

不溶性硫黄的发展现状及评价方法

杜孟成, 王维民

(1. 山东阳谷华泰化工股份有限公司, 山东 阳谷 252300; 2. 国家橡胶助剂工程技术研究中心, 山东 阳谷 252300)

摘要:概述不溶性硫黄的生产工艺现状以及各种工艺的优缺点, 重点介绍不溶性硫黄的发展趋势和评价方法。不溶性硫黄的生产工艺根据硫升温温度和后期淬冷介质的差异分为连续溶剂法、间歇溶剂法和高温水法, 从产品品质、溶剂消耗和生产安全等角度考虑, 连续溶剂法工艺最为先进。不溶性硫黄产品继续向高热稳定性和高分散性方向发展, 热稳定性的评价方法包括差示扫描量热(DSC)熔点法、DSC+高效液相色谱法和恒温油浴过滤法, 分散性评价方法包括粒子电镜照片和粒径分布、混炼胶切面观察法和理化性能测试法。

关键词:不溶性硫黄; 热稳定性; 分散性

中图分类号: TQ330.38⁺5 **文献标志码:** B **文章编号:** 1000-890X(2015)05-0312-06

目前, 不溶性硫黄已经在轮胎尤其是子午线轮胎生产中广泛应用。用不溶性硫黄替代普通硫黄, 可使轮胎的耐磨性能提高 30%~50%, 使用寿命延长 50%, 节省燃油 6%~8%。此外, 不溶性硫黄在橡胶硫化过程或储存过程中有抑制亚硝酸胺的作用, 兼具改善环境的功能^[1]。

不溶性硫黄是硫的链状聚合物, 具有化学惰性, 因在普通硫黄的良溶剂——二硫化碳中不溶而得名。市售的不溶性硫黄通常为不溶性硫黄和普通硫黄的充油混合物。不溶性硫黄通过硫黄聚合反应得到, 其生产有不同的工艺路线。同时, 不溶性硫黄产品控制指标较多, 其中影响其在橡胶中应用的较为关键的指标有热稳定性和分散性。本文概述不溶性硫黄的生产工艺现状及各种工艺的优缺点, 重点介绍不溶性硫黄的发展趋势和评价方法。

1 生产工艺现状及各种工艺优缺点

根据硫升温温度和后期淬冷介质的差异, 不溶性硫黄的生产工艺分为连续溶剂法、间歇溶剂法和高温水法。

1.1 连续溶剂法

目前使用连续溶剂法生产不溶性硫黄的企业

均采用连续化喷硫淬冷工艺, 工艺流程见图 1。该方法具有以下特点: (1) 采用整体连续化工艺, 产品指标一致性较好; (2) 系统自动化水平较高, 封闭性较强, 工艺控制相对严格, 操作环境安全, 污染小; (3) 未聚合的硫可循环使用, 生产成本较低。采用该工艺的代表企业为富莱克斯公司。

1.2 间歇溶剂法

与连续溶剂法连续化喷硫淬冷相比, 国内使用二硫化碳淬冷高温硫黄均采用间歇法, 其工艺流程如图 2 所示。生产过程中的淬冷、熟化、洗涤和干燥等关键环节均在同一个设备中完成。该工艺生产控制过程相对简单, 生产设备较少, 设备产能较低, 与连续溶剂法产品相比产品粒子形状不同, 但均具有较高的热稳定性。阿克思福化工公司研发应用了高温液硫雾化直接法新工艺, 即将液体硫黄加热到 620~650℃, 经压力雾化后淬冷到二硫化碳溶剂中, 产品粒径相对较小, 热稳定性和分散性较好^[2]。与其他采用间歇溶剂法企业的工艺相比, 阿克思福化工公司采用的工艺主要特点为: 液硫升温较高, 通过密闭容器增压使硫黄始终保持液态, 过热液体雾化后与二硫化碳接触发生淬冷。该工艺得到的产品粒径相对较小, 产品热稳定性和分散性均较高。由于采用较高的硫升温温度和压力, 设备的硫腐蚀速度大大加快, 对设备材质要求较高, 因此设备的加工成本和使用成本较高。

