

原材料·配方

不同碳型结构橡胶油在不溶性硫黄中的应用研究

黄松柏

(中国石油润滑油公司 产品特种油事业部, 北京 100028)

摘要:对比分析不同碳型结构橡胶油对充油型不溶性硫黄性能及应用的影响。结果表明:相比芳香基橡胶油,环烷基橡胶油和石蜡基橡胶油不含有害芳烃,更为环保;芳香基橡胶油不溶性硫黄的热稳定性最差,石蜡基橡胶油不溶性硫黄的热稳定性较好,但易结块,分散性差,环烷基橡胶油不溶性硫黄的热稳定性和分散性最好;使用石蜡基橡胶油不溶性硫黄的硫化胶的物理性能最差,使用芳香基橡胶油不溶性硫黄的硫化胶的物理性能较好,使用环烷基橡胶油不溶性硫黄的硫化胶的物理性能最优。环烷基橡胶油是不溶性硫黄理想的填充油。

关键词:不溶性硫黄;环烷基橡胶油;芳香基橡胶油;石蜡基橡胶油

中图分类号:TQ330.38⁺5/⁺7

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2024)01-0035-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2024.01.0035



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

不溶性硫黄又称聚合硫^[1],为淡黄色粉末,其分子结构为线性,相对分子质量在4 000~40 000之间。不溶性硫黄不溶于二硫化碳,属无定型结构的橡胶硫化剂,分充油型和非充油型两大类^[2-3]。非充油型不溶性硫黄呈粉末状,易飞扬,运输不便,易污染环境^[4],在胶料混炼时不易在橡胶中均匀分散,因此不溶性硫黄一般要进行充油处理,以使其颗粒表面完全被油品所包覆。充油还可防止不溶性硫黄的静电效应,杜绝爆炸,对硫化过程中高温所引起的不溶性硫黄解聚还原也起到一定的抑制作用。不溶性硫黄与橡胶形成互穿网状结构,改善了胶层间的挤压性能,从而提高了橡胶制品的品质^[5]。充油型不溶性硫黄广泛应用于橡胶工业。目前不溶性硫黄已成为子午线轮胎的专用硫化剂^[6-7]。

随着汽车工业的快速发展,子午线轮胎未来几年仍将高速发展,势必带来不溶性硫黄需求量的强劲增长^[8-12]。

昆仑牌橡胶油是国内最早开发的用于不溶性

硫黄生产的专用橡胶油^[13],已得到广泛应用。依据橡胶行业“十四五”规划的要求,围绕绿色轮胎、智能轮胎、仿生轮胎的发展方向,积极推动绿色助剂充油型不溶性硫黄的研发、生产达到世界先进水平具有重要意义。

目前,充油型不溶性硫黄工业化生产的制备方法^[14-19]:将不溶性硫黄粗品粉碎后,先用油性抽提剂(二硫化碳)在优化萃取条件下萃取(不溶性硫黄与油性抽提剂质量比为1:10),然后抽滤,把含有可溶性硫黄的油性抽提剂分离,得到高品质不溶性硫黄,然后将高品质不溶性硫黄与橡胶油混合(橡胶油的质量占比为4%~34%)并加热到一定温度,再在此温度下高速搅拌一定时间,得到充油型不溶性硫黄。

本工作采用三大碳型结构橡胶油,在同一条件下制成充油型不溶性硫黄,以此来考察不同碳型结构橡胶油充油型不溶性硫黄的性能差异,并研究其在轮胎中的应用特性。

作者简介:黄松柏(1968—),男,湖南邵阳人,中国石油润滑油公司高级工程师,硕士,主要从事环烷基油的生产研究与管理工

E-mail:huangsongbai_rhy@petrochina.com.cn

引用本文:黄松柏.不同碳型结构橡胶油在不溶性硫黄中的应用研究[J].橡胶工业,2024,71(1):35-39.

Citation: HUANG Songbai. Study on application of rubber oils with different carbon type structures in insoluble sulfur[J]. China Rubber Industry, 2024, 71(1): 35-39.

