

高温稳定的不溶性硫黄 IS-HS系列

蒲启君

(化工部北京橡胶工业研究设计院 100039)

摘要 介绍了高温稳定的不溶性硫黄 IS-HS系列新产品,并依据硫化学及斜方硫聚合原理分析了不溶性硫黄的制备方法以及返原为可溶性硫黄的物理和化学原因。这种经高温稳定剂 PEF处理的 IS-HS系列产品在 105℃温度下经受 25 min的热作用后的高温稳定性(不溶性硫质量占元素硫质量的分)达 90%以上,而普通不溶性硫黄约降至 5%。考察了碱性物质对稳定性的影响,其中胺类物质的促进返原能力表现为,促进剂胍类(DPG) > 次磺酰胺类(CZ, DZ, OTOS, NOBS) > 秋兰姆类(TM TD) > 噻唑类(M, DM),防老剂酮胺类(RD) > 对苯二胺类(4010NA) > 萘胺类(A),常用于干燥性二、三、四价金属氧化物对其稳定性无明显影响。提出了配方设计中内含不溶性硫黄胶料喷硫可能性的测算方法。

关键词 不溶性硫,聚合硫,稳定性

不溶性硫的化学名称为聚合硫,分子表证为 S_8 。热作用、碱性物质诱发、不合理的储存时间及胶料的配合与加工都能导致不溶性硫过早地返原为普通低分子可溶性硫 S_8 。无论哪种因素造成的返原,都将使不溶性硫黄变质,丧失其不喷硫性质。现代硫化体系必须确保胶料在 160℃以上高温混炼和压延加工的安全性,因此高温稳定性就成为不溶性硫黄的重要特性。近年来,国外开发的耐高温不溶性硫黄已经成为普通不溶性硫黄的换代产品。在我国,上海京海化工总公司生产的高温稳定的不溶性硫黄 IS-HS系列就是这种具有优异高温稳定性的不溶性硫黄新产品。

1 实验

1.1 原材料

主要原材料有:不溶性硫黄, IS-90,非充油产品,不溶性硫质量分数为 91.56%;不溶

性硫黄, IS-97,非充油产品,不溶性硫的质量分数为 97.18%;环烷烃油;热稳定剂 PEF 以上原料均由上海京海化工总公司提供

1.2 试样

IS-HS-9510, IS-HS-7520和 IS-HS-6533 是按新技术标准,用 IS-97 热稳定剂和环烷烃油预分散的复合试样。

1.3 分析方法

(1)元素硫质量分数的测定。室温下将一定质量的试样用正己烷充分淋洗,溶解出其中的环烷烃油,计算剩余质量占试样质量的分

(2)不溶性硫质量分数的测定。室温下将一定质量的试样用二硫化碳充分淋洗,溶解出其中的环烷烃油和可溶性硫,计算剩余质量占元素硫总质量的分

(3)高温稳定性的测定。将试样在 105℃温度下分别经受 5, 10, 15, 20, 25 min 热作用后,计算用方法(1)和(2)测得的不溶性硫质量占元素硫质量的分,即不溶性硫黄产品在不同条件下的高温稳定性

(4)高温稳定性下降率的测定。高温稳定性下降率只是一个相对性概念,并不表征产品中不溶性硫含量的高低,只用来评价热稳定剂的有效性。高温稳定性下降率的计算式

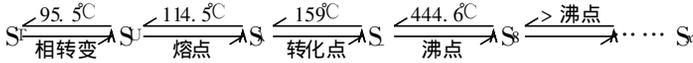
作者简介 蒲启君,男,1940年出生。教授级高级工程师,政府津贴获得者。1965年毕业于四川大学化学系。主要从事橡胶硫化及粘合助剂研究,设计研究了多种系列助剂产品。曾获 1978年全国科学大会奖、部级科技进步三等奖 2次、二等奖 2次、国家级科技进步二等奖 1次。已发表论文 30余篇。现研究方向是橡胶增强材料。

如下:

$$\text{下降率} = \frac{C_{IS}^{RT} - C_{IS}^{HT}}{C_{IS}^{RT}} \times 100\% \quad (1)$$

式中 C_{IS}^{RT} ——室温下不溶性硫的质量分数, % ;

C_{IS}^{HT} ——高温下不溶性硫的质量分数 (即高温稳定性), %.

