

轮胎组分割析中防焦剂 CTP 的鉴定

李淑娟, 李海燕

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要:通过设计试验,采用红外光谱法建立硫化胶中防焦剂 CTP 的鉴定方法,并采用已知配方对该方法进行验证。根据此方法对某品牌轮胎的不同部位胶料进行红外光谱分析。结果表明,某品牌轮胎的 5 个部位添加了防焦剂 CTP,配方设计合理,鉴定方法准确可靠。

关键词:防焦剂;红外光谱法;轮胎;剖析

中图分类号:TQ330.38⁺5;TQ336.1 **文献标志码:**B **文章编号:**1006-8171(2013)03-0186-04

焦烧是指胶料在贮存和加工过程中因受热而发生的早期硫化现象,它会使胶料失去流动性和再加工的能力,影响轮胎橡胶制品的生产工艺,尤其是在轮胎产品中,由于轮胎厚度较大,且各部位配方不同,在同一硫化条件下整体硫化成型时,某些部位特别容易发生焦烧。目前,解决该问题最简单的方法是配用防焦剂。防焦剂 CTP(N-环己基硫代邻苯二甲酰亚胺)对次磺酰胺促进剂的防焦作用特别有效,广泛用于轮胎胶料中。尽管其用量极少,但还是会对胶料性能有一些不良影响,因此如果调整工艺能够满足要求,则尽可能不使用防焦剂。

在轮胎组分割析中分析鉴定各部位配方是否使用了防焦剂,可向轮胎厂配方和工艺人员提供防止焦烧方法的信息。红外光谱法是比较通用的定性有机物的方法,可在常温下对各种状态的样品进行分析,但当样品为混合物时,则对样品的分离或谱图的官能团归属要求较高。

本工作通过设计试验,采用红外光谱法建立轮胎样品中防焦剂 CTP 的鉴定方法,并对某品牌轮胎不同部位的胶料进行防焦剂测定。

1 实验

1.1 试验样品

防焦剂 CTP,山东阳谷华泰化工有限公司产

作者简介:李淑娟(1980—),女,山西太谷县人,北京橡胶工业研究设计院高级工程师,硕士,主要从事轮胎橡胶领域的组分割析和原材料质量分析等工作。

品;邻苯二甲酰亚胺,无锡杨市化工助剂厂产品;某品牌 275/40R20 轿车子午线轮胎的各部位胶样。

1.2 分析仪器和原理

Magna-IR 550 型红外光谱仪,美国尼高力公司产品。

原理:物质分子中的某个或某些基团在红外线的照射下会发生特定频率的振动。红外光谱法即根据分子基团的振动频率推测物质的结构,可提供分子基团的信息,是绝对定性未知物的方法。该方法不但适用于有机物,还适用于部分无机物。其主要优点是特征性好,甚至可以用来分析同分异构体、立体异构体等;局限性是灵敏度较欠缺,痕量分析困难,混合物样品官能团归属比较困难^[1]。

1.3 样品制备和试验过程

1.3.1 防焦剂 CTP 的分析

防焦剂 CTP 纯品为白色晶体,采用与溴化钾固体研磨压片的方法制备。为避免最终谱图中水分的影响,应将溴化钾置于(105±5)℃下烘干,样品置于(70±5)℃下至少烘干 0.5 h。迅速将少量样品与溴化钾固体置于玛瑙研钵中研磨,并压片,采用红外光谱仪测试。

1.3.2 硫化胶及轮胎样品胶样的分析

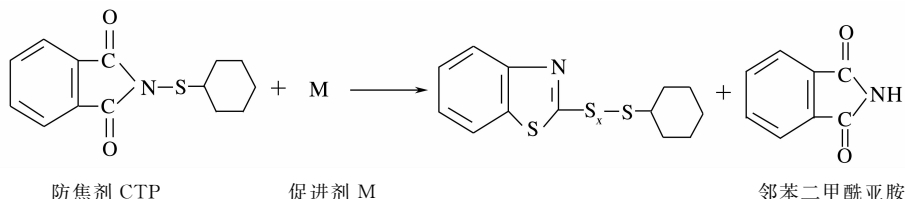
将样品剪成 1 cm³ 左右的小颗粒,采用索氏抽提器进行抽提,至少 2 h 以上,抽提溶剂根据胶型选择,参照标准 GB/T 3516—2006《橡胶溶剂抽出物的测定》。将接收瓶中的抽提液浓缩,用毛细管吸取少量均匀涂抹在溴化钾盐片上,置于红外灯下烘烤 2 min,使溶剂彻底挥发,采用红外光