作者简介: 杜孟成(1973—), 男, 山东阳谷人, 山东阳谷华泰化工股份有限公司高级工程师, 学士, 主要从事橡胶助剂生产工艺和产品研发工作。

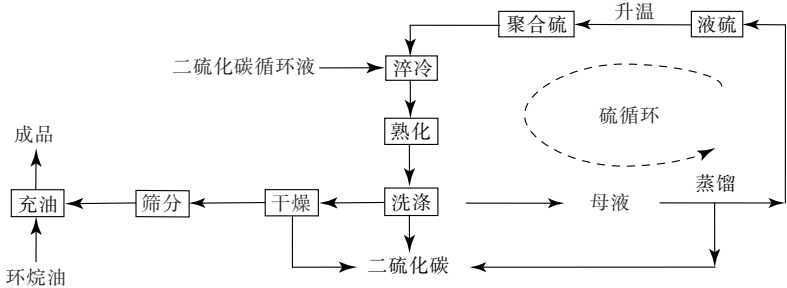


图 1 连续溶剂法工艺流程

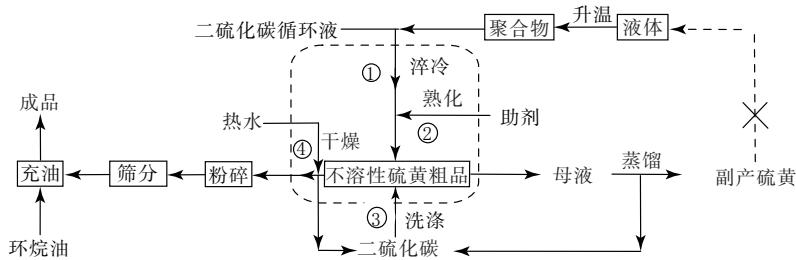


图 2 间歇溶剂法工艺流程

1.3 高温水法

高温水法与溶剂法的差别在于用水作为淬冷介质。高温水法将硫黄汽化后喷入水中,工艺流程如图 3 所示。

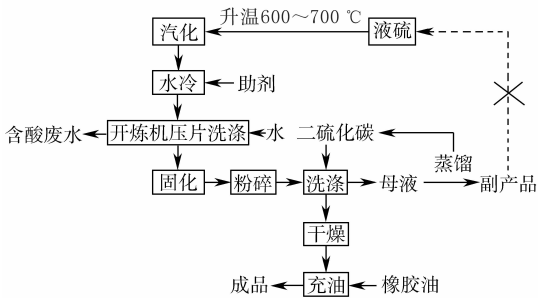


图 3 高温水法工艺流程

由于用水作为淬冷介质,与溶剂法相比,高温水法生产安全性明显提高,同时采用较高的硫黄汽化温度,不溶性硫黄收率较高。但是,与溶剂法相比,高温水法产品热稳定性较差,特别是 $120\text{ }^{\circ}\text{C}\times 15\text{ min}$ 热稳定性指标,高温水法产品热稳定性很少能超过20%。另外,高温水法生产过程需要对产品进行压片洗涤,会产生一定量的工艺废水。采用该工艺的代表企业为江苏宏泰橡胶助剂有限公司。

表 1 示出了国内外主要不溶性硫黄生产厂家及所采用的工艺路线。

表 1 国内外主要不溶性硫黄生产厂家及所采用的工艺路线

序号	厂家名称	工艺路线
1	富莱克斯公司	连续溶剂法
2	日本四国化学公司	连续溶剂法
3	印度 OCCL 公司	间歇溶剂法
4	阳谷华泰化工股份有限公司	间歇溶剂法
5	山东尚舜化工有限公司	间歇溶剂法
6	阿克思福化工有限公司	间歇溶剂法
7	江西恒兴源化工有限公司	间歇溶剂法
8	无锡华盛橡胶新材料科技股份有限公司	高温水法
9	江苏宏泰橡胶助剂有限公司	高温水法
10	潍坊嘉鸿化工有限公司	高温水法

2 发展趋势

近几年,国内不溶性硫黄产量迅速增长。图 4 示出了 2006—2014 年国内不溶性硫黄产量。从图 4 可以看出,2006 年国内不溶性硫黄产量仅为 2.33 万 t,2012 年产量跃升至 6.9 万 t,2013 年产量基本与 2012 年持平,2014 年产量激增至 9.2 万 t。