1 实验

1.1 主要原材料

硫黄,纯度99.9%,山东双兴新材料有限公司产品;二硫化碳,分析纯,南京化学试剂有限公司产品;芳香基橡胶油、环烷基橡胶油、石蜡基橡胶油,中国石油润滑油公司产品。

1.2 主要设备与仪器

CPA224S型电子天平,德国赛多利斯公司产品;QM-1SP型球磨机,南大试验仪器有限公司产品;BL-1L型反应釜,西安比朗生物科技有限公司产品;EURO-ST DS25型数显搅拌机,德国IKA公司产品;ZDF6021型真空干燥箱,上海精宏试验设备有限公司产品;CAV2200型全自动运动粘度计,美国佳能公司产品;DE40型自动密度计和RE40型自动折光仪,瑞士梅特勒-托利多公司产品;7890B-5977B型单四级杆气质联用仪,美国安捷伦科技公司产品;NX-1型密炼机,上海橡胶机械一厂有限公司产品;LP-S-50型平板硫化机,美国莱伯泰科公司产品;AGS-X型电子拉力机,日本岛津公司产品。

1.3 性能测试

1.3.1 橡胶油的性能

橡胶油的运动粘度按照GB/T 265—1988《石油产品运动粘度测定法和动力粘度计算法》进行测定,测试温度为40℃;闪点按照GB/T 3536—2008《石油产品闪点和燃点的测定法(克利夫兰开口杯法)》进行测定;倾点按照NB/SH/T 0886—2014《石油产品倾点的测定 自动倾斜法》进行测定;折光率按照SH/T 0724—2018《液体烃的折射率和折射色散测定法》进行测定,测试温度为20℃;苯胺点按照GB/T 262—2010《石油产品和烃类溶剂苯胺点和混合苯胺点测定法》进行测定;黏重常数(VGC)按照NB/SH/T 0835—2010《石油馏分黏重常数(VGC)计算法》进行测定;碳型组成按照SH/T 0725—2002《石油基绝缘油碳型组成计算法》进行测定;硫含量按照SH/T 0689—2000《轻质烃及发动机燃料和其他油品的总硫含量测定法(紫外荧光法)》进行测定;氮含量按照SH/T 0657—2007《液态石油烃中痕量氮的测定氧化

燃料和化学发光法》进行测定;烃类组成占比按照SH/T 0659—1998《瓦斯油中饱和烃馏分的烃类测定法》进行测定。

1.3.2 不溶性硫黄的性能

不溶性硫黄的热稳定性按照HG/T 2525—2011《橡胶用不溶性硫黄》中测量方法进行测定;分散性以目测评价,分为好、较好、一般和差4档,好的产品表现为松散态、不成球、不飞扬。

1.3.3 硫化胶的性能

硫化胶的物理性能和耐热老化性能按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 橡胶油的理化性质和烃类结构组成

橡胶油的理化性质和烃类结构组成分别如表1和2所示。

由表1和2可知:石蜡基橡胶油中的直链烷烃含量最高;芳香基橡胶油虽然经过加氢处理,但仍存在有害芳烃,其中单环芳烃含量高,多环芳烃含量较低,因此其在获得与橡胶更好的相容性的同时依旧存在环保问题;环烷基橡胶油中总环烷烃质量分数为96.2%,主要为二、三、四环烷烃,由于环烷基橡胶油采用高压加氢工艺生产,所以其不

表1 橡胶油的理化性质

Tab.1 Physical and chemical properties of rubber oils

项 目	芳香基 橡胶油	环烷基 橡胶油	石蜡基 橡胶油
外观	清澈透明	清澈透明	清澈透明
颜色(赛波特)/号	+21	+30	+30
运动粘度/(mm ² ·s ⁻¹)	30.32	53.85	54.63
密度/(Mg·m ⁻³)	0.905 2	0.898 4	0.847 1
闪点(开口)/℃	171	192	234
倾点/℃	-15	-30	-18
折光率	1.496	1.488	1.469
苯胺点/℃	78	93	113
VGC	0.864	0.840	0.780
碳型组成/%			
C _A ¹⁾	11.5	0.0	0.0
C _N ²⁾	47.0	55.3	23.2
C _P ³⁾	41.5	44.7	76.8
硫含量/(μg·g ⁻¹)	5.0	2.9	1.2
氮含量/(μg·g ⁻¹)	56.0	14.3	40.5
碱性氮含量/(μg·g ⁻¹)	2.9	0.5	0.5

注:1)芳碳率;2)环烷碳率;3)烷基碳率。

表2 橡胶油的烃类结构组成(质量分数)
Tab. 2 Hydrocarbon structure compositions (mass fractions) of rubber oils %

