

硅烷偶联剂总硫含量与平均硫链长度的测试

王爱盛,徐凯,孙艳玲,陈建军

(山东华盛橡胶有限公司,山东 东营 257000)

摘要:研究固体和液体偶联剂Si69总硫含量与平均硫链长度的测试方法。采用元素分析仪,以管式炉燃烧-红外吸收法测试偶联剂Si69的总硫含量;用质量分数为0.04%的四丁基溴化铵/乙醇/甲醇溶液(体积比为18/45/137)作为流动相,C₁₈柱分离,等度洗脱的方式,采用高效液相色谱仪测试偶联剂Si69的平均硫链长度。结果显示:固体偶联剂Si69试样的总硫含量为11.512%,平均硫链长度为3.59;液体偶联剂Si69试样的总硫含量为21.924%,平均硫链长度为3.60;固体偶联剂Si69总硫含量的测试精密度比液体偶联剂Si69高。

关键词:硅烷偶联剂;总硫含量;平均硫链长度;元素分析;高效液相色谱

中图分类号:TQ330.38⁺7;O657.7⁺2

文章编号:2095-5448(2022)03-0147-05

文献标志码:A

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2022.03.0147



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

白炭黑可以有效降低轮胎的滚动阻力,但其在橡胶中的分散性较差而使其应用受到限制。1945年前后美国联合碳化物公司和美国道康宁公司开发了一系列具有Y-R-Si(OR)₃典型结构的硅烷偶联剂,其兼具可与有机物反应的有机官能团Y、可与无机物反应的硅烷氧基官能团Si(OR)₃,因此可以很好地将白炭黑与橡胶烃连接在一起。20世纪70年代,人们发现双-三乙氧基硅烷-丙基四硫化物即偶联剂Si69(结构式见图1)对白炭黑具有改性作用,可以降低白炭黑表面极性,并提高白炭黑与橡胶的相容性。随着20世纪90年代“绿色轮胎”概念的提出,白炭黑在轮胎中的用量越来越

越大,硅烷偶联剂的应用也迈上了一个新台阶^[1]。根据官能团,硅烷偶联剂可以分为乙烯基类、氨基基类和含硫烃基类等^[2];根据形态,可分为固体与液体。

GB/T 30309—2013《多硫化物硅烷偶联剂》规定硅烷偶联剂的主要检测指标包括灰分、加热减量、杂质含量、丁酮不溶物、闪点、二硫化物含量、总硫含量以及平均硫链长度等^[3](含量用质量分数表示)。其中,硅烷偶联剂的总硫含量和平均硫链长度对于白炭黑原位改性及橡胶的交联程度、胶料性能都有重要影响^[3-4]。因此,实验室有必要对硅烷偶联剂的总硫含量与平均硫链长度这两项关键技术指标进行准确测试。

有机化合物中硫元素的定量分析方法较多,其中,氧瓶燃烧法相对误差较大,硝酸消解有机物的方法^[5-6]有爆炸危险,氧弹燃烧-离子色谱法^[7]操作较繁琐,电感耦合等离子体发射光谱仪法的金属元素会对硫元素的检测产生干扰^[3]。孟春静等^[8]使用液相色谱以质量分数为0.04%的四丁基溴化铵/异丙醇/乙腈溶液作为流动相,采取梯度洗脱的方式测试偶联剂Si69中单质硫与各组分的相对含量。但乙腈作为一种高毒性物质污染性严重。吴艳青

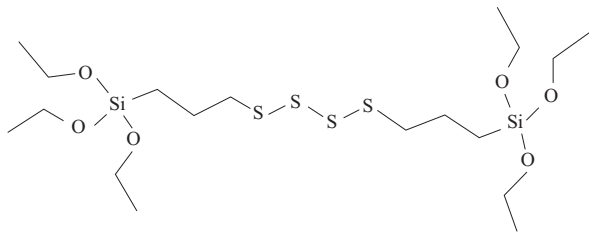


图1 偶联剂Si69结构式

作者简介:王爱盛(1998—),男,山东东营人,山东华盛橡胶有限公司工程师,学士,主要从事橡胶助剂的分析工作。

E-mail:1392296183@qq.com

等^[9]采用高效液相色谱(HPLC)仪,以甲醇/水溶液作为流动相,采取等度洗脱与梯度洗脱变换的方式测试了偶联剂Si69的平均硫链长度。

本工作研究元素分析仪在固体和液体偶联剂Si69硫元素定量分析中的应用,并采用HPLC仪分析两种偶联剂Si69试样的平均硫链长度,为快捷、环保、准确地分析偶联剂Si69的总硫含量与平均硫链长度提供参考。