根据相关数据预测,国内对不溶性硫黄的潜在需求应在 $11\text{ 万 t}\cdot\text{a}^{-1}$ 左右。国内不溶性硫黄产品与以富莱克斯公司为代表的高品质不溶性硫黄相比,在质量上仍存在较明显的差距,现在我国

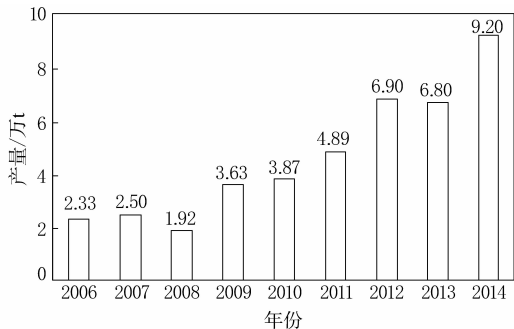


图4 2006—2014年国内不溶性硫黄产量

每年进口3万t高性能不溶性硫黄。

目前,国内轮胎子午化率达到了90%,留给国内不溶性硫黄产能放量增长的空间较小。如何在后续竞争中依靠产品优势占领不溶性硫黄市场,乃至挤压富莱克斯公司控制的全球绝大部分市场,值得关注。未来不溶性硫黄生产发展趋势依然体现在产品品质的竞争和工艺路线的提升方面。

2.1 产品品质发展方向

当前,不溶性硫黄品质继续向高热稳定性和高分散性方向发展。

2.1.1 高热稳定性

热稳定性指在较高温度下受热规定时间不溶性硫黄的保持率。国际标准(ISO 8332:2011)、国家标准(GB/T 18952—2003)、化工标准(HG/T 2525—2011)和多数企业标准均提出了105℃热稳定性测试温度,一般要求不溶性硫黄105℃×15 min条件下的热稳定性保持率不低于75%。不同轮胎企业根据实际情况,一般还提出考察不溶性硫黄在110/120℃×15 min条件下的热稳定性保持率,如山东玲珑轮胎股份有限公司要求不溶性硫黄110℃×15 min条件下的热稳定性保持率不低于76%,杭州中策橡胶有限公司要求不溶性硫黄120℃×15 min条件下的热稳定性保持率不低于40%,风神轮胎股份有限公司要求不溶性硫黄120℃×15 min条件下的热稳定性保持率不低于55%。提出热稳定性数值的依据是确保加入不溶性硫黄后的混炼胶在停放和加工过程中,不会因不溶性硫黄的返原出现喷霜问题。一般认为,橡胶制品中可溶性硫黄用量控制在1份以内时不会喷霜;控制在1~1.5份时有可能喷

霜;大于1.5份时极可能发生喷霜。

2.1.2 高分散性

不溶性硫黄与普通硫黄相比,更易产生静电。不溶性硫黄粒径越小,越容易产生静电,从而产生粒子之间的团聚,导致不溶性硫黄在橡胶中分散变得困难。通过粒径分析发现,富莱克斯公司的不溶性硫黄粒径很小,电镜照片和激光粒度分析仪器检测结果显示,富莱克斯公司的不溶性硫黄大部分粒径在20 μm以下。富莱克斯公司采用的特定生产工艺导致不溶性硫黄产品粒径太小,在推出高分散型不溶性硫黄HDOT 20之前,早期产品在橡胶中应用时,因易产生静电团聚而导致分散性很差,影响最终橡胶制品的理化性能。关于橡胶用不溶性硫黄的合适粒径问题,行业标准和以富莱克斯公司为代表的多数企业标准均对超过150 μm的筛余物质量分数做了规定,要求小于0.003。根据这一规定,可以认为当粒径小于150 μm时如果能够进行充分良好的分散,则不会因不溶性硫黄粒径问题对橡胶制品理化性能产生可见的影响。对不溶性硫黄在橡胶中分散性的评价,主要采用硫化胶物理性能评价方法,即通过将不同厂家的不溶性硫黄按相同的配方加入到混炼胶中进行硫化,观察硫化胶的拉伸性能并进行对比。

2.2 开发连续溶剂法工艺,实现产业化

由于高温水法生产的不溶性硫黄产品在品质上的差异,同时工艺存在产生废水等缺陷,高温水法生产工艺面临的生存压力将不断加大。国内间歇溶剂法不溶性硫黄产品在热稳定性方面与连续溶剂法产品的差距已不明显,但与连续溶剂法工艺生产过程相比,间歇溶剂法表现为设备产能较低,二硫化碳消耗量偏大,生产中仍存在一定的安全隐患。连续溶剂法工艺无论从产品品质还是从溶剂消耗、生产安全等角度考虑,都是目前最为先进的生产路线。