项 目	芳香基 橡胶油	环烷基 橡胶油	石蜡基 橡胶油
直链烷烃	14. 17	3. 80	34. 10
环烷烃			
一环烷烃	30. 74	8. 90	30. 20
二环烷烃	27. 10	27. 50	22. 50
三环烷烃	14. 75	22. 20	8. 80
四环烷烃	1. 40	18. 50	2. 60
五环烷烃	0	13. 20	1. 80
六环烷烃	0	5. 90	0
小计	73. 99	96. 20	65. 90
芳烃			
单环芳烃			
烷基苯	10. 40	0	0
环烷基苯	0. 44	0	0
二环烷基苯	0. 44	0	0
小计	11. 28	0	0
双环芳烃			
萘类	0. 24	0	0
萘类+二苯并呋喃	0. 09	0	0
蒽类	0. 11	0	0
小计	0. 44	0	0
三环芳烃			
菲类	0. 04	0	0
环烷基菲类	0. 02	0	0
小计	0. 06	0	0
四环芳烃			
芘类	0	0	0
蒽类	0	0	0
小计	0	0	0
五环芳烃			
芘类	0. 01	0	0
二苯并蒽	0	0	0
小计	0. 01	0	0
噻吩			
苯并噻吩	0. 01	0	0
二苯并噻吩	0. 01	0	0
萘苯并噻吩	0	0	0
小计	0. 02	0	0
未鉴定芳烃	0. 03	0	0
合计	11. 84	0	0
胶质	0	0	0
总计	100. 00	100. 00	100. 00

含芳烃和金属元素。如果橡胶油中金属物质含量高,可能会加速不溶性硫黄的还原。

2.2 不溶性硫黄的热稳定性和分散性

硫化体系必须确保轮胎胶料在高温混炼和压延过程中的安全性,因此热稳定性成为不溶性硫黄的重要性能。国内不溶性硫黄的热稳定性与国

外同类产品相比仍有相当大的差距。目前国内不溶性硫黄的热稳定性为80%左右,美国施多福化学公司同类产品的热稳定性在90%以上,处于世界领先地位。分散性优劣直接影响不溶性硫黄使用效果,分散性好的不溶性硫黄与橡胶捏合时能均匀分散,硫化效果好。

采用同一批次不溶性硫黄,分别充入芳香基橡胶油、环烷基橡胶油和石蜡基橡胶油,制成橡胶油质量分数为19.8%的充油型不溶性硫黄,考察其热稳定性和分散性,结果如表3所示。

表3 不溶性硫黄的热稳定性和分散性
Tab. 3 Thermal stabilities and dispersions of insoluble sulfurs

项 目	非充油型 不溶性硫黄	充油型不溶性硫黄		
		芳香基 橡胶油	环烷基 橡胶油	石蜡基 橡胶油
不溶性硫黄				
质量分数/%				
加热前	94.84	73.67	74.81	74.50
加热后 ¹⁾	69.82	63.29	65.23	64.39
热稳定性/%	73.62	85.91	87.19	86.42
分散性		一般	好	差

注:1) 加热介质为液体石蜡,加热温度105 ℃,加热时间15 min。

由表3可知:充油型不溶性硫黄的热稳定性优于非充油型不溶性硫黄;环烷基橡胶油不溶性硫黄的热稳定性和分散性最好;石蜡基橡胶油不溶性硫黄的热稳定性较好,但分散性差,易结块;芳香基橡胶油不溶性硫黄由于橡胶油含有不饱和的芳烃而易氧化变质,其热稳定性较差。

2.3 充油型不溶性硫黄在轮胎中的应用

本工作充油型不溶性硫黄(橡胶油质量分数为19.8%)在轮胎胶料中的应用试验配方(用量/份)为:天然橡胶 100,炭黑N375 42,白炭黑 10,氧化锌 8,防老剂 4020 2,充油型不溶性硫黄(变品种) 5,促进剂TBBS 1.2。充油型不溶性硫黄为芳香基橡胶油不溶性硫黄、环烷基橡胶油不溶性硫黄、石蜡基橡胶油不溶性硫黄的试验配方编号分别为1[#],2[#],3[#]。胶料在开炼机上混炼,在平板硫化机上硫化,硫化条件为151 ℃×30 min。硫化胶的物理性能如表4所示。

从表4可以看出,硫化胶的物理性能与不溶性硫黄填充的橡胶油类型密切相关,2[#]配方硫化胶的邵尔A型硬度、100%定伸应力、300%定伸应力、拉

表4 硫化胶的物理性能
Tab. 4 Physical properties of vulcanizates

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
邵尔A型硬度/度	75	76	56
100%定伸应力/MPa	5.38	5.89	4.13
300%定伸应力/MPa	19.66	20.23	15.35
拉伸强度/MPa	20.85	24.56	18.78
拉断伸长率/%	329	368	289
拉断永久变形/%	21	27	33
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	62	68	48

