

高效液相色谱外标法测定硅烷偶联剂中硫脲含量

马德龙, 吴彩英*, 崔亭亭, 张 新, 姜雪静

(山东阳谷华泰化工股份有限公司 国家橡胶助剂工程技术研究中心, 山东 阳谷 252300)

摘要:介绍一种利用高效液相色谱外标法测定硅烷偶联剂中硫脲含量的方法。以乙腈、水为流动相, 硫脲为标准样品, 采用外标法绘制硫脲标准物质峰面积-质量浓度标准曲线, 得出标准曲线的线性回归方程, 从而定性、定量分析硅烷偶联剂中硫脲含量。测定结果有助于硅烷偶联剂合成工艺的进一步优化, 得到稳定、高品质的产品。

关键词:高效液相色谱; 外标法; 硫脲; 硅烷偶联剂

中图分类号: TQ330.38⁺7

文章编号: 2095-5448(2023)08-0407-04

文献标志码: A

DOI: 10.12137/j.issn.2095-5448.2023.08.0407



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

硫脲可应用于化学、工业和农业等领域^[1]。在分析化学方面, 硫脲可用作一类光谱反应试剂; 在工业上, 硫脲及其衍生物常用作金属电镀工艺的添加剂、金属缓蚀剂、橡胶硫化促进剂等; 在农业上可用作农药的重要成分。硫脲遇明火或在高温下可燃, 受热分解, 释放出氮、硫的氧化物等毒性气体, 与氧化剂能发生强烈反应^[2]。

在硅烷偶联剂合成过程中, 原材料中的多硫化钠及其副产物可能会与催化剂反应产生少量硫脲, 影响产品质量。研究发现, 硫脲含量对双-(γ -三乙氧基硅基丙基)四硫化物类硅烷偶联剂性能的影响很大。硫脲具有较强还原性, 与氧原子不同, 硫原子还有一个空轨道, 半径大, 更易极化, 更利于负电荷的分散, 其对催化剂的作用是配位机理。在合成双-(γ -三乙氧基硅基丙基)四硫化物类硅烷偶联剂的过程中, 硫脲的存在会影响催化剂的催化效果, 且由于其配位影响, 在工艺过程中很难去除, 而催化剂会影响产品的颜色及稳定性^[3]。因此, 高含量硫脲对于双-(γ -三乙氧基硅基丙基)四硫化物中硫链的生成及稳定性产生影响,

且在产品常规检测过程中会出现不良现象^[4]。目前硫脲含量的测定方法主要有化学分析法、电化学法、光度法和离子色谱法等^[5]。

偶联剂Si69和Si75是双-(γ -三乙氧基硅基丙基)四硫化物类硅烷偶联剂中的重要品种。鉴于目前我国尚无偶联剂Si69和Si75中硫脲含量的标准测定方法, 本工作研究用高效液相色谱外标法定性和定量分析偶联剂Si69和Si75中的硫脲含量。

1 硫脲对偶联剂Si69和Si75合成过程的影响

1.1 硫脲的结构

硫脲是尿素中的氧被硫替代后形成的化合物, 属于硫代酰胺[$\text{RC}=\text{SNR}_2$, R为烃基]。由于两者电负性的差异, 硫脲与尿素的性质很不相同。硫脲衍生物通常指的是简单硫脲氢被烃基取代后的衍生物。硫脲是平面分子, 在各种硫脲衍生物中C=S的键长并无明显差别。C—N键在某种程度上有双键性质, 因此硫脲与尿素类似, 不易发生取代反应。

1.2 硫脲对硅烷偶联剂合成过程的影响机理

双-(γ -三乙氧基硅基丙基)四硫化物的合成过程如图1所示^[6]。硫脲易与催化剂反应生成一种

作者简介: 马德龙(1985—), 男, 山东阳谷县人, 山东阳谷华泰化工股份有限公司高级工程师, 学士, 主要从事橡胶助剂研发及性能研究。

*通信联系人(caiying_7799@163.com)

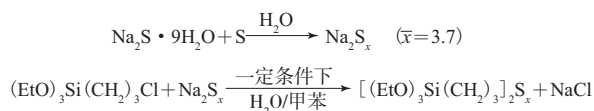


图1 双-(γ -三乙氧基硅基丙基)四硫化物的合成过程
稳定难去除的物质,目前未检测出其结构。因此,硫脲在双-(γ -三乙氧基硅基丙基)四硫化物合成过程中具有很大的隐患。

