



中华人民共和国国家标准

GB/T 21184—2007

橡胶配合剂 次磺酰胺促进剂 试验方法

Rubber compounding ingredienets—Sulfenamide accelerators—
Test methods

(ISO 11235:1999, NEQ)

2007-11-28 发布

2008-06-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

前 言

本标准与国际标准 ISO 11235:1999《橡胶配合剂 次磺酰胺促进剂 试验方法》的一致性程度为非等效。

本标准与 ISO 11235:1999 的主要技术差异如下：

- 本标准规定的纯度试验方法仅采用了以巯基苯并噻唑溶液还原滴定法中的 A 法和 B 法 (ISO 11235:1999 的 4.1; 本标准的 5.6)；
- 本标准规定的熔点试验方法仅采用了毛细管法 (ISO 11235:1999 的 6.1; 本标准的 5.2)；
- 本标准规定的筛余物试验方法采用干法, 未规定湿筛分的试验方法。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由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 (SAC/TC 35/SC 12) 归口。

本标准主要负责起草单位：中国石油兰州石油化工公司有机厂。

本标准主要起草人：刘铤元、周锁兰、纪莉、王得忠、安方。

橡胶配合剂 次磺酰胺促进剂 试验方法

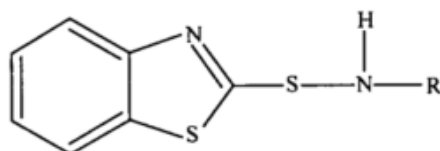
警告:使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

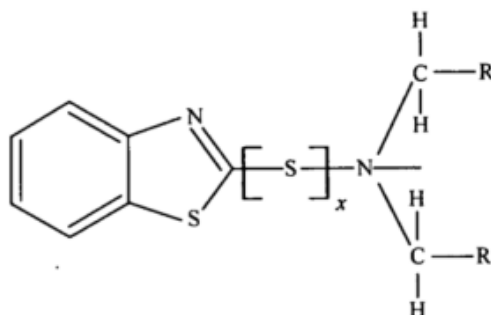
本标准规定了测定次磺酰胺促进剂外观、初熔点、加热减量、灰分、不溶物、游离胺、纯度、干法筛余物的试验方法。

本标准适用于次磺酰胺促进剂的测定。

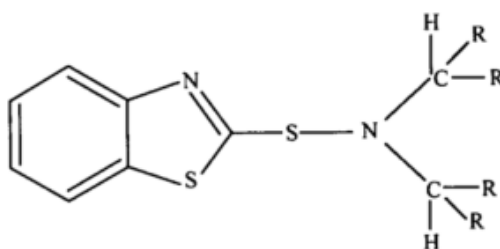
初级酰胺的次磺酰胺(I型)



不受阻二级酰胺的次磺酰胺(II型)



受阻二级酰胺的次磺酰胺(III型)



R 为环己基、叔丁基、二异丙基、二环己基、二氧乙撑基; x 为 1 或 2。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备(GB/T 603—2002,ISO 6353-1:1982,NEQ)

- GB/T 1250 极限数值的表示方法和判定方法
GB/T 6003.1 金属丝编织网 试验筛(GB/T 6003.1—1997,eqv ISO 3310-1:1990)
GB/T 6678 化工产品采样总则
GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—1992,neq ISO 3696:1987)
GB/T 9725 化学试剂 电位滴定法通则(GB/T 9725—1988,eqv ISO 6353-1:1982)
GB/T 11409.1 橡胶防老剂、硫化促进剂 熔点测定方法
GB/T 11409.4 橡胶防老剂、硫化促进剂 加热减量的测定方法
GB/T 11409.5 橡胶防老剂、硫化促进剂 筛余物的测定方法
GB/T 11409.7 橡胶防老剂、硫化促进剂 灰分的测定方法

3 缩略语

下列缩略语适用于本标准:

- MBT 2-硫醇基苯并噻唑
CBS *N*-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺
TBBS *N*-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺
MBS *N*-二氧乙撑基-2-苯并噻唑次磺酰胺
DIBS *N,N*-二异丙基-2-苯并噻唑次磺酰胺
DCBS *N,N*-二环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺

