

# 硅烷偶联剂——040 的研制与表征

田瑞亭

(菏泽师范专科学校化学系 山东菏泽 274015)

**摘 要** 采用新材料, 新技术合成的双-[3-(三乙氧基)硅丙基]四硫化物, 硫含量达到 22.3%, 收率在 98% 左右。它是橡胶行业的新型助剂。

**关键词** 硅烷偶联剂 CPOS Si-040 橡胶 合成

## Preparation of Silane Coupling Agent

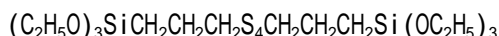
TIAN Ruiting

(Chemistry Department, Heze Teachers College, Heze Shandong, 274015)

**Abstract** Bis-[3-(triethoxy silyl propyl)]tetrasulfide was synthesized by use of new technology and raw materials. Its total sulfur is as high as 22.3% and the yield is about 98%. This compound is a new type of rubber assistant.

**Key words** Silane coupling agent, CPOS, Si-040, Rubber, Synthesis

硅烷偶联剂一双-[3-(三乙氧基)硅丙基]四硫化物是目前新型的橡胶助剂之一, 其牌号为硅烷偶联剂-040(Si-040)。产品为淡黄色液体, b.p.250℃, m.p.-80℃, 能溶于低级醇、酮、甲苯、卤代烃、乙腈、二甲基亚砷等有机溶剂, 不溶于水。分子式为:



该产品在橡胶中所起的作用为生胶的偶联剂, 软化剂和补强剂等; 特别能改善白炭黑在橡胶中的表面活性, 对炭黑也有明显的效果; 它能使硫化胶具有高强度、抗撕裂等特点; 同时具有平衡硫化体系的作用, 还能增强有机物与无机物的粘合作用, 它是高档橡胶制品的必需添加剂。

该产品广泛用于轮胎胎面, 胎体及橡胶与钢丝的粘合(如子午轮胎), 胶辊, 乳胶制品, 传送带, 实心轮胎, 电缆, 鞋底等橡胶制品中。

自 1986 年起, 我们对该课题进行了近百次的实验, 其产品性能和作用与国外对应牌号的产品相同, 某些理化指标已超过国外同类产品; 并组织工业化生产, 在生产中采用了新材料, 新工艺和新技术; 重点攻克了产品的色泽及含硫量低的难题。据文献检索可知, 目前生产该产品主要采用“多硫化钠法”, 此法的不足之处是产品含硫量低, 且不稳定, 达不到国际市场的要求, 因此, 采用硫及其他硫化物为主要原料, 用新工艺来合成, 从而增加了产品的含硫量, 使产品的含硫量稳定在 22%~23%。

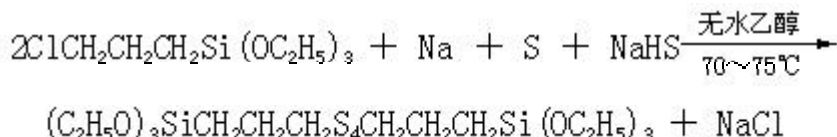
产品经山东省分析测试中心和山东师范大学分析测试中心测试, 各项指标均达到预期的结果, 经山东(青岛、平阴、成山橡胶厂), 武汉、南京、上海、河南等地用户的检验和使用, 质

量良好, 效果稳定。1997 年 7 月有批量产品发往德国, 经检验, 符合国际市场的要求。

## 1 制法

### 1.1 反应原理

反应式如下:



### 1.2 原料及仪器

1.2.1 原料:  $\gamma$ -氯丙基三乙氧基硅烷 (CPOS), 钠, 硫, 硫化钠, 无水亚硫酸钠等。

1.2.2 仪器: 三口瓶, 冷凝器, 电动搅拌器, 真空泵, 红外光谱仪, 质谱仪等。

### 1.3 合成步骤

在装有搅拌器和回流装置的反应器中, 加入适量的无水乙醇做溶剂, 在搅拌下依次加入定量的硫化钠, 钠, 硫磺粉, 无水亚硫酸钠, 保温  $45\sim 50^\circ\text{C}$ , 充分搅拌, 待原料全部溶解, 再加入 CPOS, 温度逐渐升至  $75^\circ\text{C}$ , 回流 4h, 反应结束后, 降至室温, 反应液为固液混合物, 呈淡黄色, 再放料, 静置, 分离, 精制即得成品。