1 实验

1.1 主要试剂和原材料

固体和液体偶联剂Si69,市售品。高纯氧气,纯度为99.99%;煤粉标准试样,硫元素质量分数为3.17%±0.09%,济南泉东标准物质研究所提供。氧化锌,分析纯,天津市北联精细化工有限公司产品。

1.2 主要仪器

EA4000型碳硫元素分析仪[非分散红外(NDIR)检测器]和陶瓷舟,德国耶拿分析仪器股份公司产品;ME104E型分析天平,精度为0.1 mg,瑞士梅特勒-托利多公司产品;超声波清洗机,深圳市洁盟清洗设备有限公司产品;LC-20A型HPLC仪(自动进样器,进样针容积为10~100 μL),日本岛津公司产品;SPD-20A型紫外可见检测仪,4.6 mm×150 mm×5 μm C₁₈ HPLC色谱柱,DNIR-S型检测器,针筒取样器,美国BD公司产品;针式过滤器(孔径为0.45 μm),上海安谱实验科技股份有限公司产品。

1.3 分析测试

1.3.1 总硫含量

利用外标法测试偶联剂Si69中的硫元素含量。氧气压力为0.5 MPa,燃烧炉温度为1300℃,最大积分时间为600 s,舟负载式进样,进样量为(20±0.5) mg。

1.3.2 平均硫链长度

以质量分数为0.04%的四丁基溴化铵/乙醇/甲醇溶液(体积比为18/45/137)作为流动相,流动相流速设置为1 mL·min⁻¹,等度洗脱,色谱柱温度保持为25℃;进样量为25 μL,检测器波长为254 nm,检测时间为60 min。

2 结果与讨论

2.1 总硫含量测试

采用元素分析仪,以管式炉燃烧-红外吸收法测试偶联剂Si69中的总硫含量。在1300℃富氧状态下,硫元素完全转化为二氧化硫气体,通过NDIR检测器检测其总硫含量。

先绘制标准曲线。分别称取20,40,60,80,100 mg总硫含量为3.17%的煤粉标准试样于陶瓷舟中(注意尽量使煤粉标准试样位于陶瓷舟底部且分布均匀),将陶瓷舟依次放入燃烧炉中检测总硫含量,记录测试数据并作标准曲线(见图2),观察曲线的线性相关因数(R^2)是否合格(R^2 应大于0.999 0)。经计算,该标准曲线 R^2 为0.999 9,满足要求。

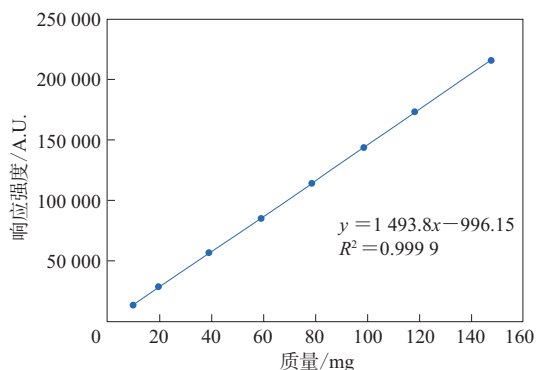
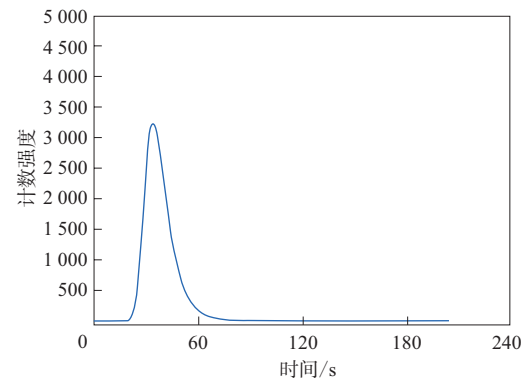


图2 标准曲线

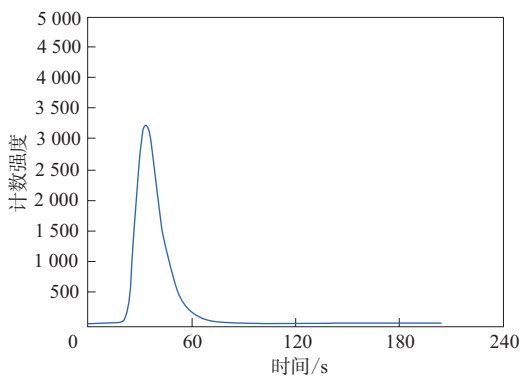
称取20 mg(精确至0.1 mg)固体偶联剂Si69试样于陶瓷舟中,将试样质量输入工作站中进行测试,开始积分后将陶瓷舟送入炉管内,待积分完成后将陶瓷舟取出。做3次平行试验,结果取平均值。称取液体偶联剂Si69试样时,先在陶瓷舟底部铺上20 mg氧化锌,作为阻燃剂^[3]吸收液体偶联剂Si69,防止测试过程中发生爆燃,其他测试步骤与固体偶联剂Si69试样的测试步骤相同,待试验结束后记录数据。