4 采样

以批为单位采样。采样单元数应符合 GB/T 6678 的规定。采样时用采样探子采取上、中、下三部分的样品,混合均匀,用四分法取出不少于 600 g 的试样,分装于两个清洁干燥的磨口瓶(塑料袋)中,密封。瓶(袋)上粘贴标签,注明:产品名称、批号、采样日期等,一瓶供检验,另一瓶保存备查。

5 试验方法

除非另有说明,在分析中所用标准溶液、制剂和制品,均按 GB/T 601、GB/T 603 规定制备。使用确认为分析纯的试剂和符合 GB/T 6682 所规定的三级水。

检验结果的判定按 GB/T 1250 中修约值比较法进行。

5.1 外观

用目视法判断。

5.2 初熔点的测定

按 GB/T 11409.1 规定进行。装试样的毛细管内径(1.2~1.4)mm,玻璃厚度为(0.2~0.3)mm,填充试样(3~6)mm。传热液温度比预测熔点低 25℃时,按 3℃/min 升温,升至比预测熔点低 10℃时,将装试样的毛细管附于温度计上,使试样中心与温度计水银球的中部在同一高度,插入传热液中,并以(1±0.2)℃/min 升温。

5.3 加热减量的测定

按 GB/T 11409.4 的规定进行,称样量约 2 g(精确到 0.1 mg),电热恒温干燥箱的温度控制在(70±2)℃,加热时间为 3 h。

5.4 灰分的测定

按 GB/T 11409.7 的规定进行,称样量约 3 g(精确到 0.1 mg),高温炉温度控制在(750±25)℃,加热时间为 2 h。

5.5 不溶物的测定

5.5.1 试剂

5.5.1.1 甲醇[67-56-1],用于以下试样: CBS, TBBS, MBS, DIBS。

5.5.1.2 环己烷[110-82-7],用于试样;DCBS。

5.5.2 仪器

5.5.2.1 表面皿:直径 150 mm。

5.5.2.2 烧杯:500 mL。

5.5.2.3 砂芯坩埚: G_4 。

5.5.2.4 磁力搅拌器。

5.5.2.5 烘箱:能保持温度在 $(70 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。

5.5.2.6 吸滤瓶:容量 500 mL。

5.5.2.7 洗瓶:容量 500 mL。

5.5.3 分析步骤

称取研细的试样 5 g(精确到 0.1 mg)于烧杯中,用一块表面皿盖住杯口,加入 250 mL 甲醇(如测 DCBS,环己烷代替甲醇),在磁力搅拌器上于 $(25 \pm 5)^\circ\text{C}$ 搅拌 30 min,溶解后,用预先在 $(70 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下恒重的砂芯坩埚抽真空过滤,用约 25 mL 甲醇分三次洗涤烧杯,过滤结束后,用约 25 mL 甲醇洗涤砂芯坩埚两次,保持 2 min 后立即用真空抽吸,此时砂芯坩埚壁应无可见残渣。将砂芯坩埚置于 $(70 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的烘箱中干燥 1 h,取出,在干燥器中冷却至室温,称量(精确到 0.1 mg)。

5.5.4 结果的计算

不溶物以质量分数 X_1 计,数值以%表示,按式(1)计算:

$$X_1 = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

m_1 ——空砂芯坩埚的质量的数值,单位为克(g);

m_2 ——空砂芯坩埚和不溶物的质量的数值,单位为克(g);

m ——试样的质量的数值,单位为克(g)。

5.6 游离胺和纯度的测定

5.6.1 原理

中和游离胺后的次磺酰胺被巯基苯并噻唑(MBT)溶液还原。加入过量盐酸,然后以氢氧化钠溶液滴定未反应的盐酸。

——方法 A:电位滴定法;

——方法 B:指示剂滴定法;

——方法 C:高效液相色谱法。

5.6.2 方法 A

5.6.2.1 试剂

5.6.2.1.1 无水乙醇[64-17-5]

5.6.2.1.2 巯基苯并噻唑:纯度不小于 99.0%。

5.6.2.1.3 盐酸[7641-01-0]标准滴定溶液: $c(\text{HCl})=0.1 \text{ mol/L}$, $c(\text{HCl})=0.5 \text{ mol/L}$ 。

5.6.2.1.4 氢氧化钠[1310-73-2]标准滴定溶液: $c(\text{NaOH})=0.1 \text{ mol/L}$, $c(\text{NaOH})=0.5 \text{ mol/L}$ 。