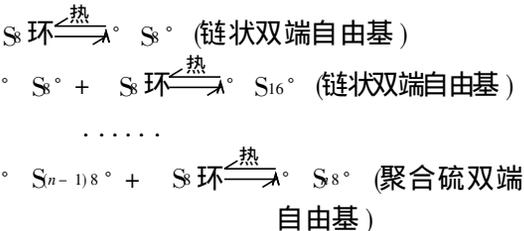


晶系	斜方	单斜			
结构	S ₈ 环	S ₈ 环	S ₈ 环	S _n 链	S ₈ 环
物态	固态	固态	液态	热塑体	气态

如果将热过程中不同的同素异形体缓慢冷却,最后又返原为稳定的斜方硫 S₈。要获得常温下稳定的不溶性硫黄 S₂,通常采用“淬火”(即骤冷)操作,将高温硫熔体或蒸汽所存在的化学平衡“冻结”,把不溶性与可溶性硫在高温下的质量比固定在常温下。这就是制备不溶性硫黄的工艺原理和阻止不溶性硫向可溶性硫返原的物理方法。但是这种未经有效化学稳定的不溶性硫黄产品仍然是不稳定的,甚至可以在数天内返原为可溶性的低分子斜方硫。

2.2 不溶性硫黄 IS 系列的室温稳定性

在化学结构上,不溶性硫黄是一种具有热塑性的硫的线形均聚物,长链分子上的硫原子数可达 $\times 10^6$ 以上,是以斜方硫作为单体在高于 159℃ 温度下经热激发开环聚合制得,反应历程如下:



可以看出,完成链增长的聚合硫分子仍然是双端自由基。在缓慢冷却条件下,这种长链双端自由基随之解聚、环化,又返原为斜方

2 结果与讨论

2.1 硫化学

元素硫有数十种同素异形体。将热力学性质稳定的斜方硫 S₈ 缓慢加热到不同温度,可以观测到不同分子量和化学结构的同素异形体。几种重要的硫的同素异形体的热力学平衡和化学结构如下:

	S ₈ 环	S ₈ 环	S ₈ 环	S _n 链	S ₈ 环
	热塑体	气态	气态	热塑体	气态

硫结晶。在聚合硫双端自由基未经化学稳定处理时,即使实施“淬火”,这种返原过程也是很快的,这就是不溶性硫黄的不稳定性。人们发现,如果用一种化学稳定剂耦合聚合硫双端自由基的自由电子,可以减缓其返原作用。可采用的化学稳定剂有卤素或卤化物,如碘、溴、三氯化铁、四氯化钛、四氯化磷、五氯化磷、四氯化硅、二氯氧硫和三氯氧磷,也可采用含有不饱和键的有机化合物。经过化学稳定剂处理的不溶性硫黄,在高于 105℃ (近于熔点)温度的热作用、碱性物质 (特别是胺) 诱发或长期储存条件下也会发生明显的返原作用。如果由于众多因素使不溶性硫黄产品中不溶性硫质量分数下降至元素硫总质量的 60% 以下,将会发生过多的可溶性硫向胶料表面“喷硫”,引起焦烧。这不仅给橡胶加工造成困难,而且会严重降低硫化质量的均一性和橡胶与钢丝或化学纤维骨架材料的粘合性能,导致橡胶制品残次率上升,行驶中的轮胎还有爆破的危险。因此,半个世纪以来,人们不断地在寻求有效的化学稳定剂。经三氯化铁-硝酸-水三组分氧化-还原稳定体系处理后的 IS 系列的室温储存稳定性见图 1。可以看出,这种稳定技术在室温下是有效的,但在 105℃ 温度下 (橡胶热加工中) 其稳定作用会

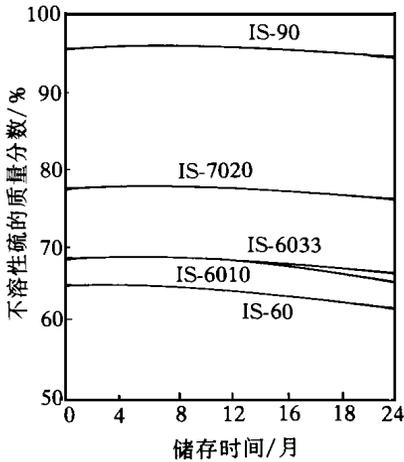


图 1 不溶性硫黄 IS 系列室温储存稳定性

明显下降,说明三氯化铁-硝酸-水三组分氧化还原稳定体系并不是不溶性硫黄的高温稳定剂,见图 2

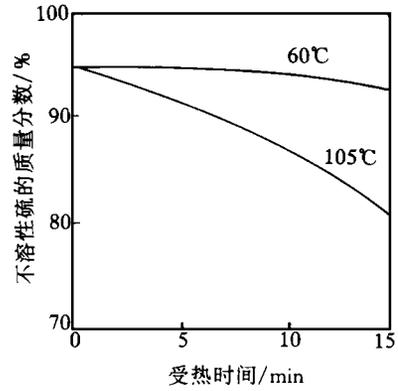


图 2 不溶性硫黄 IS-90 热稳定性

2.3 不溶性硫黄 IS-HS 系列的高温稳定性

目前,轮胎胶料的混炼和硫化都在 160℃ 以上高温的条件下完成的,这就要求不溶性硫黄具有高温稳定性。新近开发出的新型不溶性硫黄 IS-HS 系列产品经过高温稳定剂 PEF 处理表现出优异的耐热性。不溶性硫黄 IS-HS 系列与 IS 系列的高温稳定性对比见表 1