固体和液体偶联剂Si69的总硫含量测试曲线分别见图3和4,测试结果见表1。

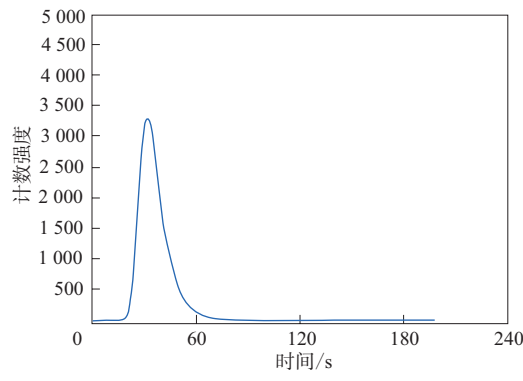
从表1可以看出,固体偶联剂Si69试样的总硫含量为11.512%,液体偶联剂Si69试样的总硫含量为21.924%。分别计算两个试样总硫含量的相对标准偏差(RSD),固体偶联剂Si69试样的RSD为0.05%,液体偶联剂Si69试样的RSD



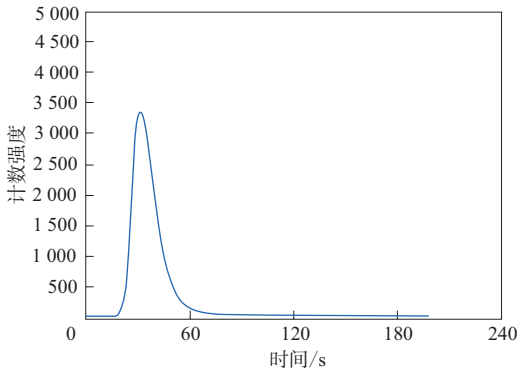
(a) 第1次测试



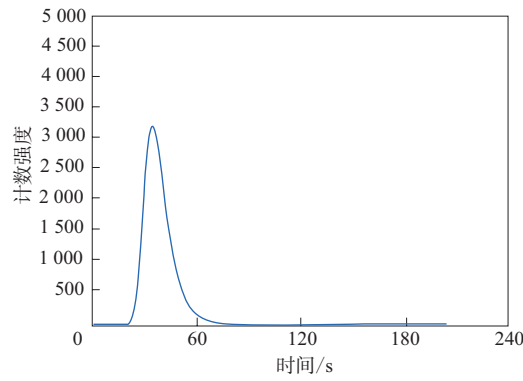
(a) 第1次测试



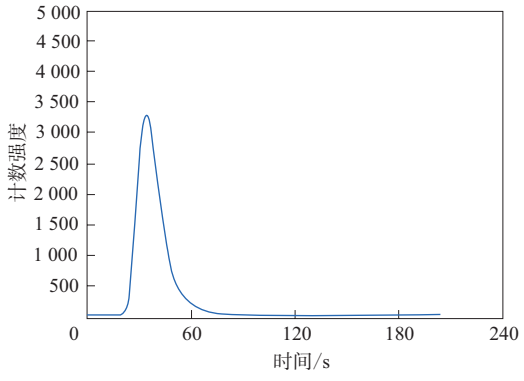
(b) 第2次测试



(b) 第2次测试



(c) 第3次测试



(c) 第3次测试

图3 固体偶联剂Si69的总硫含量测试曲线

图4 液体偶联剂Si69的总硫含量测试曲线

为0.27%，测试精密度良好。其中，固体偶联剂Si69总硫含量的测试结果精密度比液体偶联剂Si69高。

2.2 平均硫链长度测试

称取(160±0.5) mg固体或液体偶联剂Si69试样置于50 mL容量瓶中，用环己烷定容至刻度线处，超声处理30 min至试样完全溶解，将混合均匀的溶液倒入离心瓶中，在3 000 r·min⁻¹的转速

表1 偶联剂Si69中总硫含量测试结果 %

样 品	第1次	第2次	第3次	平均值
固体偶联剂Si69	11.466	11.569	11.511	11.512
液体偶联剂Si69	22.184	21.650	21.937	21.924