5.6.2.1.5 溴酚蓝指示液(10 g/L):溶解 1 g 溴酚蓝于少量无水乙醇(5.6.2.1.1)中,用 0.1 mol/L 氢氧化钠标准滴定溶液(5.6.2.1.4)中和至绿色,转移至一个 100 mL 的容量瓶中,用无水乙醇(5.6.2.1.1)稀释至刻度。

5.6.2.1.6 巯基苯并噻唑(40 g/L),新制备的溶液。

称取适量的巯基苯并噻唑(精确到 0.1 g)(5.6.2.1.2),溶于无水乙醇中(5.6.2.1.1)。如果不能完全溶解,可在 $(55 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的温度下加热至溶解。冷却至室温后转移至容量瓶中,用无水乙醇(5.6.2.1.1)稀释至刻度。

5.6.2.2 仪器

5.6.2.2.1 电位滴定仪。

5.6.2.2.2 滴定管:25 mL,分度值 0.05 mL。

5.6.2.2.3 烧杯:250 mL。

5.6.2.2.4 恒温水浴:能够保持温度在 $(55\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 。

5.6.2.2.5 秒表。

5.6.2.2.6 磁力搅拌器。

5.6.2.3 分析步骤

按 GB/T 9725 规定进行。称取约 2 g 的试样(精确到 0.1 mg),加入 50 mL 无水乙醇(5.6.2.1.1),搅拌至溶解。如果需要,在 $(55\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 的温度下加热此溶液,可保留轻微的浑浊。冷却至室温,加 3 滴溴酚蓝指示液(5.6.2.1.5),用 0.1 mol/L 的盐酸标准滴定溶液(5.6.2.1.3)滴定至蓝绿色,记录盐酸标准滴定溶液(5.6.2.1.3)的体积(V_1)。加入 50 mL 新制备的巯基苯并噻唑溶液(5.6.2.1.6),然后立即准确地加入 25 mL 0.5 mol/L 的盐酸标准滴定溶液(5.6.2.1.3)(V_2),于 $(55\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 的恒温水浴中并搅拌此溶液 5 min,用秒表精确地控制。以 0.5 mol/L 的氢氧化钠标准滴定溶液(5.6.2.1.4),用电位滴定仪滴定未反应的盐酸。接近终点时,记录每次加入 0.1 mL 氢氧化钠标准滴定溶液滴定后的电势,直到终点,记录氢氧化钠标准滴定溶液(5.6.2.1.4)的体积(V_3)。

5.6.3 方法 B

5.6.3.1 试剂

5.6.3.1.1 无水乙醇[64-17-5]。

5.6.3.1.2 巯基苯并噻唑:纯度不小于 99.0%。

5.6.3.1.3 盐酸[7641-01-0]标准滴定溶液: $c(\text{HCl})=0.1\text{ mol/L}$, $c(\text{HCl})=0.5\text{ mol/L}$ 。5.6.3.1.4 氢氧化钠[1310-73-2]标准滴定溶液: $c(\text{NaOH})=0.1\text{ mol/L}$, $c(\text{NaOH})=0.5\text{ mol/L}$ 。

5.6.3.1.5 溴酚蓝指示液(10 g/L):溶解 1 g 溴酚蓝于少量无水乙醇中(5.6.3.1.1),用 0.1 mol/L 氢氧化钠标准滴定溶液(5.6.3.1.4)中和至绿色,转移至一个 100 mL 的容量瓶中,用无水乙醇(5.6.3.1.1)稀释至刻度。

5.6.3.1.6 甲苯[108-88-3]。

5.6.3.1.7 无水乙醇(5.6.3.1.1):甲苯(5.6.3.1.6)=5:3(体积比),新制备的溶液。

5.6.3.1.8 巯基苯并噻唑(40 g/L),新制备的溶液。

称取适量的巯基苯并噻唑(5.6.3.1.2),准确至 0.1 g,溶于 5.6.3.1.7 规定的溶液。如果巯基苯并噻唑不能完全溶解,可在不高于 $(55\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 的温度下加热,确保全部溶解。冷却至室温后转移至容量瓶中用 5.6.3.1.7 规定的溶液稀释至刻度。

5.6.3.2 仪器

5.6.3.2.1 磁力搅拌器。

5.6.3.2.2 滴定管:25 mL,分度值 0.05 mL。

5.6.3.2.3 烧杯:250 mL。

5.6.3.2.4 恒温水浴:能够保持温度在 $(55\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 。

