致,但信号强度出现一定波动。这是由于RID的信号强度来源于试样溶液和四氢呋喃溶剂的折射率之差,折射率之差越大,信号强度越强,而液体的折射率对温度变化较敏感。柱温为40 °C时,产品B的GPC曲线信号较强,故确定最佳柱温为40 °C。

### 2.1.3 试样溶液质量浓度

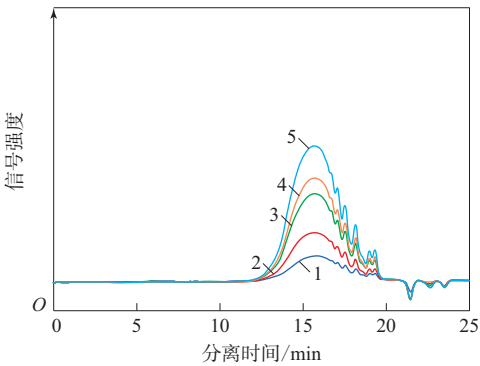
不同试样溶液质量浓度下树脂B的相对分子质量及其分布测试结果如表3所示, GPC曲线如图3所示。

从表3可以看出,在1~5 mg · mL<sup>-1</sup>的试样溶液质量浓度范围内,产品B的相对分子质量及其分布测试结果没有较大波动。在该试样溶液质量浓度范围内,试样的分子链段在溶液中得到充分舒展,每条分子链的 $\bar{M}_w$ 和 $\bar{M}_n$ 都能被检测到,因此试样溶液质量浓度对测试结果没有明显影响。

从图3可以看出,随着试样溶液质量浓度的增大, GPC曲线的信号强度逐渐提高,试样溶液质量浓度较低时,信号强度较小,甚至难以与噪

表3 不同试样溶液质量浓度下树脂B的  
相对分子质量及其分布测试结果

| 质量浓度/(mg·mL <sup>-1</sup> ) | $\overline{M}_w$ | $\overline{M}_n$ | <i>D</i> |
|-----------------------------|------------------|------------------|----------|
| 1                           | 2 611            | 1 129            | 2.313    |
| 2                           | 2 672            | 1 186            | 2.252    |
| 3                           | 2 670            | 1 210            | 2.207    |
| 4                           | 2 671            | 1 208            | 2.211    |
| 5                           | 2 644            | 1 217            | 2.173    |



试样溶液质量浓度/(mg·mL<sup>-1</sup>):1—1;2—2;3—3;4—4;5—5。

图3 不同试样溶液质量浓度下树脂B的GPC曲线  
声区分。因此,在保证样品分子链段充分舒展的情况下,可适当增大试样溶液质量浓度,以提高信噪比、降低噪声的影响,确保测量结果的准确性<sup>[6]</sup>。综合考虑,试样溶液质量浓度选取(2±0.2) mg·mL<sup>-1</sup>为宜。

2.2 辛基酚醛增粘树脂的相对分子质量与软化点和增粘效果的关系

产品A、B和C的相对分子质量及其分布测试结果[流速为1.0 mL·min<sup>-1</sup>,柱温为40℃,试样溶液质量浓度为(2±0.2) mg·mL<sup>-1</sup>]、软化点如表4所示。

从表4可以看出,辛基酚醛增粘树脂的相对分子质量越大,其软化点越高。因为随着树脂相对分子质量的增大,分子间作用力变大,同时分子链间的缠结加剧,分子链在更高温度下才能产生整

表4 产品A、B和C的相对分子质量及其分布  
测试结果、软化点

| 试 样 | $\overline{M}_w$ | $\overline{M}_n$ | <i>D</i> | 软化点/℃ |
|-----|------------------|------------------|----------|-------|
| 产品A | 1 604            | 1 106            | 1.450    | 98.8  |
| 产品B | 2 811            | 1 353            | 2.078    | 114.2 |
| 产品C | 3 895            | 1 605            | 2.426    | 119.2 |

体运动。

胶料的粘合性能如表5所示。

表5 胶料的粘合力

| 停放时间/h | 试样1 <sup>#</sup> | 试样2 <sup>#</sup> | 试样3 <sup>#</sup> |
|--------|------------------|------------------|------------------|
| 2      | 0.710            | 0.828            | 1.139            |
| 72     | 0.060            | 0.671            | 0.847            |
| 120    | 0.408            | 0.481            | 0.633            |

从表5可以看出,胶料的初始粘合力(停放2 h)由小到大依次为试样1<sup>#</sup>,试样2<sup>#</sup>和试样3<sup>#</sup>,即添加的辛基酚醛增粘树脂的相对分子质量越大,其增粘效果越好,胶料的粘合性能越好。这是由于同种树脂的相对分子质量越大,其内聚力越大,分子链之间的相互缠结越剧烈,且缠结后的强度越高,致使胶料的初始粘合力增大<sup>[7]</sup>。随着停放时间的延长,胶料的粘合性能逐渐下降,停放120 d后,3种胶料的粘合性能下降至初始粘合性能的40%~45%。