伸强度、拉断伸长率和撕裂强度最高,3[#]配方硫化胶最低。分析原因,石蜡基橡胶油是空间位阻小的直链烃分子结构,更容易迁移至硫化胶表面而导致交联结构不稳定,同时其与橡胶的相容性最差,导致硫化胶的物理性能最差。1[#]配方硫化胶的拉断永久变形最小,原因是芳香基橡胶油的密度最大,溶解性能最好,形成的空间结构最为稳定。但是由于芳香基有极性,会消弱交联点,因此1[#]配方硫化胶的其他性能不如2[#]配方硫化胶。

100℃×48h热老化后硫化胶的物理性能如表5所示。

表5 热老化后硫化胶的物理性能
Tab. 5 Physical properties of vulcanizates after thermal aging

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
邵尔A型硬度/度	81	84	67
100%定伸应力/MPa	9.51	9.57	2.12
拉伸强度/MPa	12.99	16.66	9.12
拉断伸长率/%	143	162	122
拉断永久变形/%	6	7	9
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	25	25	17

从表5可以看出,热老化后硫化胶的物理性能下降,但2[#]配方硫化胶的邵尔A型硬度、100%定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度依旧最高,3[#]配方硫化胶依旧最低,1[#]配方硫化胶的拉断永久变形仍最小。

3 结论

(1)相比于芳香基橡胶油,环烷基和石蜡基橡胶油不含有害芳烃,更为环保。

(2)充油型不溶性硫黄的热稳定性优于非充油型不溶性硫黄;环烷基橡胶油不溶性硫黄的热稳定性和分散性最好;石蜡基橡胶油不溶性硫黄

的热稳定性较好,但易结块,分散性差,不能满足使用要求;芳香基橡胶油不溶性硫黄的热稳定性最差。

(3)使用环烷基橡胶油不溶性硫黄的硫化胶的物理性能最优,使用芳香基橡胶油不溶性硫黄的硫化胶物的理性能较好,使用石蜡基橡胶油不溶性硫黄的硫化胶的物理性能最差。

环烷基橡胶油是不溶性硫黄理想的填充油,将得到更加广泛的应用。

参考文献:

[1] 江碧清. 低温熔融法不溶性硫磺的生产工艺[J]. 化学工业与工程技术,2006,27(2):57-59.
JIANG B Q. Production process of insoluble sulfur with low-temperature melt way[J]. Journal of Chemical Industry & Engineering,2006,27(2):57-59.

[2] 蒋定建,方晓玲. 不溶性硫磺生产工序中稳定剂的选择及效果研究[J]. 山西化工,2014(3):15-18.
JIANG D J, FANG X L. Choice and effect study of stabilizer in producing insoluble sulfur[J]. Shanxi Chemical Industry,2014(3):15-18.

[3] 潘超,蒋延华,宁卫明,等. CrystexTM Cure Pro硫化剂用于半钢轮胎[J]. 橡塑技术与装备,2020,46(17):12-15.
PAN C, JIANG Y H, NING W M, et al. CrystexTM Cure Pro vulcanizing agent used in semi-steel tires[J]. China Rubber/Plastics Technology and Equipment,2020,46(17):12-15.

[4] 李文灿. 不溶性硫磺的合成、改性及其对橡胶性能的影响[D]. 青岛:青岛科技大学,2014.
LI W C. Synthesis and modification of insoluble sulfur and its impact on performance of rubber[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology,2014.

[5] 王勇,武文良,曾崇余,等. 不溶性硫黄的制备及其热稳定性[J]. 精细石油化工,2006(2):27-29.
WANG Y, WU W L, ZENG C Y, et al. Study on the preparation and thermal stability of insoluble sulfur[J]. Speciality Petrochemicals,2006(2):27-29.

[6] 吴立报,黄婉利,罗根祥,等. 不溶性硫磺的结构与热稳定性研究[J]. 石油化工高等学校学报,2016,29(5):22-25.
WU L B, HUANG W L, LUO G X, et al. Structure and thermal stability of insoluble sulfur[J]. Journal of Petrochemical Universities,2016,29(5):22-25.

[7] 陈新民,邹飏,雍占福,等. 不溶性硫黄热稳定性试验研究[J]. 橡胶科技,2017,15(7):48-51.
CHEN X M, ZOU B, YONG Z F, et al. Experimental study on thermal stability of insoluble sulfur[J]. Rubber Science and Technology,2017,15(7):48-51.