5.6.3.2.5 秒表。

5.6.3.3 分析步骤

称取约 2 g 的试样(精确到 0.1 mg),移入烧杯中。加入 50 mL 5.6.3.1.7 规定的溶液搅拌至溶解,如果需要,在 $(55\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 温度下加热此溶液,可以保留轻微的浑浊。冷却至室温,加 3 滴溴酚蓝指示液(5.6.3.1.5),用 0.1 mol/L 盐酸标准滴定溶液(5.6.3.1.3)滴定至蓝绿色,记录盐酸标准滴定溶液(5.6.3.1.3)的体积(V_1),加入 50 mL 新制备的巯基苯并噻唑溶液(5.6.3.1.8),然后立即准确地加入 25 mL 0.5 mol/L 的盐酸(5.6.3.1.3)(V_2)于 $(55\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 的恒温水浴中并搅拌此溶液 5 min,用秒表精确

地控制。加溴酚蓝指示液(5.6.3.1.5)并以 0.5 mol/L 的氢氧化钠标准滴定溶液(5.6.3.1.4)滴定未反应的盐酸到蓝绿色,然后连续地滴至蓝色,记录氢氧化钠标准滴定溶液(5.6.3.1.4)的体积(V_3)。

5.6.3.4 游离胺结果的计算(方法 A 和方法 B)

游离胺以质量分数 X_2 计,数值以%表示,按式(2)计算:

$$X_2 = \frac{V_1 c_1 M_1}{1\,000 \times m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

V_1 ——加入 0.1 mol/L 盐酸标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

c_1 ——加入 0.1 mol/L 盐酸标准滴定溶液的浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——试样质量的数值,单位为克(g);

M_1 ——有关胺的摩尔质量(见表 1)的数值,单位为克每摩尔(g/mol)。

表 1 有关胺的摩尔质量

次磺酰胺	有关胺的摩尔质量/(g/mol)
CBS	99.18
DCBS	181.32
MBS	87.12
TBBS	73.14

5.6.3.5 纯度

次磺酰胺纯度以质量分数 X_3 计,数值以%表示,按式(3)计算:

$$X_3 = \frac{(V_2 c_2 - V_3 c_3) M_2}{1\,000 \times m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

V_2 ——加入 0.5 mol/L 盐酸标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

c_2 ——加入 0.5 mol/L 盐酸标准滴定溶液的浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V_3 ——消耗 0.5 mol/L 氢氧化钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

c_3 ——消耗 0.5 mol/L 氢氧化钠标准滴定溶液的浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——试样的质量的数值,单位为克(g);

M_2 ——次磺酰胺促进剂的摩尔质量(见表 2)的数值,单位为克每摩尔(g/mol)。

表 2 次磺酰胺促进剂的摩尔质量

次磺酰胺	次磺酰胺促进剂的摩尔质量/(g/mol)
CBS	264.40
DCBS	346.58
MBS	252.30
TBBS	238.37

5.6.4 方法 C

5.6.4.1 原理

将样品溶于乙腈中,以高效液相色谱仪(HPLC)分析,用一个温度控制的 C_{18} (ODS)反相柱及紫外(UV)可变波长的检测器测定,被分析的样品纯度由外标法计算。