表 1 不溶性硫黄 IS-HS 系列与 IS 系列的高温稳定性对比

产 品	元素硫的质量分数 %	室温下不溶性硫的质量分数 %	105℃ 高温稳定性 %				
			5 min	10 min	15 min	20 min	25 min
IS-HS-9510	89.5	97.7	97.5 (0.20)	97.0 (0.72)	95.6 (2.15)	95.3 (2.46)	94.9 (2.87)
IS-9510	89.5	97.7	91.4 (6.46)	89.5 (8.39)	77.3 (20.9)	66.8 (31.6)	57.3 (41.4)
IS-HS-7520	79.5	97.2	97.1 (0.61)	96.4 (1.45)	95.7 (2.13)	95.6 (2.25)	94.8 (2.47)
IS-7020	79.5	92.1	88.1 (4.34)	85.5 (7.17)	74.8 (18.8)	62.6 (32.0)	57.0 (38.0)
IS-HS-6533	67.5	97.0	96.8 (0.21)	96.3 (0.31)	96.0 (0.93)	94.9 (2.37)	92.4 (4.94)
IS-6033	67.5	91.6	91.0 (0.66)	89.8 (1.97)	84.4 (7.86)	71.5 (21.9)	56.8 (38.0)

注: 括号内数据表示高温稳定性下降率 (%)。

从表 1 看出, IS-HS 试样在 105℃ 下经受 25 min 热处理后的高温稳定性都在 90% 以上,最多下降 5%,而未经高温稳定剂处理的普通不溶性硫黄 IS 系列约降至 57%,下降率高达 38%~41%。对比证明, IS-HS 系列可以确保橡胶高温加工过程中胶料不喷硫,而普通 IS 系列产品,特别是低品位产品,

是难以确保加工安全和提高硫化质量的。

2.4 碱类物质对不溶性硫黄稳定性的影响

实验证明,碱类物质,特别是胺,对聚合硫具有明显的诱发降解作用。橡胶加工用促进剂和防老剂等功能助剂多为有机胺或金属氧化物,因此,考察这些物质对不溶性硫黄稳定性的影响,是不溶性硫黄的重要应用技术。

IS-90 试样与 3% 的各种功能助剂的混合物在 60 和 105 °C 下受热不同时间后的热稳定性分别见图 3 和 4。

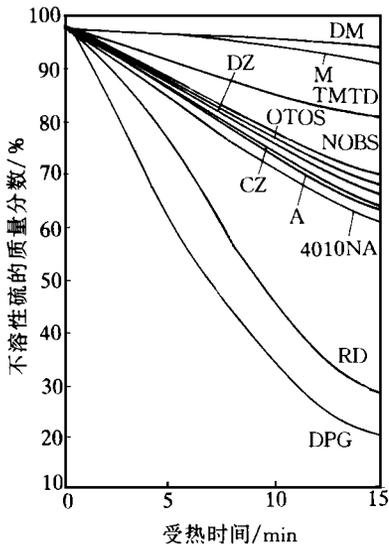


图 3 不同橡胶助剂在 60 °C 温度下对 IS-90 热稳定性的影响

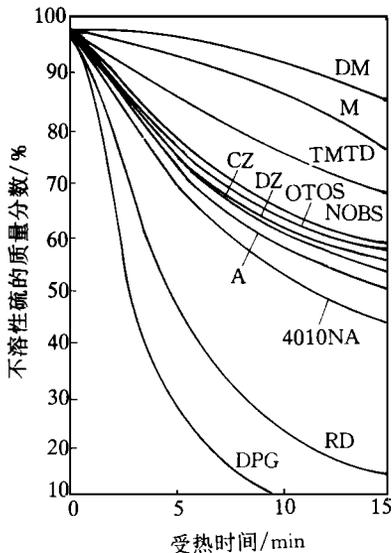


图 4 不同橡胶助剂在 105 °C 温度下对 IS-90 热稳定性的影响

结果表明,橡胶加工常用的促进剂和防老剂都不同程度地促进不溶性硫黄向可溶性

硫黄返原,其促进返原能力的顺序如下:

促进剂: 胍类 (DPG) > 次磺酰胺类 (CZ, DZ, OTOS, NOBS) > 秋兰姆类 (TMTD) > 噻唑类 (M, DM)

防老剂: 酮胺类 (RD) > 对苯二胺类 (4010NA) > 萘胺类 (A)

因此,在用不溶性硫黄作为硫化剂时,设计胶料配方应当充分考虑各种助剂的促进返原能力,即选择适当的助剂品种、配合量及加工温度。

金属氧化物在橡胶工业中主要用作活化剂、促进剂、分散剂或补强剂,主要有二价金属氧化物 (氧化镁、氧化钙、氧化锶、氧化钡、氧化锌、氧化镉、氧化铅)、三价金属氧化物 (三氧化二铝、三氧化二锑、三氧化二镍、三氧化二铋) 和四价氧化物 (二氧化硅、二氧化钛) 等。实验证明,金属氧化物的干燥程度越高,促进返原能力越小,甚至可以忽略,但湿度大的金属氧化物具有明显的促进返原能力。

2.5 喷硫及评价方法

可溶性斜方硫室温下在橡胶烃中的溶解度一般约为 1%。提高温度 (如混炼或压延) 后溶解度随之增大。但是,经混炼或压延后的胶料在室温存放期内要冷至室温,这时的胶料已经成为可溶性硫的过饱和溶液,超过 1% 的那部分硫黄会通过结晶作用向胶料表面迁移。这种迁移活动直到胶料整体从内部向外表面的可溶性硫分布不存在浓度梯度为止。胶料在存放过程中可溶性硫迁移至表面形成结晶的现象称为喷硫,即喷霜。

不溶性硫黄产品自生产出来到橡胶制品硫化之前,首先是发生储存期间 (标准为 6 个月以上) 的慢返原作用,然后是在胶料配合时不可避免地发生由胺类物质诱发的化学返原作用,最后是在胶料高温加工时发生快速和剧烈的热解聚形式的返原作用。因此,欲控制胶料喷硫,除精心选择不溶性硫黄、促进剂、防老剂的品种和用量及胶料加工温度外,还

应当在设计配方时估计胶料喷硫的可能性,即估算胶料在硫化前热加工中共含有多少份可溶性硫黄,计算式如下:

$$n_{SS} = m_{IS} C_{TS} (1 - C_{IS}^{RT} C_{IS}^{HT}) \quad (2)$$

式中 n_{SS} ——热加工中胶料含可溶性硫的份数;

m_{IS} ——按 100份橡胶烃质量配加不溶性硫黄产品的份数;

C_{TS} ——不溶性硫黄产品中总元素硫的质量分数, %。

计算式(2)对充油和非充油产品均适用 n_{SS} 值越小,胶料的不喷硫性越好,加工越安全。由于热稳定剂的有效作用, IS-HS系列产品的高温稳定性很高,以致达到了在充分补偿

各种因素造成的返原损失之后,还能确保胶料中可溶性硫的质量分数不高于橡胶烃质量的 1%。表 2示出了配加 4份各种不溶性硫黄产品胶料的可溶性硫份数 n_{SS} 值。可以看出, IS-HS系列各种产品在高温长时间作用后的可溶性硫份数 n_{SS} 值均远少于 1份,即高温下不存在有可以喷出的多余可溶性硫,而普通 IS系列各种产品的 n_{SS} 值显著多于 1份,即多余的可溶性硫就是室温下可以从胶料中喷出的硫霜。因此在现代高温快速硫化工艺中,高质量分数和高温稳定的不溶性硫黄已经成为普通不溶性硫黄的换代产品,配用这种产品是确保橡胶高温加工安全和提高橡胶制品质量的重要途径。

表 2 配加 4份各种不溶性硫黄产品胶料的 n_{SS} 值

产 品	m_{IS} 份	C_{TS} %	C_{IS}^{RT} %	C_{IS}^{HT} %	n_{SS} 份
IS-HS-9510	4.44	89.5	97.7	94.5	0.306
IS-9510	4.44	89.5	97.7	57.3	1.75
IS-HS-7520	5.0	79.5	97.2	94.8	0.314
IS-7020	5.0	79.5	92.1	57.0	1.89
IS-HS-6533	6.0	67.5	97.0	92.4	0.421
IS-6033	6.0	67.5	91.6	56.8	2.11