谱仪测试。

2 结果与讨论

2.1 防焦剂 CTP 的分析

防焦剂 CTP 延迟硫化的机理是:当配方中存



黄和促进剂等形成复杂的化合物,另一部分生成邻苯二甲酰亚胺残留于硫化胶中。因此,理论上讲,硫化胶中分析到的应该是邻苯二甲酰亚胺而非防焦剂 CTP 原分子。

根据 1.3.1 节所述对防焦剂 CTP 和邻苯二甲酰亚胺分别进行红外光谱分析,结果如图 1 和 2 所示。

从图 1 可以看出:3 204 cm^{-1} 处为 C—N 的振动峰;3 092 和 3 061 cm^{-1} 处为苯环中的不饱和

在次磺酰胺或噻唑类促进剂时,防焦剂 CTP 首先进行自身分解,分解出的自由基与促进剂结合,从而延缓促进剂发挥功效,防止橡胶过早发生交联,反应式如下^[2]。从反应式中可以看出,防焦剂 CTP 在硫化胶中发生分解,分解产物一部分与硫

—C—H 键的吸收峰;2 000~1 800 cm^{-1} 之间的倍频为苯环取代基的吸收峰;1 606 cm^{-1} 处为苯环的骨架振动峰;712,746 和 793 cm^{-1} 处为苯环取代基的吸收峰;2 925 和 2 854 cm^{-1} 处为环己烷中饱和 CH_2 的伸缩振动峰;1 445 cm^{-1} 处为该官能团的弯曲振动峰;1 740 和 1 049 cm^{-1} 处为 C=O 的特征吸收峰,尤其是 $\text{O}=\text{C}-\text{Ar}-\text{C}=\text{O}$ 的特征吸收峰产生在 1 782 和 1 774 cm^{-1} 两个位置;1 282 和 1 265 cm^{-1} 处则为 N—S 的振动峰。以上分析确认了防焦剂 CTP 分子结构中的特征官能团,如苯环、C=O、N—S、 $\text{O}=\text{C}-\text{Ar}-\text{C}=\text{O}$ 等。

从图 2 可以看出,邻苯二甲酰亚胺与防焦剂 CTP 的谱峰具有相似之处,但前者的环己烷和 N—S 官能团的特征吸收峰消失,保留了苯环、C=O 和 $\text{O}=\text{C}-\text{Ar}-\text{C}=\text{O}$ 等官能团的吸收峰,且由于某些原子所连接的官能团不同,部分吸收峰稍有偏移。如防焦剂 CTP 氮原子上的硫代环己烷官能团在邻苯二甲酰亚胺中被氢原子取代,相对空间位置变小,因此 C=O 的振动峰由 1 740 cm^{-1} 处偏移至高频的 1 753 cm^{-1} 处;再如 $\text{O}=\text{C}-\text{Ar}-\text{C}=\text{O}$ 的 1 782 cm^{-1} 处对应的小吸收峰,只留下 1 774 cm^{-1} 处相应的强吸收峰。

邻苯二甲酰亚胺中特征官能团的红外吸收峰位置分析如下:苯环的吸收峰位置为 2 000~1 800 的倍频,位置为 3 088,3 064,1 605,794,746 和 717 cm^{-1} ; C=O 的吸收峰位置为 1 753,1 070 和 1 054 cm^{-1} ; $\text{O}=\text{C}-\text{Ar}-\text{C}=\text{O}$ 的吸收峰位置为 1 774 cm^{-1} ; C—NH 的吸收峰位置为 3 204 cm^{-1} 。