下离心20 min，用针筒取样器移取1.5 mL上层清液并用针式过滤器过滤至顶空瓶内备用。设置好HPLC仪条件后开始测试。

计算不同保留时间下HPLC谱的各峰面积，平

均硫链长度(S)计算公式如下。

$$S = \frac{\sum_{i=2}^{10} i \times A_i \times R_i / M_i}{\sum_{i=2}^{10} A_i \times R_i / M_i} \quad (1)$$

式中: i 为硅烷中硫原子数; A_i 为含 i 个硫原子的硅烷的峰面积; R_i 为含 i 个硫原子的硅烷的响应因子(见表2)^[5]; M_i 为含 i 个硫原子的硅烷的相对分子质量。

表2 不同硫链长度硅烷的响应因子

i	相对分子质量	R_i
2	474.8	31.30
3	506.9	8.87
4	539.0	4.88
5	571.0	3.24
6	603.1	2.36
7	635.2	1.82
8	667.2	1.46
9	699.3	1.19
10	731.4	1.00

固体偶联剂Si69试样的HPLC谱见图5,对应的谱峰参数见表3。将参数代入式(1),计算得该试样的平均硫链长度为3.59。

液体偶联剂Si69试样的HPLC谱见图6,对应的谱峰参数见表4。将参数代入式(1),计算得该试样的平均硫链长度为3.60。

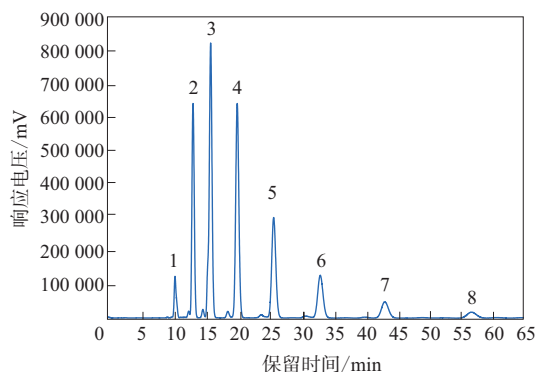


图5 固体偶联剂Si69试样的HPLC谱

表3 固体偶联剂Si69试样的HPLC谱峰参数

峰号	保留时间/min	峰面积	峰号	保留时间/min	峰面积
1	9.878	329 800	5	25.347	1 369 241
2	12.702	1 674 063	6	32.650	760 948
3	15.467	2 646 484	7	42.772	378 274
4	19.630	2 264 878	8	56.369	177 919

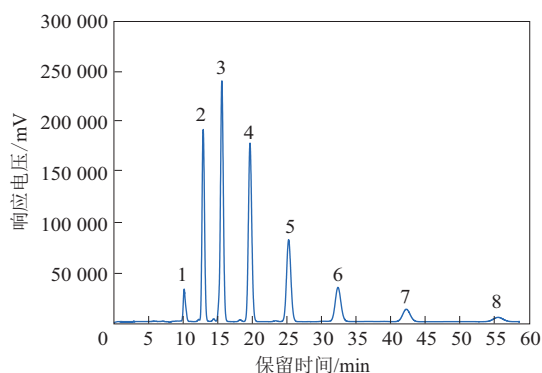


图6 液体偶联剂Si69试样的HPLC谱

表4 液体偶联剂Si69试样的HPLC谱峰参数

峰号	保留时间/min	峰面积	峰号	保留时间/min	峰面积
1	9.908	835 750	5	25.435	3 766 603
2	12.734	5 054 491	6	32.768	2 046 003
3	15.510	7 321 869	7	42.926	988 298
4	19.693	6 325 678	8	56.564	447 782

3 结论

(1) 采用元素分析仪,以管式炉燃烧-红外吸收法测试偶联剂Si69的总硫含量。在1 300 ℃富氧状态下,硫元素完全转化为二氧化硫气体,通过NDIR检测器检测其总硫含量,操作环保、快捷。

(2) 采用HPLC仪测试偶联剂Si69中的平均硫链长度。用质量分数为0.04%的四丁基溴化铵/乙醇/甲醇溶液(体积比为18/45/137)作为流动相,可以很好地将偶联剂Si69中的各物质分离,采用等度洗脱对设备配置要求较低且不需要设置平衡时间,系统恢复到所需流动相比例的操作相对简便。

