

测试 · 分析

新型粘合树脂AN220理化性能的表征

苍飞飞^{1,2}, 贡 晗^{3,4}, 杨 雄^{3,4}, 牛聘葳^{1,2}, 张翠翠^{1,2}, 李佑文^{3,4}, 胡 兵^{3,4}, 赵 敏¹

(1. 北京橡胶工业研究设计院有限公司, 北京 100143; 2. 北京橡胶院橡胶轮胎质量监督检验中心, 北京 100143; 3. 浙江鸿盛化工有限公司, 浙江 绍兴 312369; 4. 浙江盛诺材料科技有限公司, 浙江 绍兴 312369)

摘要:对新型粘合树脂AN220理化性能进行表征。结果表明:新型粘合树脂AN220是新型间苯二酚甲醛树脂(间苯二酚给予体),软化点为101.5℃,数均相对分子质量为546,重均相对分子质量为964,环保性优异,游离间苯二酚质量分数为0.020 8;100℃下无挥发物产生,150,200和250℃下挥发物均为间苯二酚和2-苯乙烯间苯二酚及其同分异构体;在54.12℃时分子间发生移动,释放能量为11.98 J·g⁻¹,在152.93℃时有游离间苯二酚释放,发生吸热反应,吸收能量为0.45 J·g⁻¹,在207.59℃时有挥发性物质析出,释放能量为0.33 J·g⁻¹。

关键词:粘合树脂AN220;间苯二酚;理化性能;软化点;相对分子质量;环保

中图分类号:TQ330.38⁺7

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2022)01-0059-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2022.01.0059



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

间苯二酚在橡胶领域得到了广泛应用^[1],尤其是子午线轮胎钢丝覆胶中经常用间苯二酚来增大其与骨架材料镀铜钢丝的粘合力^[2-7]。但含有间苯二酚的胶料在加工过程中会升华产生大量刺激性烟雾,通过间苯二酚预分散于丁苯橡胶等载体中的方式不能从根本上解决发烟问题,而间苯二酚缩合生成的树脂的游离间苯二酚含量较小^[8-13]。

本工作主要对由间苯二酚缩合生成的新型粘合树脂AN220的理化性能,包括基础性能、环保性能和结构进行表征。

1 实验

1.1 主要原材料

新型粘合树脂AN220,浙江鸿盛化工有限公司产品。

1.2 主要仪器

CS101-3E型烘箱,重庆惠达试验仪器有限公司

公司产品;2020ID型裂解器,日本Frontier公司产品;7890A-5975C型气相色谱-质谱联用仪和1260 infinity II型凝胶渗透色谱(GPC)分析仪,美国安捷伦科技有限公司产品;TGA550型热重(TG)分析仪和2500型差式扫描量热(DSC)分析仪,美国TA公司产品;IS10型红外光谱(FTIR)仪,美国ThermoFisher科学仪器公司产品。

1.3 测试分析

1.3.1 基础性能

(1)软化点。采用环球法测试软化点,将一定质量的钢球置于填满新型粘合树脂AN220的金属环上,在规定的升温条件下(3~5℃·min⁻¹),钢球进入试样,从一定高度下落,钢球触及底层金属挡板时的温度视为其软化点。

(2)水分含量。采用卡尔·费休水分测定法测试新型粘合树脂AN220的水分含量。

(3)加热减量。将新型粘合树脂AN220置于

作者简介:苍飞飞(1976—),女,黑龙江齐齐哈尔人,北京橡胶工业研究设计院有限公司高级工程师,学士,主要从事橡胶及橡胶助剂的检测和分析工作。

E-mail:cffyangkie@126.com

引用本文:苍飞飞,贡晗,杨雄,等.新型粘合树脂AN220理化性能的表征[J].橡胶工业,2022,69(1):59-63.

Citation: CANG Feifei, GONG Han, YANG Xiong, et al. Characterization of physicochemical properties of new adhesive resin AN220[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(1): 59-63.