### 1.4 工艺特点

(1) 改“多硫化钠法”为“硫及含硫化合物法”生产。“多硫化钠法”仅使用一种硫化物作原料, 往往达不到硫的填充系数, 用“硫及含硫化合物法”, 增加了产品的含硫量, 可达  $22\%\sim 23\%$ 。

(2) 改变了硫化物直接使用的传统方法; 为原料的预处理, 分层次交叉反应, 再整体合成, 起到了“固硫不失”的作用。

(3) 改常规一次蒸馏为循序渐进的二次蒸馏, 纯化了产品, 提高了收率, 保证了各项指标的要求。

### 1.5 产品的技术指标

其技术指标见表 1。

表 1 产品的技术指标

项 目	指 标	允 差
外观	淡黄色透明液体	
硫含量/%	22~23	$\pm 0.3$
折光率/ $20^\circ\text{C}$	1.4850	$\pm 0.0005$
密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.0735	$\pm 0.0100$
闪点/ $^\circ\text{C}$	$\geq 105$	
pH	7~8	

## 2 结果与讨论

### 2.1 原料的配比

原料的配比对产品分子的形成至关重要, 原料配比见表 2; 原料溶解时的温度及控温方法

见表 3。

表 2 原料的配比

原 料	钠	硫化钠	硫磺粉	CPOS
质量分数/%	2.7~3	16	15~18	76

表 3 各种原料溶解时的温度及控温方法

原 料	温度/℃	控温方法
钠	20~30	由于是放热反应,需用冷水降温
硫化钠	40	若反应温度超过 40℃需降温
硫磺粉	45~55	加入硫磺粉时保持此温度
CPOS	73~75	用热循环水升温

## 2.2 合成阶段

2.2.1 温度的影响 在合成中,需要有一个逐渐升温的延续过程。如果升温过快,会使反应体系中局部受热而导致爆沸,也会使反应液中的有效成份挥发或变质,影响合成效果,产品收率低;温度过低,反应速度慢,偶联反应困难,产品收率下降。因此,合成阶段的温度一般控制在 70~75℃为宜。

2.2.2 时间的影响 时间从 CPOS 加入算起,整个物料加完后反应液呈血红色,保温 75℃搅拌,1h 后逐渐变为橙红色,继续反应 2h,颜色逐渐变为黄色,再回流 1~2h,反应液变为淡黄色,即得最终产品,整个合成过程约 4.5h。