5.6.4.2 试剂

5.6.4.2.1 冰醋酸[64-19-7]:色谱纯。

5.6.4.2.2 乙腈[75-05-8]:色谱纯。

5.6.4.2.3 甲醇[67-56-1]:色谱纯。

5.6.4.2.4 水:经过 0.45 μm 孔径过滤膜过滤的水。

5.6.4.3 仪器

5.6.4.3.1 高效液相色谱仪。

5.6.4.3.2 记录仪:色谱数据处理机。

5.6.4.3.3 检测器:紫外检测器。

5.6.4.3.4 柱子: C_{18} (ODS)4.6 mm $\times$ 200 mm,5 μm (粒度),能提供 40 000 理论板/m。

5.6.4.3.5 微量注射器:50 μL 或自动进样器。

5.6.4.4 色谱条件

高效液相色谱操作条件如表 3 所示。

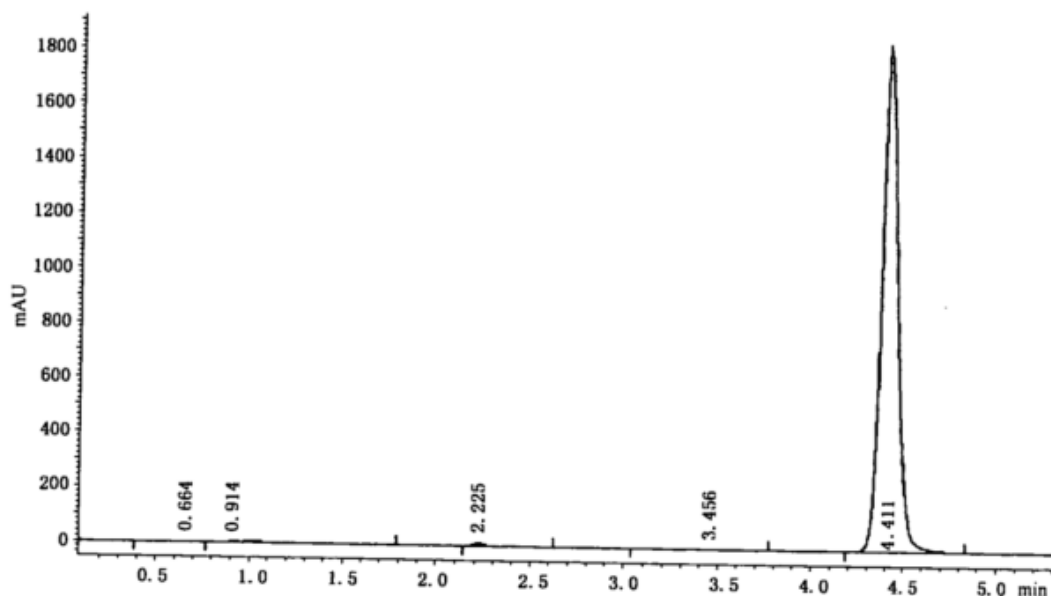
表 3 高效液相色谱操作条件

色谱柱		C_{18} , 5 μm		
柱规格		4.6 mm $\times$ 200 mm		
柱温		(35 $\pm$ 1) $^{\circ}\text{C}$		
检测波长		275 nm		
进样量		20 μL		
流速	DCBS	2.5 mL/min		
	CBS	2.0 mL/min		
	TBBS	1.7 mL/min		
	MBS	1.4 mL/min		
	DIBS	1.0 mL/min		
流动相/% (体积分数)	次磺酰胺	水 ^a	乙腈 ^a	甲醇 ^a
	DCBS	5	95	0
	CBS	20	80	0
	TBBS	30	70	0
	MBS	45	55	0
	DIBS	15	0	85
^a 含有 0.001 mol/L 冰醋酸。				

