

不溶性硫黄高温稳定性测定专用液体石蜡性能研究

周建功, 王延臻, 宋春敏, 段红玲, 朱钰青

[中国石油大学(华东) 化学工程学院, 山东 青岛 266580]

摘要: 研究不溶性硫黄(IS)高温稳定性测定专用液体石蜡性质对IS高温稳定性测定结果的影响。结果表明:采用不同液体石蜡所测IS的105和120℃的高温稳定性最大差值分别约为10%和30%;液体石蜡的氮含量对IS高温稳定性测定结果的影响较大,馏程和粘度的影响较小,酸度基本无影响,建议测定用液体石蜡的氮含量小于 $1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,终馏点低于450℃,40℃时的粘度低于 $15\text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 。

关键词: 不溶性硫黄;高温稳定性;液体石蜡;氮含量

中图分类号: TQ330.38⁺5

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2019)08-0627-03

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2019.08.0627

不溶性硫黄(IS)是由普通硫黄聚合而成的线性长链分子,因不溶于二硫化碳而得名,是出色的橡胶硫化剂^[1-2]。与普通硫黄相比,IS具有更优异的硫化性能^[3]。由于IS在橡胶硫化时可更加均匀地分散在胶料中,因此使胶料具有粘合性能优异、不易喷霜和硫化时间短等优点^[4-5],IS可用于轮胎、胶管、胶鞋、电线、电缆、绝缘胶件、汽车橡胶配件、家庭橡胶制品及乳胶制品等的制造^[6-8]。

IS作为亚稳态的链状分子,两端带有自由电子,受热易解聚还原为可溶性硫黄^[9-10]。可通过在制备过程的各阶段加入化学稳定剂以耦合IS两端的自由基,抑制硫链断裂,从而提高其热稳定性^[11-14]。高温稳定性是指在一定温度下IS受热一定时间后未解聚的IS的含量,该性能提出是为了确保经IS硫化的胶料在加工及储存过程中不会因IS还原为可溶性硫黄而发生喷霜现象^[15]。国际标准(ISO 8332:2011)、国家标准(GB/T 18952—2017)和化工行业标准(HG/T 2525—2011)中均对IS热稳定性的测定进行了规定。IS在105℃受热15 min,测定未解聚IS的质量分数,该值应超过0.75。由于在混炼过程中温度可超过120℃,因此橡胶行业要求IS在120℃受热15 min后未解聚IS

质量分数不低于0.45^[16-17]。舒阳等^[18]研究了IS热稳定性的测定条件,各因素影响程度由大到小依次为恒温搅拌器转速、液体石蜡体积、搅拌时加入的二硫化碳体积、冷却时间。

各标准所规定的IS热稳定性测定方法均为双油浴法^[19],即均以硅油用作外油浴,而HG/T 2525—2011和GB/T 18952—2017以液体石蜡为内油浴,ISO 8332:2011以白油为内油浴。测定时作为内油浴的液体石蜡与IS产品直接接触,其组成会影响IS高温稳定性的测定结果。

本工作对液体石蜡氮含量、馏程、粘度和酸度对IS热稳定性测定结果的影响进行了比较,为IS高温稳定性测定专用液体石蜡相关性质标准的建立提供参考。

1 实验

1.1 主要试剂

充油型IS,山东某公司提供;二硫化碳,分析纯,国药集团化学试剂有限公司产品;液体石蜡均为分析纯,1[#],2[#],3[#],4[#],5[#],6[#],7[#]和8[#]产品分别为上海麦克林生化科技有限公司、上海泰坦科技股份有限公司、上海商玺伟康医药用品有限公司、无锡市亚太联合化工有限公司、天津市鼎盛鑫化工有限公司、天津市福晨化学试剂厂、天津市北辰方正试剂厂和国药集团化学试剂有限公司产品。

作者简介: 周建功(1993—),男,山东临沂人,中国石油大学(华东)在读硕士研究生,主要从事不溶性硫黄的制备工艺及其性质测定的研究。

E-mail: zjgzuz@163.com

1.2 测试仪器

Multi EA3100型S/N微量分析仪,德国耶拿分析仪器股份公司产品;CP-3800GC型模拟蒸馏分析仪,美国瓦里安公司产品;SDY-265C型石油产品运动粘度测定器,上海昌吉地质仪器有限公司产品;PHS-3D型pH计,上海精密科学仪器有限公司产品。

1.3 测试分析

按照HG/T 2525—2011对IS的高温稳定性进行测定,并以相同步骤测定120℃下IS的稳定性;液体石蜡的粘度和酸度分别按照GB/T 265—1988和GB/T 258—2016进行测定。

2 结果与讨论

2.1 液体石蜡对IS高温稳定性测定结果的影响

分别量取各液体石蜡倒入玻璃管中,在硅油外油浴中恒温15 min以上,保证试验条件的一致性,分别在105和120℃温度下进行两组IS高温稳定性测试平行试验,取平均值,结果如图1所示。