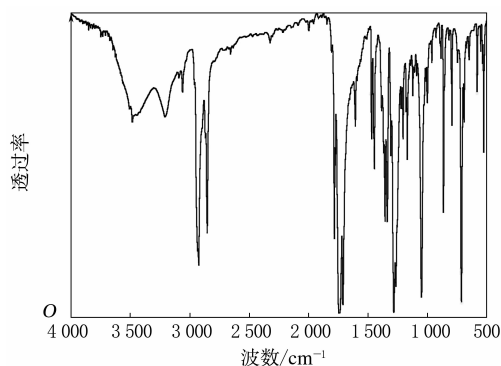


图 1 防焦剂 CTP 的红外光谱

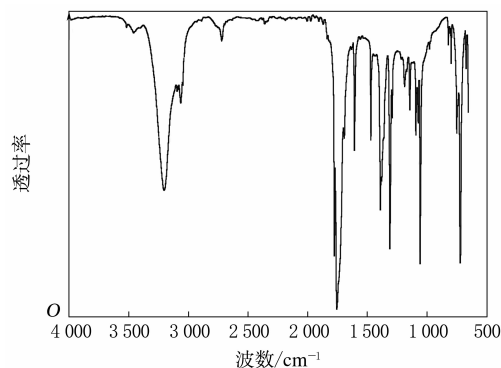


图 2 邻苯二甲酰亚胺的红外光谱

2.2 硫化胶中防焦剂 CTP 的分析

从防焦剂 CTP 在硫化胶中的反应机理推测,图 2 中邻苯二甲酰亚胺官能团的特征吸收峰可作为鉴定硫化胶中是否加入防焦剂 CTP 的依据。为建立硫化胶中防焦剂 CTP 的鉴定方法,对已知样品进行测试。制备以天然橡胶为主体材料的两个轮胎胎面胶配方,其中一个配方加入防焦剂 CTP,另一个配方不加。对硫化后的胶片按照 1.3.2 节所述进行样品处理并测试。

添加防焦剂 CTP 的硫化胶红外光谱见图 3。

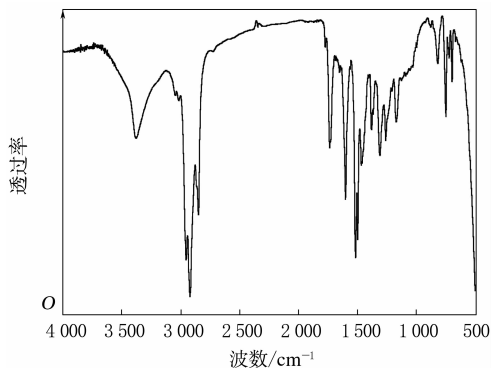


图 3 添加防焦剂 CTP 的硫化胶红外光谱

在图 3 中寻找邻苯二甲酰亚胺特征官能团的吸收峰,发现苯环、C=O 和 $\text{O}=\text{C}-\text{Ar}-\text{C}=\text{O}$ 相应的特征吸收峰均存在,但 C—NH 对应的吸收峰未体现,这可能是由于该位置的吸收峰被防老剂 4020 和 RD 中的氨基吸收峰所覆盖。

未加防焦剂 CTP 的硫化胶红外光谱见图 4。

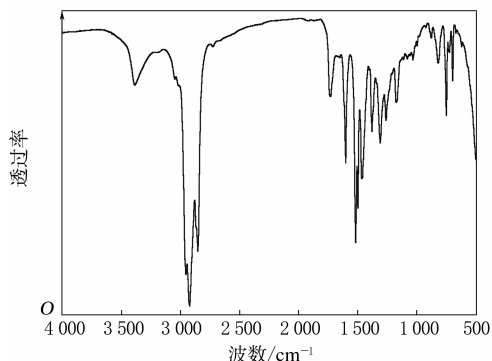


图 4 未加防焦剂 CTP 的硫化胶红外光谱

在图 4 中找不到 $\text{O}=\text{C}-\text{Ar}-\text{C}=\text{O}$ 对应的吸收峰,但在苯环和 C=O 两个官能团相应的位置上找到了相应的吸收峰。根据经验分析得知,配方中还添加有防老剂、促进剂、活化剂、软化剂