偶联剂Si69和Si75主要发挥两种作用^[7]:一是改善无机填料在橡胶中的分散,二是促进硫化。硫脲的活性优于硅烷偶联剂中的硫元素,因此硫脲对硅烷偶联剂在胶料中的作用有很大影响;且硫脲通过羟基和巯基式的电离显示弱酸性,会加速偶联剂的水解变质,不利于偶联剂的存储。

文献[8]介绍了一种硫脲法制备3-巯丙基三甲氧基硅烷的方法,其反应路线如图2所示。研究表明,硫脲在一定条件下很容易与 γ -氯丙基三乙氧基硅烷反应生成巯基三乙氧基硅烷,即偶联剂Si69和Si75中的副产物。

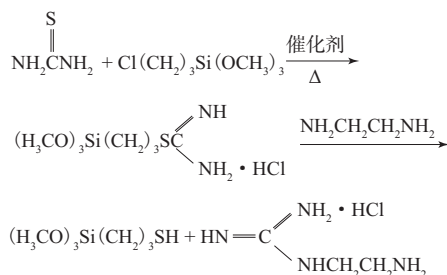
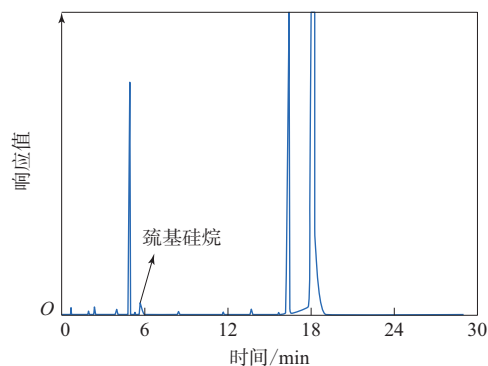


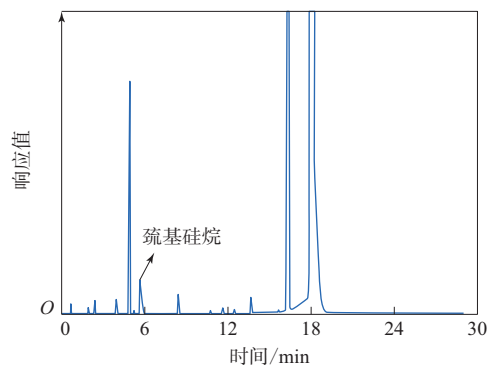
图2 3-巯丙基三甲氧基硅烷反应路线

与偶联剂Si69和Si75相比,巯基硅烷更活泼。硫脲的存在会加速偶联剂Si69和Si75中巯基硅烷含量的增大^[9-11]。在偶联剂Si69合成过程中人为加入少量硫脲,其气相色谱如图3所示,理化性能如表1所示。

从图3和表1可以看出,硫脲含量增大,偶联剂Si69中巯基硅烷的含量增大。这会导致有效物质双-(γ -三乙氧基硅基丙基)四硫化物含量的减小,从而导致偶联剂Si69的闪点降低、杂质含量和加热



(a) 硫脲质量分数为0



(b) 硫脲质量分数为0.3%

图3 偶联剂Si69的气相色谱

减量增大^[12]。进一步试验证明,巯基硅烷含量的增大也会引起偶联剂交联生成难溶、难气化的大分子链物质。因此,硫脲必须在偶联剂合成过程中尽量消除。

2 实验

2.1 主要原材料

乙腈,色谱纯,天津赛孚瑞科技有限公司产品;硫脲,纯度大于99.0%,西陇科学股份有限公司产品;超纯水,自制;偶联剂Si69和Si75,山东阳谷华泰化工股份有限公司产品。

2.2 主要仪器

LC-20AD型可变波长紫外检测器和高效液相色谱仪,日本岛津公司产品;BSA224S型电子天

表1 偶联剂Si69的理化性能

项 目	闪点(闭口)/℃	杂质质量分数/%				加热减量(105℃×2h)/%	pH值
		乙醇	丙基三乙氧基硅烷	巯基硅烷	烯丙基三乙氧基硅烷		
硫脲质量分数为0	156	0	0	0.3	0.3	1.16	7.15
硫脲质量分数为0.3%	120	0.1	0.1	0.9	0.4	1.46	6.46