## 3 产品谱图分析

### 3.1 红外光谱图分析

Si-040 的红外光谱图见图 1。

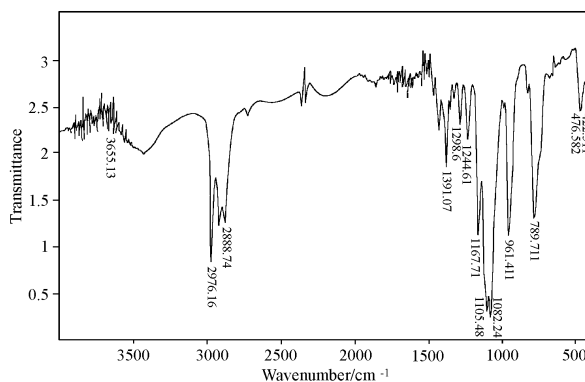


图 1 Si-040 红外光谱图

红外光谱图表明:  $\text{u}/\text{cm}^{-1}$ : 1167.71, 1082.24, 1105.46, 961.41, 为 -Si-O-CH<sub>2</sub>-基团相应的不对称伸缩振动谱带, 峰强而尖。:789.71( $\text{cm}^{-1}$ )为 -Si-C- 的对称伸缩振动谱带。1244.61( $\text{cm}^{-1}$ )为 -Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- 的不对称伸缩振动谱带。1391.07( $\text{cm}^{-1}$ )为 -CH<sub>2</sub>- (C-H)剪式振动谱带。1451( $\text{cm}^{-1}$ ), 为 -CH<sub>2</sub>- (C-H)非平面摇摆的谱带。2888.74, 2976.16( $\text{cm}^{-1}$ )为 -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub> 的不对称伸缩振动谱带。总之, 从红外光谱图看出, 吸收峰与分子中所含的基团是对应的。

### 3.2 质谱分析

Si-040 的质谱图见图 2。

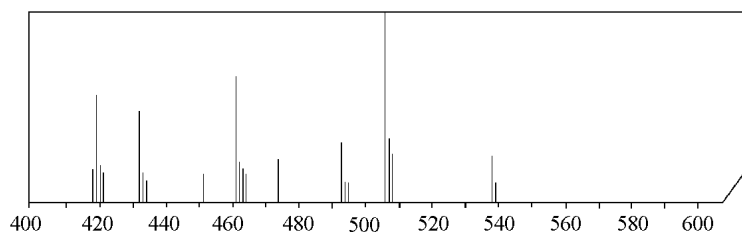


图 2 Si-040 质谱图

从质谱图看, 在 538 处有一个峰。此峰为双-[3-(三乙氧基)硅丙基]四硫化物的离子峰, 另外在 400, 423, 450, 465, 490, 515 处有较强的分子碎片峰。因而质谱谱图的分析结果也与所合成的双-[3-(三乙氧基)硅丙基]四硫化物的结构相一致。

### 4 产品在橡胶中的质量分析

在胶料中各种原料的配方见表 4; 在胶料中的各种技术指标见表 5。

表 4 胶料中各种原料的配方

项目	生胶	ZnO	硬脂酸	炭黑	Si-040	芳烃油	防老剂	硫化促进剂	其它
原料(%)	100	5	3	5	1.5	6	4.5	2.75	1.2

表 5 胶料中的各种技术指标

项 目	指 标
门尼度, ML <sub>T</sub> (100℃)	51.9
焦烧, ts(120℃)/min	35.8
硫化仪数据, (151℃)	
MLI(N,M)	9.1
T10/min	15.18
T90/min	32.8
硫化胶性能, (151℃ × min)	
邵尔 A 型硬度/度	70
拉伸强度/MPa	24.3
300%定伸应力/MPa	10.8
扯断伸长率/%	624
撕裂强度/[KN · m <sup>-1</sup> ](151℃ × 30min)]	116.6
磨耗量/[cm <sup>3</sup> (1.61km) <sup>-1</sup> ](151℃ × 30min)	0.352
老化后性能, (100℃ × 48h)(151℃ × 30min)	
邵尔 A 型硬度/度	72
拉伸强度/MPa	19.4
300%定伸应力/MPa	14.8
扯裂强度/KN · m <sup>-1</sup>	96.6
扯断永久变形%	20

由以上 Si-040 添加在胶料中的各种指标表明, 完全符合用户的要求。

### 5 产品的市场价格及需求前景

近年来, 受产品的性能, 质量及市场需求的影响, 价格有所变动。90 年代我国主要靠进口,

价格在 1.2 万美元/t 左右; 目前国内价格在 6~8 万元/t。产品用衬塑铁桶包装。

随着现代工业,农业,国防科学的飞速发展,对高档橡胶制品的需求量日益增加,对本产品的需求量也越来越大,在目前国际国内市场严重供不应求的情况下,研制该产品具有市场前景好,经济效益高,并改变了高质量产品配套不协调的特点。

#### 参考文献

- [1] 李光亮编著.有机硅高分子化学. 北京:科学出版社, 1999: 23~26.
- [2] Vondracek P. Silane Coupling Agent. Rubb. Chem., Technol., 1984, 57(4):675.