等各种有机配合剂,而这些配合剂是可以与防焦剂同时被抽提出的,且含量均比防焦剂 CTP 大很多。抽提液组分繁多,根本无法将其完全分离,测得的谱图也是这些物质的混合物。因此谱图中的苯环可能来自防老剂 4020 和 RD,也可能来自促进剂残留的苯并噻唑,还有可能来自环保芳烃油;而 C=O 则可能来自硬脂酸酯或盐等。

2.3 建立红外光谱分析胶料中防焦剂 CTP 的方法

从 2.2 节的测试可以大致推测,采用红外光谱法鉴定防焦剂 CTP 是否存在,可借用邻苯二甲酰亚胺中 $\text{O}=\text{C}-\text{Ar}-\text{C}=\text{O}$ 相应的 $(1774 \pm 5) \text{ cm}^{-1}$ 处的谱峰来判断。为验证该结论的准确性,收集实验室现有的已知添加防焦剂 CTP 的 5 个硫化胶片,按照 1.3.2 节所述进行样品处理并测试,所得红外光谱见图 5。

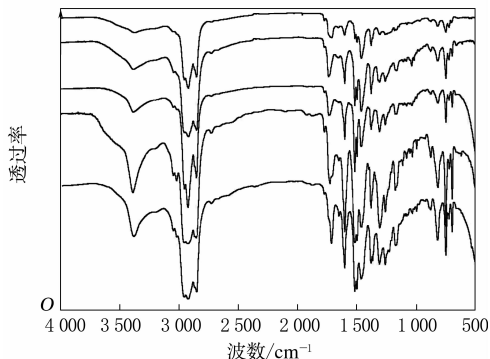


图 5 已知添加防焦剂 CTP 的硫化胶红外光谱

从图 5 可以清晰地看出,5 个样品的抽提液均在 $1772 \sim 1776 \text{ cm}^{-1}$ 之间有吸收峰,且吸收强度较弱,这是因为防焦剂用量在配方中的比例较小,峰值相对其他配合剂也较弱。根据分析验证了之前的结论,即红外光谱中 $(1774 \pm 5) \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰可以作为防焦剂 CTP 存在的判断依据。

2.4 某品牌轮胎不同部位防焦剂的鉴定

根据所建立的方法,对某品牌 275/40R20 轿车子午线轮胎的 10 个部位进行红外光谱分析,判断轮胎样品中添加防焦剂 CTP 的部位是否合理。分析结果如表 1 所示。

从表 1 可以看出,添加防焦剂 CTP 的部位有 5 个,分别为胎圈护胶、三角胶、带束层夹胶、胎体帘布胶和钢丝带束层胶。分析原因认为,5 个部位添加的配合剂有补强树脂和粘合体系等,而这

表 1 轮胎不同部位防焦剂 CTP 的分析结果

部 位	是否检测到 防焦剂 CTP	部 位	是否检测到 防焦剂 CTP
胎面胶	否	气密层胶	否
胎侧胶	否	胎体帘布胶	是
胎圈护胶	是	冠带层胶	否
三角胶	是	钢丝带束层胶	是
带束层夹胶	是	胎圈钢丝夹胶	否

些配合剂是很容易引起焦烧的,因此配方中添加防焦剂 CTP 合理,可避免焦烧现象的发生。

3 结论

采用红外光谱法建立了硫化胶(包括轮胎各部位胶料)中防焦剂 CTP 的鉴定方法,即在轮胎

胶料抽提液的红外光谱中,(1 774±5) cm⁻¹处的吸收峰可以作为防焦剂 CTP 存在的判断依据。经已知配方验证后,对某品牌 275/40R20 轿车子午线轮胎的 10 个部位进行分析,其中 5 个部位检测到防焦剂 CTP,经判断添加部位配方设计合理。

参考文献:

[1] 李淑娟. 红外光谱法剖析未知配合剂[A]. 第六届全国橡胶环保型助剂生产和应用技术研讨会论文集[C]. 北京:《橡胶科技市场》编辑部,2010:315-317.
[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,2000:324-326.