5.6.4.5 标准物的制备

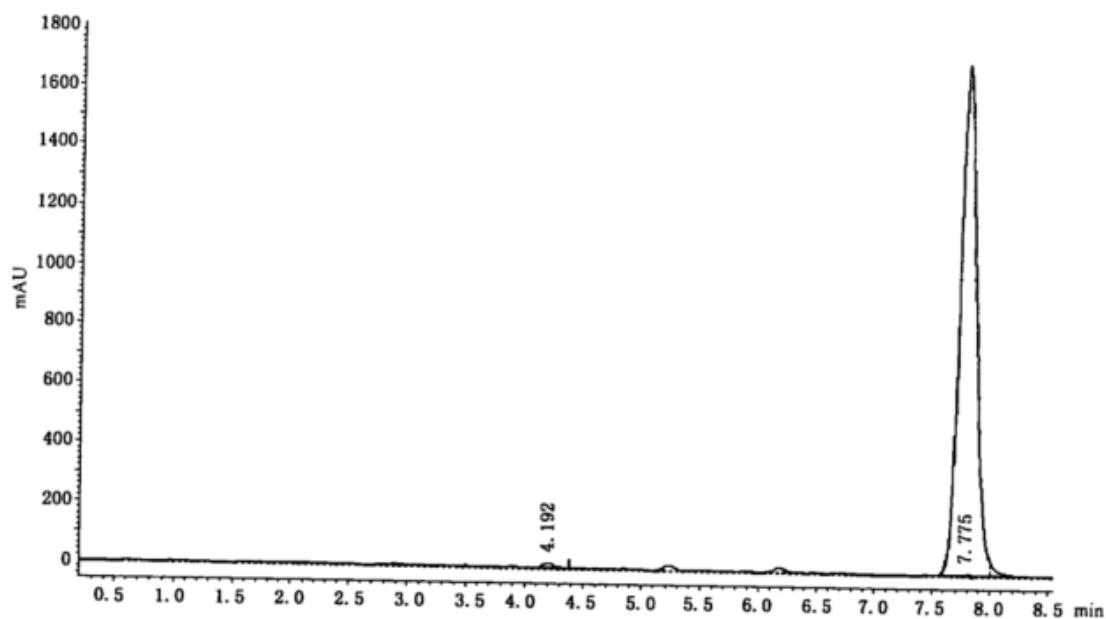
标准物可通过对次磺酰胺的反复重结晶加以提纯。将 100 g 次磺酰胺溶于 200 mL 分析纯试剂 (AR) 甲苯中,轻微加热(50 $^{\circ}\text{C}$)。加 2 g 的活性炭并搅拌 30 min。于一个冰/丙酮的冷却浴中以重力过滤热溶液,真空过滤结晶。从第二次开始的(甲苯)结晶物溶解于热的甲醇中,于冰/丙酮浴中冷却,并真空过滤。重复此醇结晶并在 50 $^{\circ}\text{C}$ 的真空干燥箱中保持一个晚上。重复此步骤,直到获得希望的纯度。标准纯度的估计由杂质的 HPLC 分析及差热分析(DTA)的水平而定。称取约 20 mg(精确到 0.1 mg)的次磺酰胺标准物于一个 100 mL 的容量瓶中,用乙腈稀释至刻度。如果需要,用乙腈连续地稀释,调节标准组分直到获得一个最大的吸光率(峰高)(色谱系统的直线范围)。待仪器稳定,被稀释标准物在 4 h 之内分析。以每 90 d 进行的杂质的 HPLC 分析,进行标准物的纯度(X_s)评价。于 5 $^{\circ}\text{C}$ 或更低的温度下储藏标准物。

按表 3 规定的操作条件对仪器进行正确设定。采用微量进样器或自动进样器进样测试。平行测定两次。典型色谱图见图 1、图 2。



注：4.411 min——硫化促进剂 CBS。

图 1 硫化促进剂 CBS 典型高效液相色谱图



注：7.775 min——硫化促进剂 NOBS。

图 2 硫化促进剂 NOBS 典型高效液相色谱图

5.6.4.6 测定步骤

5.6.4.6.1 校正因子的测定

称取约 20 mg(精确到 0.1 mg)的次磺酰胺标准物于一个 100 mL 的容量瓶中,用乙腈稀释至刻度。[如果需要,用乙腈连续地稀释,调节标准物峰直到获得一个最大的吸光率(峰高)(液相色谱系统的直线范围)]。待仪器稳定,吸 20 μ L 试样进样,标样测定两次,测其峰面积,计算其校正因子。

$$f_s = \frac{m_s}{A_s} \times X_s \quad \dots\dots\dots (4)$$

GB/T 21184—2007

式中:

 f_s ——校正因子; m_s ——次磺酰胺标准物质量的数值,单位为克(g); X_s ——次磺酰胺标准物纯度; A_s ——峰面积。

5.6.4.6.2 测定

与校正因子的测定完全相同的条件下,称取约 20 mg(精确到 0.1 mg)的次磺酰胺试样于一个 100 mL 的容量瓶中,用乙腈稀释至刻度。吸 20 μ L 试样进样。次磺酰胺纯度以质量分数 X_i 计,数值以 % 表示,按式(5)计算:

$$X_i = \frac{f_s \times A_i}{m_i} \times 100 \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

 f_s ——校正因子; m_i ——试样的质量的数值,单位为克(g); A_i ——峰面积。

5.7 筛余物的测定

按 GB/T 11409.5 的干法规定进行测定,试验筛(GB/T 6003.1): ϕ 200 mm $\times$ 50 mm/150 μ m。



GB/T 21184-2007

版权专有 侵权必究

*

书号:155066·1-30800

定价: 14.00 元

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
橡胶配合剂 次磺酰胺促进剂
试验方法

GB/T 21184—2007

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 17 千字
2008年3月第一版 2008年3月第一次印刷

*

书号: 155066·1-30800 定价 14.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533