目前国内几家规模助剂生产企业正在不断展开对连续溶剂法工艺的探索。鉴于目前国内装置制造和自动化能力的不断提升,相信国内不溶性硫黄产品水平赶超国外同类产品先进水平为时不远。

3 评价方法

3.1 热稳定性

不同工艺生产路线的不溶性硫黄热稳定性存在较大差异,原因是产品所含不溶性硫黄的形态和构成比例不同^[3]。通常用于表征不溶性硫黄热稳定性的方法有如下几种。

3.1.1 差示扫描量热(DSC)熔点法

不溶性硫黄的典型 DSC 熔融曲线如图 5 所示。从图 5 可以看出,不溶性硫黄约在 104 ℃开始吸热熔融,116 ℃时吸热加剧,主要是因为单斜硫向液硫相变吸热较大,同时聚合键断裂开始加剧。不溶性硫黄 DSC 熔融峰形较宽,这与不溶性硫黄是热塑性聚合物有关^[4]。

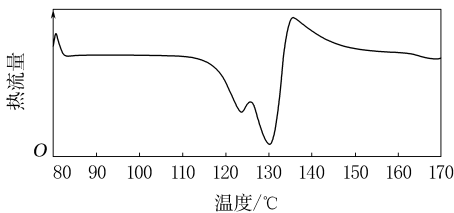


图 5 不溶性硫黄的典型 DSC 熔融曲线

蒲启君等^[5]认为,DSC 熔融曲线峰温的高低反映了不溶性硫黄的热稳定性,可溶性硫黄的产生和存在是不溶性硫黄 DSC 熔点降低的主要原因。DSC 熔融曲线峰温简称 DSC 熔点,DSC 熔点越高,不溶性硫黄的热稳定性越好。表 2 示出了采用不同生产工艺的不溶性硫黄 DSC 熔点和热稳定性对比。从表 2 可以看出:不溶性硫黄的 DSC 熔点一般在 120 ℃以上;且 DSC 熔点与热稳定性关系密切,特别是与 120 ℃×15 min 热稳定性关系更为密切,可利用 DSC 熔点来评价不溶性硫黄 120 ℃×15 min 热稳定性。

表 2 采用不同生产工艺的不溶性硫黄
DSC 熔点和热稳定性对比

项目	连续溶剂法	间歇溶剂法	高温水法
DSC 熔点/℃	130.8	128.1	121.2
热稳定性/%			
105 ℃×15 min	86.4	84.8	81.0
120 ℃×15 min	55.6	52.1	17.7

DSC 熔点法的优点是完全借助仪器对样品的热稳定性进行判定,人为引入误差小,对同一样品测试的重复性好。但该方法目前还无法对不溶

性硫黄保持率进行量化计算,无法帮助轮胎企业对不溶性硫黄使用的安全性进行评估,只能对其热稳定性的高低进行比较判定。

3.1.2 DSC+高效液相色谱(HPLC)法

ISO 8332:2011 对 DSC+HPLC 法进行了引用。该方法的原理是样品在 DSC 仪恒温受热规定时间,然后通过 HPLC 对不溶性硫黄返原量进行测量。由于该方法在测定热稳定性时样品处于静止状态,且样品粒子间直接接触没有隔离,因此测试结果与处于运动状态、导热油隔离的恒温油浴法存在一定差别,特别是 120 ℃下的热稳定性测试结果明显偏低(见表 3)。

表 3 同一样品热稳定性测试结果对比

热稳定性/%	DSC+HPLC 法	恒温油浴过滤法
105 ℃×15 min	87.1	86.4
120 ℃×15 min	31.6	55.6

DSC+HPLC 法的优点是主要通过仪器操作,受人为因素干扰较小;缺点是在测试 120 ℃×15 min 热稳定性时不溶性硫黄样品会出现熔化现象,测试结果与恒温油浴过滤法相比偏低。该方法比较适用于 105 ℃×15 min 热稳定性的测定。