第 17 届中国轮胎技术研讨会论文

2012 年轮胎行业微幅增长

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

我国轮胎工业在历经近 20 年连续高速增长后,2012 年主要经济指标增长大幅放缓。据中国橡胶工业协会轮胎分会对 43 家会员单位统计,2012 年轮胎产量、销售收入和出口创汇分别微幅增长 2%,0.3%和 0.1%,主要经济指标增长幅度创新世纪新低。但令人欣慰的是,由于天然橡胶价格大幅下降,我国轮胎企业效益相对较好,轮胎库存量保持在合理水平。

2012 年轮胎销售收入达到 2 056 亿元,同比基本持平;轮胎总产量 3.255 亿套,其中子午线轮胎 2.87 亿套,子午化率为 88.2%,同比提高 1 个百分点,轮胎子午化率创新高。内、外资企业轮胎产量及销售收入表现出较大差异,31 家内资企业轮胎产量和销售收入分别增长 6.3%和 2.4%,但 12 家外资企业轮胎产量和销售收入分别下降 3.8%和 4.7%。销售收入增幅较大的企业是中国化工橡胶桂林有限公司(简称桂林轮胎)、天津市振新橡胶有限公司(简称天津振新)、新疆昆仑轮胎有限公司、四川海大橡胶集团有限公司和广州珠江轮胎有限公司。桂林轮胎以销售收入增幅 53%居第一,主要原因是 2012 年工程机械轮胎相对火爆,且 2011 年度销售额较低。轮胎销售收入排名前 10 位的依次为:杭州中策橡胶有限公司(简称杭州中策)、银川佳通轮胎有限公司(简称佳通轮胎)、三角集团有限公司(简称三角集团)、正新橡胶(中国)有限公司(简称正新橡胶)、山东玲

珑轮胎股份有限公司(简称山东玲珑)、上海双钱集团股份有限公司(简称双钱集团)、兴源轮胎集团有限公司(简称兴源轮胎)、风神轮胎股份有限公司(简称风神轮胎)、青岛双星轮胎工业有限公司(简称青岛双星)和固铂成山(山东)轮胎有限公司(简称固铂成山),其中只有双钱集团和兴源轮胎增幅高于 10%。轮胎产量排名前 10 位的分别为:佳通轮胎、杭州中策、正新橡胶、山东玲珑、三角集团、金宇集团股份有限公司(简称金宇集团)、固铂成山、广州市华南橡胶轮胎有限公司(简称广州华南)、赛轮股份有限公司(简称赛轮股份)和青岛双星,其中青岛双星和金宇集团产量增幅较大。

2012 年全钢载重子午线轮胎产量总计 7 888 万套,增幅为 1.7%,为近年最低。全钢载重子午线轮胎产量排名前 10 位的为:杭州中策、双钱集团、三角集团、佳通轮胎、兴源轮胎、风神轮胎、固铂成山、山东玲珑、青岛双星和贵州轮胎股份有限公司,其中只有三角集团和固铂成山增幅高于 10%,这 10 家企业全钢载重子午线轮胎产量达 5 312 万套,占总产量的 67.3%,比 2011 年提高 1.5 个百分点,全钢载重子午线轮胎的集中度相对提高。杭州中策成为我国第 1 个全钢载重子午线轮胎产量突破千万套的企业。半钢子午线轮胎产量排名前 10 位的为:佳通轮胎、山东玲珑、杭州中策、正新橡胶、三角集团、金宇集团、广州华南、南京锦湖轮胎有限公司、上海米其林回力轮胎股份有限公司和赛轮股份,这 10 家企业总产量为