60 ℃烘箱中加热2 h,计算加热前后试样的质量变化率。

(4)pH值。先用质量分数为0.5的甲醇或乙醇溶解新型粘合树脂AN220,若溶解缓慢,可适当提高温度,再用pH计测定pH值。

1.3.2 环保性能

(1)游离间苯二酚质量分数。采用液相法测新型粘合树脂AN220中游离间苯二酚质量分数。

(2)不同温度下挥发物定性定量分析。采用裂解气相色谱-质谱法定性分析不同温度下新型粘合树脂AN220的挥发物,用TG分析仪对挥发物进行定量分析。

1.3.3 结构

(1)FTIR分析。采用FTIR仪对新型粘合树脂AN220进行FTIR分析,采用衰减全反射(ATR)法。

(2)GPC分析。采用GPC分析仪对新型粘合树脂AN220进行相对分子质量分析,以四氢呋喃为流动相,两根柱串联,聚苯乙烯为标样。

(3)裂解气相色谱-质谱分析。新型粘合树脂AN220在不同温度下裂解,采用气相色谱-质谱联用仪对裂解产物进行定性分析。

(4)DSC分析。采用DSC分析仪对新型粘合树脂AN220进行DSC分析,试验温度范围为-80~250 ℃。

2 结果与讨论

2.1 基础性能表征

新型粘合树脂AN220的基础性能测试结果为:外观 红棕色颗粒,软化点 101.5 ℃,水分质量分数 0.002 5,加热减量 0.16%,pH值 5.4。

颗粒状新型粘合树脂AN220在胶料混炼过程中具有良好的加工性能,不易飞扬。新型粘合树脂AN220在101.5 ℃时发生软化。聚合物的软化点不仅与其分子结构有关,还与其相对分子质量有关。新型粘合树脂AN220是一种高分子非晶体热塑性物质,组成复杂,没有熔点。当温度升高时,新型粘合树脂AN220固态逐渐软化,分子之间

发生相对滑动,其像液体一样发生粘性流动,进入粘流态;随着温度的不断上升,新型粘合树脂AN220的粘滞性变化减小,即对温度的敏感性下降。新型粘合树脂AN220的水分质量分数较小,仅为0.002 5,其干燥性在橡胶助剂中属于良好水平。新型粘合树脂AN220的加热减量为0.16%,表明其在60 ℃时有低分子化合物析出。

2.2 环保性能表征

2.2.1 游离间苯二酚质量分数

游离间苯二酚具有毒性,对人体和环境有不利影响。新型粘合树脂AN220的游离间苯二酚质量分数为0.020 8,表明其克服了间苯二酚易挥发性缺点,比较环保。

2.2.2 不同温度下挥发物定性定量分析

2.2.2.1 不同温度下挥发物定性分析

在100 ℃下新型粘合树脂AN220基本上没有挥发物出现。新型粘合树脂AN220在150,200和250 ℃下的裂解气相色谱分别见图1—3。裂解定性结果表明,在150,200和250 ℃下,12.193 min时,新型粘合树脂AN220开始发生裂解,裂解产物为间苯二酚,在18.0~28.0 min时,裂解产物为2-苯乙烯间苯二酚及其同分异构体。

由此可知,新型粘合树脂AN220裂解过程中,除100 ℃下未发现明显挥发物以外,150,200和250 ℃下基本上都有相同的物质析出,即间苯二酚、2-苯乙烯间苯二酚及其同分异构体,并且随着温度的升高,2-苯乙烯间苯二酚及其同分异构体含量增大。

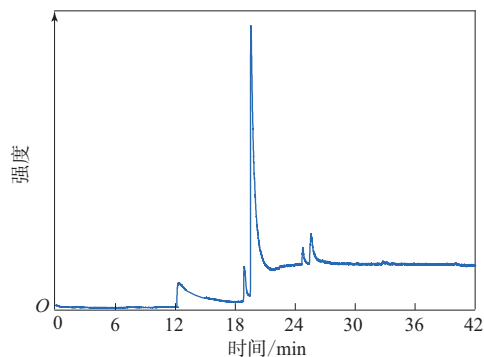


图1 新型粘合树脂AN220在150 ℃下的裂解气相色谱
Fig.1 Pyrolysis gas chromatography of new adhesive resin AN220 at 150 ℃