3.1.3 恒温油浴过滤法

恒温油浴过滤法的原理是将不溶性硫黄样品置于恒温的矿物油中受热特定时间,然后对未转化的不溶性硫黄进行过滤称量,从而计算热稳定性数据。目前无论是不可溶性硫黄生产企业还是轮胎企业,对不溶性硫黄热稳定性测试都是以该方法为主。油浴设备配备搅拌功能,有利于实现试管内矿物油温度波动在±0.2 ℃以内,还能够保证样品在矿物油中保持悬浮状态,贴近混炼和加工中样品在橡胶中的分散状态,这在测试 120 ℃的热稳定性时更为重要。

恒温油浴过滤法适用于测试不溶性硫黄 105 ℃以及其他温度下的热稳定性,平行性较好;但受操作影响较大,同时热稳定性数据受测试所用的矿物油影响较大,不同厂家的矿物油会导致热稳定性数据出现显著差异。

3.2 分散性

与普通硫黄相比,不溶性硫黄粒子间更容易

发生聚集,导致不溶性硫黄分散性很差。不溶性硫黄分散性包括2层含义,一是粒子细度与粒径的正态分布情况,二是不溶性硫黄在橡胶中的分散状态^[5]。良好的分散性能够保障不溶性硫黄在胶料混炼过程中分散均匀。不溶性硫黄分散性影响因素包括颗粒形状、细度、粒径分布,颗粒充油量和油的品质,以及炼胶工艺参数(温度、时间等)。

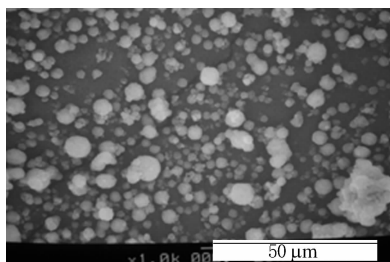
3.2.1 粒子电镜照片和粒径分布

颗粒形状和粒径分布影响不溶性硫黄在胶料中的分散性能,颗粒形状越规则,粒径分布越窄,不溶性硫黄粒子在橡胶中分散性越好^[5-6]。

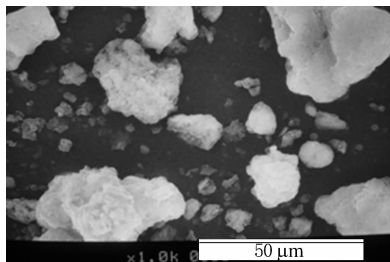
不溶性硫黄粒子的电镜照片能够最真实地反映颗粒形状和粒径分布。图6示出了不同生产工艺的不溶性硫黄电镜照片。从图6可以看出,连续法工艺的不溶性硫黄粒子形状与其他两种生

产工艺的产品具有明显差异。与间歇溶剂法和高温水法不溶性硫黄产品相比,连续溶剂法不溶性硫黄粒子形状较为规则,分布窄,但是粒径过小,容易产生静电,在橡胶中不容易分散。目前普利司通公司和韩泰轮胎公司等企业均采用该法对不溶性硫黄分散性进行检验。但是,该方法只提供不溶性硫黄粒子分布外貌,无法进行量化比较,不能对整体粒子分布范围和比例作出准确判断。

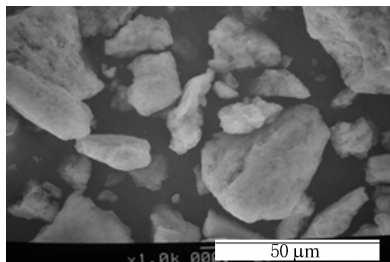
使用正己烷对产品中填充油进行抽提,然后应用激光粒度分析仪测定粒径分布,可以对不溶性硫黄粒子整体分布范围和比例进行判断。不同厂家的不溶性硫黄粒径分布如图7所示。从图7看出,连续溶剂法不溶性硫黄粒径分布较窄,产品粒径明显小于间歇法。粒径分布虽然可以对产品粒径进行量化分析,但是无法反映粒径形状及规整度。同时,目前不同厂家的粒径分析仪器对同一样品的测试结果差别较大,只能进行样品间粒径分布的相互比较。