3 结论

(1)采用GPC法测定辛基酚醛增粘树脂的相对分子质量及其分布的适宜条件为:流速 1.0 mL·min<sup>-1</sup>,柱温 40℃,试样溶液质量浓度(2±0.2) mg·mL<sup>-1</sup>。

(2)辛基酚醛增粘树脂的软化点和增粘效果随着其相对分子质量的增大而提高。

参考文献:

[1] 李剑波,王文博,杜孟成,等. 烷基酚醛增粘树脂改性方法及增粘机理分析[J]. 轮胎工业,2020,40(12):714-717.  
[2] 刘安华,游长江. 橡胶助剂[M]. 北京:化学工业出版社,2012:327.  
[3] 杨建高. 烷基酚醛增粘树脂的研究进展[J]. 橡胶科技,2020,18(9):489-492.  
[4] 辛明亮,杜海晶,笄菁,等. 超高分子量聚乙烯分子量测试方法研究进展[J]. 塑料科技,2023,51(2):105-108.  
[5] 马超凡,马跃,赵巍,等. 高固含量、氟含量FEVE氟碳树脂的合成与性能表征[J]. 塑料科技,2023,51(4):21-25.  
[6] 成跃祖. 凝胶渗透色谱法的进展及其应用[M]. 北京:中国石化出版社,1993:191-195.  
[7] 潘义,韩德上,隋雁俊,等. 增粘树脂在全钢子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 橡胶工业,2023,70(8):589-595.

收稿日期:2023-12-16

## Determination of Relative Molecular Weight and Distribution of Octyl Phenolic Tackifying Resin by Gel Permeation Chromatography

WANG Huimin, LIU Li, JIA Airui, ZHANG Lijie, TAN Dongni

(Shandong Linglong Tire Co., Ltd., Zhaoyuan 265400, China)

**Abstract:** The relative molecular weight and distribution of octyl phenolic tackifying resin were determined by the gel permeation chromatography (GPC), and the effects of octyl phenolic tackifying resin on its softening point and tackifying effect were studied. The determined test conditions were as follows: flow rate  $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , column temperature  $40^\circ \text{C}$ , sample solution mass concentration  $(2 \pm 0.2) \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . The softening point and tackifying effect of octyl phenolic resin increased with the increase of its relative molecular weight.

**Key words:** GPC; octyl phenolic tackifying resin; relative molecular weight; softening point; tackifying effect

### 正新轮胎获中尼自贸原产地证书

日前,厦门海关所属集同海关为厦门正新橡胶工业有限公司(简称厦门正新)出口到尼加拉瓜的一批橡胶轮胎签发中尼自贸协定原产地证书。这是2024年1月1日中国-尼加拉瓜自贸协定正式生效后,福建签发的首份中尼自贸协定原产地证书。

尼加拉瓜是厦门正新近年来开拓的新兴市场,凭借原产地证书,轮胎出口到当地,通关时缴纳的关税税率可由10%降为9%。根据估算,2024年后续出口产品可以在尼加拉瓜获得关税减让超过3万元。中国-尼加拉瓜自贸协定是中国对外签署的第21个自贸协定。尼加拉瓜也是继智利、秘鲁、哥斯达黎加和厄瓜多尔之后,中国在拉美地区的第5个自贸伙伴。根据协定安排,中尼双方第1年零关税产品占各自总体税目的比例约为60%,最终零关税产品占总体税目的比例超过95%。

(摘自《中国化工报》,2024-01-15)

### 延长橡胶轮胎2023年产销量超600万条

截至2023年12月13日,陕西延长石油集团橡胶有限公司(简称延长橡胶)累计完成轮胎产销量600.9万条,其中全钢轮胎156.2万条、半钢轮胎

444.6万条,提前18天完成全年目标任务。预计2023年可完成轮胎产销量635万条,比2022年增长40%,创历史新高。

2023年以来,延长橡胶瞄准行业前沿和市场需求,开展关键技术攻关,申报省级科研项目9项,并以噪声抑制系统、多效功能橡胶配方和M-arc胎冠稳定3大核心技术为依托,开发了全钢电动公交专用轮胎、超低滚动阻力节油型公制轮胎、半钢高端性能轿车S2轮胎和新能源轿车EV轮胎等4个新产品,新产品的各项性能达到国内领先水平。

延长橡胶实施成型机、自动包布机和自动装锅、终炼胶自动摆胶等设备自动化改造,进一步提升和扩大产能。同时,积极开拓市场,稳步提升各个市场销量占比。在替换市场方面加强与经销商协作联系,优化物流运输渠道,提升服务质量,2023年前11个月替换轮胎销量同比增长32.5%。在稳定国内市场的同时,延长橡胶大力开发外贸客户,拓展外贸市场,深度融入“一带一路”倡议大格局,实行“海铁联运”货运方式,开通“延长号”橡胶产品专列,全年出口轮胎348万条,同比增长44.12%。

(摘自《中国化工报》,2023-12-29)