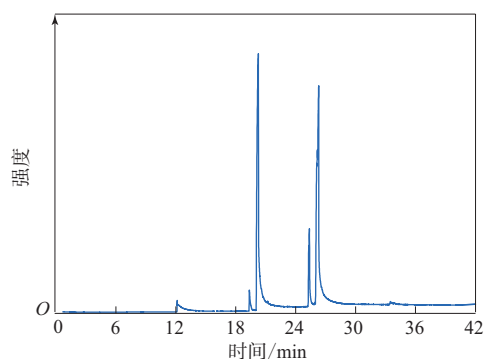


图2 新型粘合树脂AN220在200 °C下的裂解气相色谱
Fig. 2 Pyrolysis gas chromatography of new adhesive resin AN220 at 200 °C

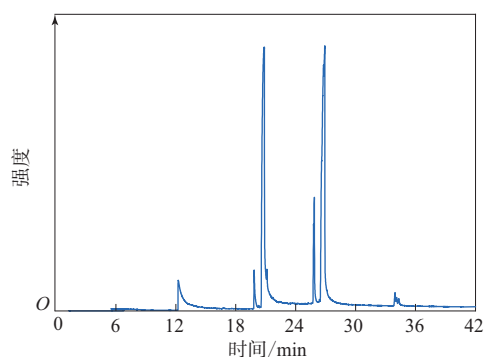


图3 新型粘合树脂AN220在250 °C下的裂解气相色谱
Fig. 3 Pyrolysis gas chromatography of new adhesive resin AN220 at 250 °C

2.2.2.2 不同温度下挥发物定量结果

图4示出了新型粘合树脂AN220的TG曲线。

从图4可以看出:新型粘合树脂AN220在100 °C以下基本上没有发生质量变化;在150 °C时质量损失率为0.06%;在200 °C时质量损失率为2.61%;在250 °C时质量损失率为11.74%。新型粘合树脂AN220在200 °C以上质量损失增大,在

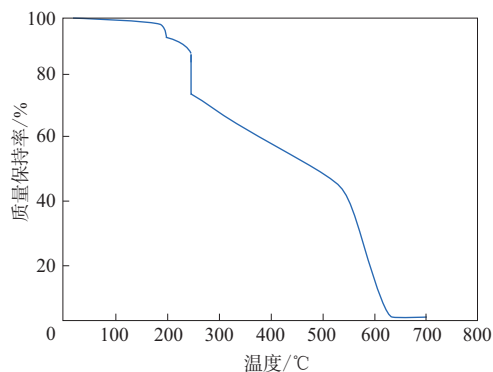


图4 新型粘合树脂AN220的TG曲线
Fig. 4 TG curve of new adhesive resin AN220

200 °C以下质量损失很小,主要是由于游离间苯二酚挥发。

2.3 结构表征

2.3.1 FTIR分析

图5示出了新型粘合树脂AN220的FTIR谱。

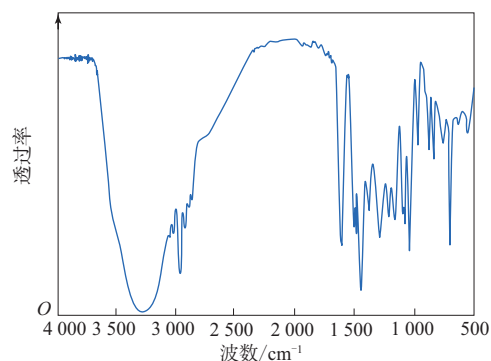


图5 新型粘合树脂AN220的FTIR谱
Fig. 5 FTIR spectrum of new adhesive resin AN220

从图5可以看出,3 306 cm^{-1} 处是OH—的伸缩振动峰,2 930和2 872 cm^{-1} 处是C—H伸缩振动峰^[5],1 605和1 447 cm^{-1} 处是苯环—C=C—双键伸缩振动峰,1 157 cm^{-1} 处是酚羟基面内伸缩振动峰,757 cm^{-1} 处是苯环邻二取代伸缩振动峰。由此可知新型粘合树脂AN220结构具有苯环和羟基等特征基团。