平,德国赛多利斯公司产品。

2.3 标准溶液的制备

称取适量硫脲标准物置于烧杯中,加入20 mL 甲醇,超声溶解后转移至50 mL容量瓶中,纯甲醇定容至刻度,配成母液;分别精确移取0.1,0.5,1.0,2.0,4.0和6.0 mL母液至50 mL容量瓶中,向容量瓶中加入纯甲醇定容至刻度,得到硫脲标准溶液I,II,III,IV,V,VI^[8]。硫脲标准溶液经0.22 μm 滤膜过滤后进行液相色谱分析,记录硫脲的峰面积,采用外标法绘制硫脲的峰面积-质量浓度标准曲线,得到标准曲线回归方程。

2.4 偶联剂样品溶液的制备

称取1 g(精确至0.1 mg)偶联剂样品置于50 mL具塞的锥形瓶中,加入5 mL二氯甲烷将样品分散均匀;加入25 mL超纯水,在200 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下振荡萃取10 min,静置10 min;准确移取3 mL萃取液的上层水溶液至10 mL容量瓶中,用甲醇定容,摇匀;样品溶液采用0.22 μm 滤膜过滤。取10 μL 样品进行液相色谱分析,记录硫脲的峰面积,根据标准曲线回归方程计算硫脲质量浓度,经公式换算成偶联剂中硫脲的质量分数,平行测试2次。

2.5 液相色谱测试条件

C18型色谱柱(250 mm $\times$ 4.6 mm,5 μm),检测波长 200~260 nm,柱温 30~40 $^{\circ}\text{C}$,流动相为乙腈与水进行梯度洗脱,流速 0.5~1.0 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,进样量 10 μL 。经验证,在该条件下进行检测,成本最低、时间最短、分离效果最好。

3 结果与讨论

3.1 硫脲标准物质的液相色谱

硫脲标准物质的液相色谱如图4所示,峰面积-质量浓度标准曲线如图5所示。

从图4和5可以看出,硫脲的峰型完整,保留时间为3.79 min,峰面积与质量浓度呈良好的线性关系。因此,如果待测样品中含有硫脲,在相同保留时间会出现相应的峰,根据该标准曲线线性回归方程即可计算出硫脲的质量浓度,进而得到样品中的硫脲含量。

3.2 偶联剂样品溶液的液相色谱

偶联剂Si69样品溶液的液相色谱中未发现硫脲。偶联剂Si75样品溶液的液相色谱如图6所示。

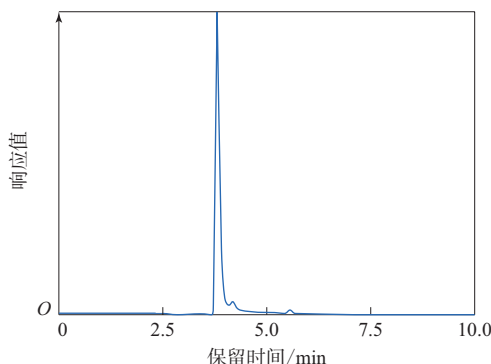


图4 硫脲标准物质的液相色谱

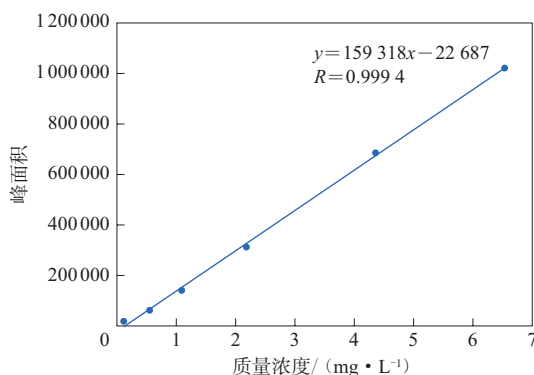


图5 硫脲标准物质的标准工作曲线

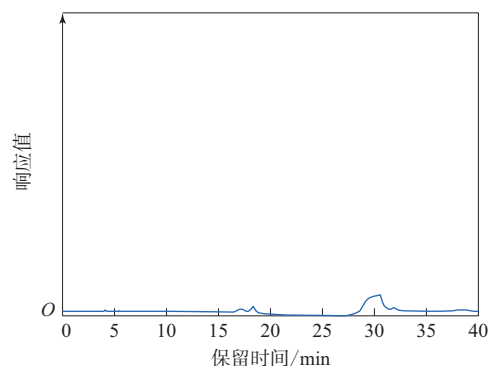


图6 偶联剂Si75样品溶液的液相色谱

从图6可以看出,偶联剂Si75中有少量硫脲存在,将硫脲峰面积代入标准曲线线性回归方程,可得该样品中硫脲的质量分数约为0.08%。因此在产品质量检测中可对偶联剂Si75中的硫脲含量进行标准化指标要求。