(3) 固体偶联剂Si69试样的总硫含量为11.512%,平均硫链长度为3.59;液体偶联剂Si69试样的总硫含量为21.924%,平均硫链长度为3.60;测试精密度均较好。固体偶联剂Si69的总硫含量测试精密度比液体偶联剂Si69高。

参考文献:

- [1] 鄢冬,黄仕文,古菊. 偶联剂Si69改性秸秆纳米纤维素对炭黑补强天然橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2019,66(6):422-429.
- [2] 方传杰,樊云峰,赵燕超. 硅烷偶联剂在橡胶中的应用研究进展[J]. 橡胶科技,2019,17(3):125-131.
- [3] 全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会化学助剂分技术委员会. 多硫化物硅烷偶联剂:GB/T 30309—2013[S]. 北京:中国标准

- 出版社,2013.
- [4] 黄汉生. 白炭黑填充轮胎用硅烷偶联剂[J]. 化工新型材料,1998(9):31-32.
- [5] 魏丰华,马广存. SD40硅烷偶联剂中硫含量的测试[J]. 化学分析计量,1999,8(3):18-19.
- [6] 魏丰华,牛林,武素香,等. 电感耦合等离子体光谱法测试硅烷偶联剂中硫含量[J]. 山东科学,2003(3):55-58.
- [7] 邓江华,谭帅霞,吕慧娟,等. 氧弹燃烧-离子色谱法测试橡胶中全硫含量[J]. 特种橡胶制品,2011,32(6):52-54.
- [8] 孟春静,季建英,吴丹. 硅烷偶联剂双-[γ -(三乙氧基)硅丙基]四硫化物(XHG-769)的液相色谱方法分析[J]. 杭州化工,2012,42(3):31-33.
- [9] 吴艳青,李美江,张宁雯,等. 硅烷偶联剂Si-69中单质硫与化合态硫的液相色谱分析研究[J]. 杭州师范大学学报(自然科学版),2014,13(6):575-578,595.

收稿日期:2021-08-10

Determination of Total Sulfur Content and Average Sulfur Chain Length of Silane Coupling Agent

WANG Aisheng, XU Kai, SUN Yanling, CHEN Jianjun

(Shandong Huasheng Rubber Co., Ltd, Dongying 257000, China)

Abstract: The determination of the total sulfur content and average sulfur chain length of solid and liquid silane coupling agent Si69 was studied. The total sulfur content of coupling agent Si69 was measured by tube furnace combustion-infrared absorption method with elemental analyzer. The average sulfur chain length of the coupling agent Si69 was measured by high performance liquid chromatography (HPLC) using C_{18} column separation and isometric elution method, and using tetrabutylammonium bromide with a mass fraction of 0.04%/ethanol/methanol solution as the mobile phase (tetrabutylammonium bromide/ethanol/methanol volume ratio was 18/45/137). The results showed that the total sulfur content of the solid coupling agent Si69 sample was 11.512%, and the average sulfur chain length was 3.59. The total sulfur content of the liquid coupling agent Si69 sample was 21.924%, and the average sulfur chain length was 3.60. The determination precision of the total sulfur content of solid coupling agent Si69 was higher than that of liquid coupling agent Si69.

Key words: silane coupling agent; total sulfur content; average sulfur chain length; elemental analysis; HPLC

玲珑轮胎与中科院青岛生物能源与过程研究所达成战略合作

日前,山东玲珑轮胎股份有限公司(简称玲珑轮胎)与中科院青岛生物能源与过程研究所签署战略合作协议。

玲珑轮胎积极承担企业绿色责任,联合行业优势资源,全面开展轮胎行业绿色低碳领域的研究。中科院青岛生物能源与过程研究所作为中国科学院直属科研机构,聚焦新能源与先进储能、新生物、新材料领域,开展战略性、基础性、前瞻性和系统集成重大创新研究。

双方将充分发挥各自优势,扩大双方的协同效应,共同围绕新材料与先进轮胎制造领域,例如

洁净能源研究利用、硫化蒸汽循环利用、丁戊橡胶在轮胎中的应用研究等,在科技研发与产业化、人才培养、共建研发平台等方面展开深入合作,以新产品、新技术的不断推出,为行业产业结构调整、高端新材料与轮胎制造产业的高质量发展注入新动能。同时,双方将在玲珑园区共建“玲珑中科中试基地”“轮胎新材料产业技术创新中心”等,通过高水平创新平台的打造,加强在新材料领域的研究和拓展,促进双方更多科技成果的转化,加快实现产业化,推进绿色生产、打造绿色产品,依靠科技创新破解绿色发展难题,助力中国轮胎行业绿色可持续发展。

(山东玲珑轮胎股份有限公司)