2.3.2 GPC分析

图6示出了新型粘合树脂AN220的GPC谱。

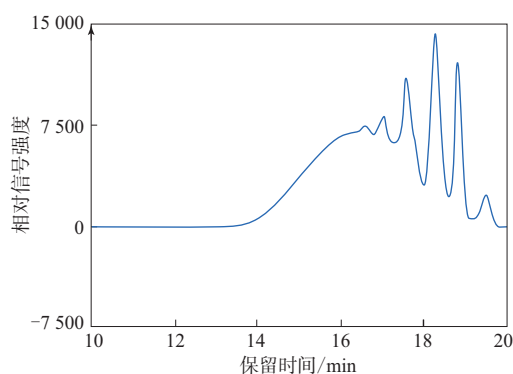


图6 新型粘合树脂AN220的GPC谱
Fig. 6 GPC spectrum of new adhesive resin AN220

通过GPC谱确定新型粘合树脂AN220的数均相对分子质量($\bar{M}_n$)、重均相对分子质量($\bar{M}_w$)和相对分子质量分布指数($\bar{M}_w/\bar{M}_n$)分别为546,964和1.765 6, $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 体现了新型粘合树脂AN220的相对分子质量分布状态,是加工过程中工艺条件,包

括混炼温度、成型压力和硫化条件等的选择依据^[6]。

2.3.3 裂解气相色谱

图7示出了新型粘合树脂AN220在550℃下的裂解气相色谱。从图7可知,4.113 min处裂解产物为甲苯,4.996 min处裂解产物为乙苯,5.428 min处裂解产物为苯乙烯,19.166 min处裂解产物为2-甲基间苯二酚及其同分异构体,12.193 min处裂解产物为间苯二酚,12.357 min处裂解产物为2-甲基间苯二酚,20.0~28.0 min处裂解产物为2-苯乙烯间苯二酚及其同分异构体。

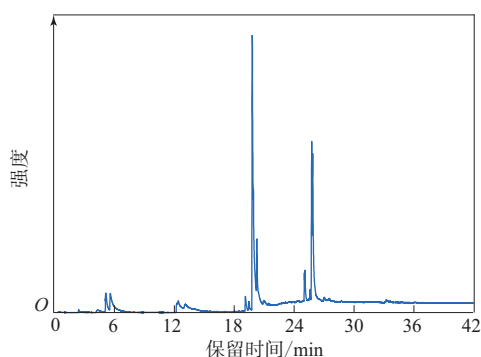


图7 新型粘合树脂AN220在550℃下的裂解气相色谱
Fig. 7 Pyrolysis gas chromatography of new adhesive resin AN220 at 550℃

图8示出了新型粘合树脂AN220在300℃下裂解气相色谱。从图8可知,4.996 min处裂解产物为乙苯,5.428 min处裂解产物为苯乙烯,19.166 min处裂解产物为2-甲基间苯二酚及其同分异构体,12.193 min处裂解产物为间苯二酚,12.357 min处裂解产物为2-甲基间苯二酚,20.0~28.0 min处裂解产物为2-苯乙烯间苯二酚及其同分异构体。

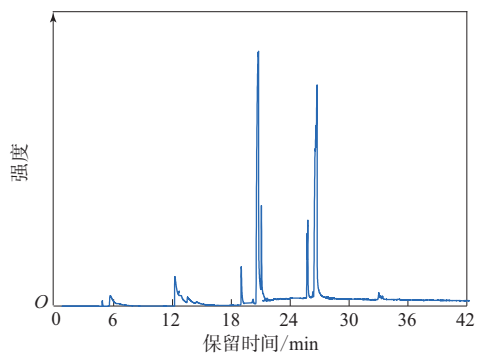


图8 新型粘合树脂AN220在300℃下的裂解气相色谱
Fig. 8 Pyrolysis gas chromatography of new adhesive resin AN220 at 300℃