4 结论

(1)在双-(γ -三乙氧基硅基丙基)四硫化物合成阶段很容易反应生成少量硫脲;在大量 γ -氯丙基三乙氧基硅烷存在的条件下,硫脲容易与其反

应生成巯基硅烷,进而影响偶联剂产品质量。

(2)我公司建立了硅烷偶联剂中硫脲的定性、定量分析方法。高效液相色谱外标法简单、快捷、准确性高,对于研究偶联剂Si69和Si75的合成机理有更好的指导意义,有利于在合成过程中通过有效途径去除硫脲进而消除硫脲对硅烷偶联剂产品的影响。

参考文献:

- [1] 付鹿,马韵升,姚刚.一种利用HPLC外标法测定硫脲合成中硫脲含量的方法[P].中国:CN 107247103B,2019-10-11.
- [2] 全国化学标准化技术委员会有机化工分技术委员会.工业用硫脲标准:HG/T 3266—2019[S].北京:中国标准出版社,2019.
- [3] 庞文武,陈炳耀,艾书毅,等.硅烷改性密封胶发展前景[J].轻工科技,2019,35(3):24-25.
- [4] KONG G,LU J T,WU H J.Post treatment of silane and cerium salt as chromate replacers on galvanized steel[J].Journal of Rare Earths,2009,27(1):164-168.
- [5] 曹靖丽,王璐,苏钟壁,等.高效液相色谱法测定食品添加剂中硫脲[J].理化检验(化学分册),2012,48(4):484-485.
- [6] 周兴平.新型硅烷偶联剂双-[3-(三乙氧基硅)丙基]-二硫化物的合成[J].应用化工,2003,32(1):49-50,58.
- [7] 郭震,孙钦超,郭香,等.新型硅烷偶联剂对溶聚丁苯橡胶力学性能的影响[J].有机硅材料,2018,32(2):104-108.
- [8] 顾文秀,杨倩,廖学巍,等.巯基硅烷偶联剂的合成[J].有机硅材料,2002,16(5):9-11.
- [9] 王滨,贾维杰,刘峰,等.一种二硫代磷酸根封端巯基硅烷偶联剂及其合成方法和应用[P].中国:CN 112094292A,2020-12-18.
- [10] 刘华侨,顾培霜,朱家顺,等.新型硅烷偶联剂NXT的应用研究[J].橡胶工业,2020,67(5):366-370.
- [11] 姚翔,严诚,吴欣欣,等.不同类型硅烷偶联剂在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用[J].轮胎工业,2023,43(1):30-33.
- [12] 杜明勇,杜晓蒙,杨柳,等.一种低VOC排放的硅烷偶联剂及其制备方法与应用[P].中国:CN 114315887A,2022-04-12.

收稿日期:2023-04-10

Determination of Thiourea Content in Silane Coupling Agent by High-performance Liquid Chromatography External Standard Method

MA Delong, WU Caiying, CUI Tingting, ZHANG Xin, JIANG Xuejing

(Shandong Yanggu Huatai Chemical Co., Ltd, Yanggu 252300, China)

Abstract: A method for the determination of the thiourea content in silane coupling agent by high-performance liquid chromatography (HPLC) external standard method was introduced. HPLC was carried out using acetonitrile and water as mobile phases and thiourea as the standard sample, the standard curve of peak area-mass concentration of the external standard thiourea sample, and the corresponding linear regression equation was then obtained, and thus the thiourea content in silane coupling agents could be qualitatively and quantitatively analyzed. The test results were valuable for optimization of the synthesis process of silane coupling agents to produce stable and high-quality products.

Key words: HPLC; external standard method; thiourea; silane coupling agent

声 明

《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》均不收取审稿费。任何机构、个人以任何名义向作者收取审稿费均为诈骗行为。请广大作者互相转告,勿信诈骗信息。作者投稿请直接登录官网(www.rubbertire.com.cn),在投稿系统中可查询稿件录用结果。有任何疑问请及时与编辑部联系。