注: C_{IS}^{HT} 表示 $105^{\circ}\text{C} \times 25 \text{ min}$ 条件下的高温稳定性

3 结 论

(1)不溶性硫黄的热稳定性与受热温度和时间直接相关,受热温度高,时间长则会产生强烈的返原作用。

(2)热稳定剂 PEF可以有效阻止不溶性硫黄的高温返原作用,使 IS-HS型高质量分数不溶性硫黄在 105°C 温度下受热 25 min 后的质量分数仍保持在 90% 以上,而通常用三氯化铁-硝酸-水稳定体系制得的 IS 产品

则会降至 5%。

(3)胺类物质,特别是促进剂 RD, DPG 和防老剂 4010 NA,会明显促进不溶性硫黄的化学返原。

(4)在配方设计时可以对胶料的喷硫可能性进行估算,如果硫化前热加工过程中可溶性硫黄与橡胶烃的质量比小于 0.01时,可以确保胶料不喷硫。

收稿日期 1997-02-25

High-temperature Stable Insoluble Sulfur IS-HS

Pu Qijun

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry 100039)

Abstract The new types of insoluble sulfur IS-HS were introduced. The preparation of

insoluble sulfur and the physico-chemical causes of its reversion to soluble sulfur were discussed based on the sulfur chemistry and the polymerization mechanism of rhombic sulfur. The stability of new IS-HS products which had been treated with high-temperature stabilizer PEF reached over 90% (final IS content based on element S) after exposure at 105 °C for 25 min. In contrast, the stability of conventional insoluble sulfur was only about 57%. The effect of basic compounds on the stability was investigated. The results showed that the order of amines affecting the reversion was as follows diphenylguanidine accelerators (DPG) > sulfenamides (CZ, DZ, OTOS, NOBS) > thiurams (TMTD) > thiazoles (M, MBTS), keto-amine antioxidants (RD) > terephthalic diamines (4010 NA) > naphthylamines (A); the common dried bi, tri or tetravalent metal oxides didn't show significant effect on the stability. A method for predicting bloom possibility of IS-containing compound in the formula design was proposed.

Keywords insoluble sulfur, polymeric sulfur, stability

Q₂G-III型活性填料在胶鞋花边中的应用

化学工业部碳酸钙专家组,在分析研究目前国内外填料应用情况的基础上,剖析了日本 700“白艳华”产品,运用活化包膜工艺,研制开发了 Q₂G-III型活性填料(已由石家庄袁峪轻钙厂正式投入生产)。该产品采用 NT 交联剂、KR-TTS 偶联剂和润滑剂等优化组成多功能复配型表面活化剂,对粉体(碳酸钙)进行改性,使产品表面生成一分子层,增强了填料与橡胶、塑料的亲性和,提高了产品的性能。

中国人民解放军第三五二零工厂在胶鞋花边胶料中应用 Q₂G-III型活性填料替代轻质碳酸钙进行了试验。实验基本配方为: NR

100; 硫黄 2; 促进剂 1.6; 活性氧化锌 4; 硬脂酸 1; 防老剂 2.5; 石蜡 0.2; 防焦剂 0.25; 陶土 32.14; 着色剂 2.56; 填料用 71.43份 Q₂G-III替代 46.43份碳酸钙,古马隆用量由 5.5份改为 7.14份。结果表明: Q₂G-III替代碳酸钙,胶料的拉伸强度、粘合力有所提高,屈挠性能显著提高(增大了 3 倍),硬度、扯断伸长率和耐磨性能略有下降,且对硫化速度没有影响,各方面性能均满足

标准要求。同时填充量增大,使含胶率由 50.45% 降低至 44.48%,胶料成本降低 0.6 元·kg⁻¹,因而具有推广应用价值。该产品最适用于粘性胶料中,其用量应控制在 40~80份为宜。

(中国人民解放军第三五二零工厂
王永山供稿)

新型摩托车液压制动软管

江苏泰州橡胶总厂推出一种新型摩托车液压制动软管,该产品可使摩托车碟刹系统灵敏度与安全可靠性大大提高。采用从日本引进的世界先进技术生产的这种新型摩托车液压制动软管是碟刹系统理想的软管,在 6.9 MPa 压力下测得的膨胀因数为 0.28~0.34(国家标准规定为 1.08); 在 10.3 MPa 压力下膨胀因数为 0.45~0.56(国家标准规定为 1.38)。另外,这种软管还具有极佳的耐化学药品腐蚀性能,完全适用于所使用的制动液,并能承受多次屈挠及油压系统中温度及压力的骤变,软管脉冲试验均在 20 万次以上不会变形。该产品价格低于国内同类产品,已被春兰集团认可,并与其所产摩托车配套。

(江苏扬州橡胶总厂 晨曦供稿)