选择300和550℃两个裂解温度点测试新型粘

合树脂AN220,从定性角度看差异性不大,在550℃下裂解比300℃下裂解多了有机物甲苯和苯乙烯,而其他类定性物质相同。

2.3.4 DSC分析

图9示出了新型粘合树脂AN220的DSC曲线。

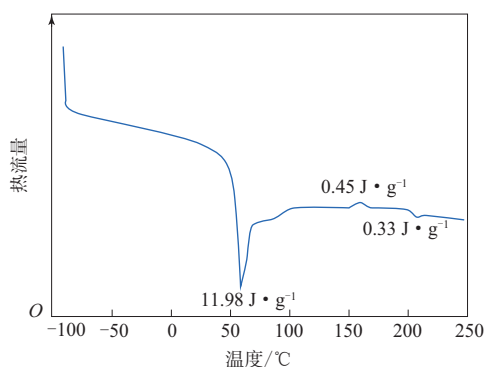


图9 新型粘合树脂AN220的DSC曲线
Fig. 9 DSC curve of new adhesive resin AN220

从图9可以看出:随着温度的升高,新型粘合树脂AN220在54.12℃开始放热,释放能量为11.98 J·g⁻¹;在152.93℃发生吸热现象,吸收能量为0.45 J·g⁻¹;在207.59℃发生放热现象,释放能量为0.33 J·g⁻¹。这表明新型粘合树脂AN220在54.12℃时分子间发生移动,每克样品释放能量为11.98 J;在152.93℃时有游离间苯二酚释放,发生吸热反应,每克样品吸收能量为0.45 J;在207.59℃时有挥发性物质析出,每克样品释放能量为0.33 J。

3 结论

(1) 新型粘合树脂AN220为红棕色颗粒物,软化点为101.5℃,湿气质量分数为0.002 5,加热减量为0.16%,pH值为5.4。

(2) 新型粘合树脂AN220的环保性优异,游离间苯二酚质量分数为0.020 8;100℃下无挥发物产生,150,200和250℃下挥发物相同,为间苯二酚和2-苯乙烯间苯二酚及其同分异构体。

(3) 新型粘合树脂AN220结构是一种新型间苯二酚甲醛树脂(间苯二酚给予体),数均相对分子质量为546,重均相对分子质量为964,在54.12℃时分子间发生移动,释放能量为11.98 J·g⁻¹,152.93℃时有游离间苯二酚释放,发生吸热反应,