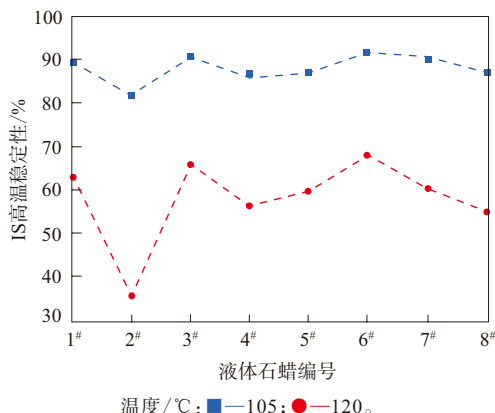


图1 液体石蜡对IS高温稳定性测定结果的影响

由图1可知:采用不同厂家生产的液体石蜡测定IS的高温稳定性,结果存在较大差别,但不同温度下的变化趋势一致;IS高温稳定性测定结果最低的对应的是2#液体石蜡,最高的对应的是6#液体石蜡,105℃下IS高温稳定性最大差值约10%,而120℃下最大差值超过30%。因此,有必要进一步考察液体石蜡各性质与IS高温稳定性测定结果的相关性。

2.2 液体石蜡性质

2.2.1 氮含量

对不同液体石蜡中的氮含量进行测定,得到

1#—8#液体石蜡的氮含量分别为1.08,6.50,0.66,1.54,1.51,1.31,1.59和1.21 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。可见不同厂家生产的液体石蜡氮含量差别较大,2#液体石蜡氮含量最大,为6.50 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,3#液体石蜡氮含量小于1 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,其他均在1.5 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右。与IS高温稳定性测定结果对应分析可知:2#液体石蜡氮含量最大,而所测IS高温稳定性最低;3#液体石蜡氮含量最小,其所测IS高温稳定性相对较高,说明氮含量对IS高温稳定性测定结果影响较大。液体石蜡中氮含量较大主要是由于碱性氮化物含量较大所致,碱性氮化物中氮原子的孤对电子对IS长链分子两端的硫原子具有吸电子诱导作用,从而削弱IS内部S—S键能,促使IS长链容易解聚还原为普通可溶性硫黄^[20-21]。在IS高温稳定性测定过程中,液体石蜡与IS充分接触,高温条件可加速IS解聚还原过程,因此采用氮含量较大的液体石蜡所测IS高温稳定性较低,且在120℃时影响更为显著。根据试验结果,建议IS高温稳定性测定专用液体石蜡的氮含量小于1 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2.2.2 馏程和粘度

不同液体石蜡的馏程分析结果如图2所示。

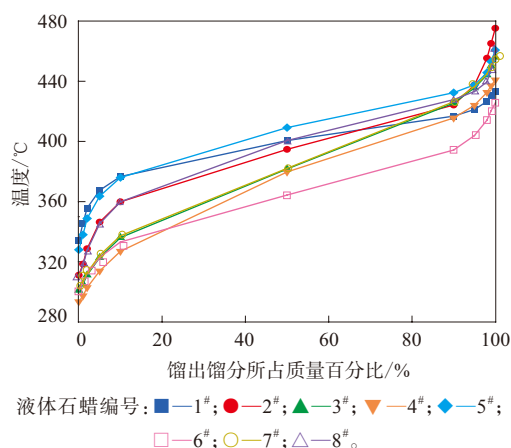


图2 不同液体石蜡实沸点蒸馏曲线

由图2可知,不同液体石蜡的馏程差异较大,但整体在300~450℃之间。

对不同液体石蜡在40℃时的粘度进行测定,得到1#—8#液体石蜡的粘度分别为13.35,19.40,15.21,16.09,18.37,13.61,15.69和18.30 $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。可见不同液体石蜡的粘度相差也较大。将馏程和粘度对应分析可知,终馏点相对较

高的液体石蜡粘度较大。将以上数据与不同液体石蜡所测IS的高温稳定性对应分析可知,粘度较大的液体石蜡所测IS的高温稳定性较低。分析原因可能是在高温稳定性测定过程中,装有IS和液体石蜡的玻璃管在恒温15 min后置于冰水浴中降温,液体石蜡粘度较大会降低其传热速率,从而在一定程度上延长了IS的受热时间,导致所得高温稳定性较低。因此建议IS高温稳定性测定专用液体石蜡的终馏点低于450 °C,40 °C时的粘度小于15 mm² · s⁻¹。

2.2.3 酸度

对不同液体石蜡的酸度进行测定,得到1[#]—8[#]液体石蜡的酸度分别为0.30,0.24,0.18,0.19,0.26,0.28,0.29和0.20 mg(KOH) · (100 mL)⁻¹。可知不同液体石蜡的酸度均不超过0.30 mg(KOH) · (100 mL)⁻¹,酸度与IS的高温稳定性的相关性较小。分析原因可知,油品中的酸性化合物主要是环烷酸类及少量脂肪酸,部分有机酸类对IS的高温稳定性有利^[22],但因液体石蜡中酸类化合物含量较小,故其酸度对IS的高温稳定性测定结果影响较小。