- [8] 宋彩霞. 不溶性硫磺生产技术研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2009.
SONG C X. Study on production technology of insoluble sulphur[D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2009.
- [9] 单鑫. 不溶性硫磺的连续气化溶剂法生产工艺[J]. 橡胶工业, 2019, 66(4): 304–306.
SHAN X. Continuous gasification solvent method of insoluble sulfur[J]. China Rubber Industry, 2019, 66(4): 304–306.
- [10] 黄仁和, 李廷希. 催化氧化 H_2S 生产不溶性硫磺的新工艺研究[J]. 山东科技大学学报(自然科学版), 2004, 23(4): 101–104.
HUANG R H, LI T X. Study on new technology for producing insoluble sulphur by catalytic oxidation of hydrogen sulfide[J]. Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2004, 23(4): 101–104.
- [11] 魏亿萍, 曲荣昌, 王龙闯, 等. 采用二流体喷嘴制备不溶性硫磺工艺研究[J]. 化工技术与开发, 2019, 48(8): 60–62.
WEI Y P, QU R C, WANG L C, et al. Preparation of insoluble sulfur by liquid sulfur polymerization and its dispersion properties[J]. Chemical Technology and Development, 2019, 48(8): 60–62.
- [12] 黄凯, 黄黔. 国产不溶性硫磺在全钢载重子午线轮胎过渡层胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2016, 36(8): 472–474.
HUANG K, HUANG Q. Application of domestic insoluble sulfur in transition layer compound of truck and bus radial tire[J]. Tire Industry, 2016, 36(8): 472–474.
- [13] 孙靖先, 黄婉利, 吴立报, 等. 不溶性硫磺在橡胶中的应用研究[J]. 橡胶工业, 2017, 64(2): 104–108.
SUN J X, HUANG W L, WU L B, et al. Application of Insoluble Sulfur in Rubber[J]. China Rubber Industry, 2017, 64(2): 104–108.
- [14] YANG R A, CONN M. Method for oil-treating insoluble sulfur[P]. USA: USP 4238470A, 1980–12–09.
- [15] BRANDS G B. Method of achieving superior dispersions of insoluble sulfur[P]. USA: USP 6423819, 2002–07–23.
- [16] 袁洪娟, 王延臻, 刘晨光. 充油不溶性硫磺制备方法的改进[J]. 精细石油化工, 2006, 23(6): 13–16.
YUAN H J, WANG Y Z, LI C G. Modified method for the manufacture of an oil-treated insoluble sulfur[J]. Speciality Petrochemicals, 2006, 23(6): 13–16.
- [17] KAMAL J. Sulfur production[P]. EUR: EP 3612495A1, 2020–02–26.
- [18] 王柳英, 邱祖民, 邱俊明. 不溶性硫磺的研究进展[J]. 化工科技, 2006, 14(6): 49–53.
WANG L Y, QIU Z M, QIU J M. Research and development of insoluble sulfur[J]. Science & Technology in Chemical Industry, 2006, 14(6): 49–53.
- [19] 产圣, 刘少兵, 陈国强, 等. 不溶性硫磺制备技术探讨[J]. 精细石油化工进展, 2007, 8(3): 40–44.
CHAN S, LIU S B, CHEN G Q, et al. New technique for preparation of insoluble sulfur[J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2007, 8(3): 40–44.

收稿日期: 2023–09–19

Study on Application of Rubber Oils with Different Carbon Type Structures in Insoluble Sulfur

HUANG Songbai

(PetroChina Lubricant Co., Ltd., Beijing 100028, China)

Abstract: The effects of rubber oils with different carbon type structures on the properties and applications of oil-filled insoluble sulfur were comparatively analyzed. The results showed that naphthenic rubber oil and paraffin based rubber oil were more environmentally friendly than aromatic rubber oil, as they did not contain harmful aromatics. Aromatic rubber oil insoluble sulfur had the worst thermal stability. The thermal stability of the paraffin based rubber oil insoluble sulfur was better, but it was prone to clumping and poor dispersibility. Naphthenic rubber oil insoluble sulfur had the best thermal stability and dispersibility. The physical properties of the vulcanizate with the paraffin based rubber oil insoluble sulfur were the worst, while the vulcanizate with the aromatic rubber oil insoluble sulfur had better physical properties. The physical properties of vulcanizate with the naphthenic rubber oil insoluble sulfur were the best. The naphthenic rubber oil was an ideal filling oil for insoluble sulfur.

Key words: insoluble sulfur; naphthenic rubber oil; aromatic rubber oil; paraffin based rubber oil