吸收能量为 $0.45 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$; 在 207.59°C 时有挥发性物质析出, 释放能量为 $0.33 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] WENNEKES W B, DATTA R N, NOORDERMEER J W M, et al. Fiber adhesion to rubber compounds[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2008, 81 (3): 523–540.
- [2] VANOOIJ W J, HARAKUNI P B. Adhesion of steel tire cord to rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2009, 82 (3): 315–339.
- [3] PATIL P Y, VAN OOIJ W J. Mechanistic study of the role of one-component resins in rubber-to brass bonding in tires[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2004, 77 (5): 891–913.
- [4] 范汝良, 徐立新. 应用新型高活性间苯二酚-甲醛树脂的载重轮胎胎体帘布胶低生热性能研究[J]. 轮胎工业, 2020, 40 (8): 451–457.
- FAN R L, XU L X. Low heat generation property of TBR tire carcass ply compound using highly active resorcinol formaldehyde resin[J]. Tire Industry, 2020, 40 (8): 451–457.
- [5] 蒋化学, 韦春利, 何晓东. 粘合树脂SL-3006在轮胎外层帘布胶中的应用[C]. 第20届中国轮胎技术研讨会论文集. 北京: 中国化工学会橡胶专业委员会、全国橡胶工业信息中心, 2018: 3–5.
- [6] 吴洪全, 黄义钢, 王洋, 等. 间苯二酚-甲醛树脂在全钢载重子午线轮胎带束层胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2018, 38 (2): 98–101.
- WU H Q, HUANG Y G, WANG Y, et al. Application of resorcinol-formaldehyde resin in belt compound of truck and bus radial tire[J]. Tire Industry, 2018, 38 (2): 98–101.
- [7] 谢小梅. 间苯二酚-80在半钢工程机械子午线轮胎带束层胶中的应用[J]. 橡胶科技, 2017, 15 (12): 44–46.
- XIE X M. Application of resorcinol-80 in belt compound of steel belted OTR radial tire[J]. Rubber Science and Technology, 2017, 15 (12): 44–46.
- [8] 林小力. 预分散母胶粒中间苯二酚含量的测试[J]. 中国橡胶, 2021, 37 (4): 49–51.
- LIN X L. Determination of resorcinol content in predispersed master rubber particles[J]. China Rubber, 2021, 37 (4): 49–51.
- [9] HOOD R T, LAMARS R M. Rubber compounding resin[P]. USA: USP 5 049 641, 1991–09–17.
- [10] 王宗明. 实用红外光谱学[M]. 北京: 石油工业出版社, 1982: 154–273.
- [11] 金日光. 高分子物理[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997: 15–18.
- [12] 付友健, 马秀菊, 倪淑杰, 等. 气相色谱法测定粘合树脂中游离间苯二酚含量[J]. 轮胎工业, 2018, 38 (5): 316–317.
- FU Y J, MA X J, NI S J, et al. Determination of free resorcinol content in adhesive resin by gas chromatography[J]. Tire Industry, 2018, 38 (5): 316–317.
- [13] 谭利敏, 李胜华, 王敏, 等. 凝胶渗透色谱-激光光散射法测定甲基-乙烯基-苯基硅橡胶相对分子质量及其分布[J]. 橡胶工业, 2019, 66 (3): 230–233.
- TAN L M, LI S H, WANG M, et al. Determination of molecular weight and its distribution of MPVQ by gel permeation chromatography-laser light scattering method[J]. China Rubber Industry, 2019, 66 (3): 230–233.

收稿日期: 2021-07-17

Characterization of Physicochemical Properties of New Adhesive Resin AN220

CANG Feifei^{1,2}, GONG Han^{3,4}, YANG Xiong^{3,4}, NIU Danwei^{1,2}, ZHANG Cuicui^{1,2},
LI Youwen^{3,4}, HU Bin^{3,4}, ZHAO Min¹

(1. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry Co., Ltd, Beijing 100143, China; 2. Beijing Xiangyuan Rubber and Tyre Inspection Technology Service Co., Ltd, Beijing 100143, China; 3. Zhejiang Hongsheng Chemical Co., Ltd, Shaoxing 312369, China; 4. Zhejiang Xyno Material Science Co., Ltd, Shaoxing 312369, China)

Abstract: The physicochemical properties of the new adhesive resin AN220 were characterized. The results showed that AN220 was a new type of resorcinol formaldehyde resin (resorcinol donor), with a softening point of 101.5°C , a number average molecular weight of 546, a weight average molecular weight of 964, and excellent environmental protection characteristics. The mass fraction of free resorcinol in AN220 was 0.020 8. For AN220, no volatiles were produced at 100°C , and the volatiles at $150, 200$ and 250°C were resorcinol, 2-styrene resorcinol and their isomers. At 54.12°C , the intermolecular movement occurred, and the energy released was $11.98 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$. At 152.93°C , the free resorcinol was released, the endothermic reaction took place, and the absorbed energy was $0.45 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$. At 207.59°C , the volatile compounds were precipitated, and the energy released was $0.33 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$.

Key words: adhesive resin AN220; resorcinol; physicochemical property; softening point; molecular weight; environment protection