3 结论

采用不同厂家生产的液体石蜡测定IS产品高温稳定性所得结果存在较大差异,在120 °C下所测IS的高温稳定性差值可达30%以上。液体石蜡中氮化物的存在对IS高温稳定性不利;液体石蜡粘度较高可使IS在高温稳定性测定时受热时间延长,从而使测定结果降低;液体石蜡的酸值对IS高温稳定性测定结果影响较小。建议IS高温稳定性测定专用液体石蜡中氮含量小于1 μg · g⁻¹,终馏点低于450 °C,40 °C时的粘度小于15 mm² · s⁻¹。

参考文献:

- [1] 武玺,施凯. 橡胶用不溶性硫黄的发展趋势[J]. 太原理工大学学报,2003,34(1):33-36.
- [2] Calatldo F. A Study on the Structure and Properties of Polymeric Sulfur[J]. Angewandte Makromolekulare Chemie, 1997, 249(1): 137-149.
- [3] 王志霞,陈鸣才,刘红波. 不溶性硫黄的生产和发展现状[J]. 现代化工,2004,24(2):19-22.
- [4] Znak Z O, Olenych R R. Physicochemical Properties of Rubber Composition Vulcanized by Polymeric Sulfur[J]. Materials Science, 2016,52(3):407-413.
- [5] 吴立报. 低温熔融法制备不溶性硫黄试验研究[J]. 橡胶工业, 2018,65(6):673-677.
- [6] 欧阳福生,郝涛远,李跃,等. 不溶性硫黄的制备技术[J]. 化工进展,2015,34(5):1389-1394,1400.
- [7] Reznichenko S A, Markov V V, Sokolova L V. Mechanism of the Stabilization of Polymeric Sulfur[J]. International Polymer Science and Technology,2008,35(5):25-29.
- [8] 杨益文,董文武,夏徐君. 不溶性硫黄分散性的测试与研究[J]. 橡胶科技,2015,13(10):14-18.
- [9] 胡伟庆,吴立报,黄婉利,等. 高热稳定性不溶性硫黄的制备及应用性能评价[J]. 石油化工高等学校学报,2015,28(4):18-21.
- [10] 陈炫廷,沈本贤,黄婉利,等. 差示扫描量热法评定不溶性硫黄热稳定性[J]. 轮胎工业,2016,36(4):250-253.
- [11] El' kin I A, Remizova S V, Nadezhina E A, et al. Synthesis of Stabilized Polymeric Sulfur by Rapid Cooling of Sulfur Melts in the Presence of a, a, a, a, a, a-hexachloro-p-xylene[J]. Russian Journal of Applied Chemistry,2006,79(3):494-496.
- [12] 武文良,王勇,曾崇余,等. 无机卤化物对不溶性硫黄稳定性的影响[J]. 高校化学工程学报,2006,20(3):356-361.
- [13] 韩生,刘成岑,施凯. 卤素给予体对高品位不溶性硫黄稳定性的影响[J]. 太原理工大学学报,2002,33(1):26-28.
- [14] 陈国强,产圣,李辉. 不溶性硫黄稳定剂的选择及效果研究[J]. 石油炼制与化工,2011,42(3):61-65.
- [15] Pyun J, Char K, Lim J. Recent Approaches for the Direct Use of Elemental Sulfur in the Synthesis and Processing of Advanced Materials[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(11):3249-3258.
- [16] 欧阳福生,顾艳哲,郝涛远. 不溶性硫黄的热稳定性研究[J]. 精细石油化工,2015,32(6):41-46.
- [17] 孙靖先,黄婉利,吴立报,等. 不溶性硫黄在橡胶中的应用研究[J]. 橡胶工业,2017,64(2):104-108.
- [18] 舒阳,赵基钢,王荣杰,等. 影响测定不溶性硫黄热稳定性条件的研究[J]. 现代化工,2016,36(5):183-185.
- [19] 张颂,樊廷涛,张焱. 不溶性硫黄的评价方法及发展趋势[J]. 轮胎工业,2014,34(10):579-583.
- [20] 宋彩霞. 不溶性硫黄生产技术研究[D]. 青岛:中国石油大学(华东),2009.
- [21] Wang Y Z, Duan H L, Song C X, et al. Influence of the Filling Oil Compounds and Additives on the Thermal Stability of Insoluble Sulfur[J]. Progress Petrochem Science,2018,1(3):000515.
- [22] Wang Y X, Li F, Wang F, et al. Effects of Olefin and Acid Stabilizers on the Properties of Insoluble Sulfur[J]. Journal of Alloys and Compounds,2018,735:821-827.

收稿日期:2019-02-28