(a)连续溶剂法

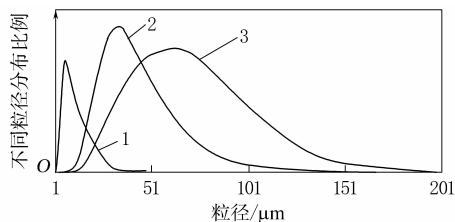


(b)间歇溶剂法



(c)高温水法
放大1 000倍。

图6 不溶性硫黄电镜照片



1—连续溶剂法(富莱克斯公司);2—间歇法(国内厂家A);
3—间歇法(国内厂家B)。

图7 不溶性硫黄 HDOT 20 的粒径分布

3.2.2 混炼胶切面观察法

考察不溶性硫黄的分散性,除了考察粉末原始分散状态,还必须考察粉末在橡胶中的分散性,即通过将不溶性硫黄加入橡胶中进行混炼,取混炼胶切片,观察切面上不溶性硫黄的分散性。为了方便判断,该方法通常使用不加炭黑的胶片,也称为白胶片法。该方法一般操作步骤是:将5#标准天然橡胶(SCR5)进行塑炼(密炼机中塑炼8 min),添加5份不溶性硫黄 HDOT 20,在四棱转子密炼机中以 $30 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速混炼120 s,排料,排胶温度为 $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$;用开炼机出胶片,停放后在不同部位取20个点切片,用肉眼或显微镜观察胶料断面,肉眼可直观判断胶料中是否存在较大的未分散的“硫黄豆”。该方法可以直观考察

不溶性硫黄在橡胶中的分散性,适用于产品的初步筛选。该方法完全通过操作人员切面观察,易产生主观判断误差。

3.2.3 理化性能测试法

测试不溶性硫黄分散后胶料的理化性能是轮胎企业考察不溶性硫黄分散性最为常用的方法。通过对不同部位取特定数量(通常取 20 个)的胶片进行理化性能测试,计算各胶片理化性能数据标准偏差,考察不溶性硫黄分散性的优劣。胶片理化性能包括混炼胶的硫化特性和硫化胶的物理性能。

3.2.3.1 硫化特性

一般先通过密闭模无转子硫化仪测试 20 个混炼胶片的硫化曲线,得到的硫化曲线数据叠加计算标准偏差,据此判断不溶性硫黄分散性。标准偏差较小,则表明不溶性硫黄的分散性较优。

3.2.3.2 物理性能

通过对含不同厂家不溶性硫黄的硫化胶进行拉伸性能试验评估不溶性硫黄在胶料中的分散性,即试样的平均拉伸强度越高,标准偏差越小,表明不溶性硫黄的分散性越好,因此可以用平均拉伸强度与标准偏差的比值来表征不溶性硫黄的分散性。

4 结语

不溶性硫黄的生产工艺根据硫升温温度和后期淬冷介质的差异分为连续溶剂法、间歇溶剂法

和高温水法,从产品品质、溶剂消耗和生产安全等角度考虑,连续溶剂法工艺最为先进,当前国内几家规模助剂生产企业正不断展开对连续溶剂法工艺探索。不溶性硫黄产品向高热稳定性和高分散性方向发展。热稳定性和分散性是评价不溶性硫黄品质的关键指标。不溶性硫黄热稳定性分析的相关标准已经比较完备,但是受人为操作因素干扰较大,开发在更大程度上利用仪器进行测试的方法是未来热稳定性分析的发展方向。不溶性硫黄分散性分析目前尚没有统一的标准。研究制定科学有效的、可行的分散性标准,是不溶性硫黄生产企业和轮胎企业共同的需求和任务。

参考文献:

- [1] 李玉芳,伍小明.我国不溶性硫黄的研究开发现状及进展[J].精细化工原料及中间体,2012,14(4):24-27.
- [2] 李俊娟,赵金杰.国产不溶性硫黄跻身国际先进[N].中国化工报,2013-08-02(2B).
- [3] 赵瑞时.关于不溶性硫黄的新进展[J].世界橡胶工业,2007,34(11):5-8.
- [4] Franco Cataldo. A Study on the Structure and Properties of Polymeric Sulfur[J]. Die Angewandte Makromolekulare Chemie,1997,249(1):137-149.
- [5] 蒲启君,顾铭权,张建国,等.我国水法不溶性硫黄技术与产品的新水平[J].橡胶工业,2004,51(10):625-630.
- [6] 徐承秋.高性能不溶性硫黄产业化现状及发展趋势[A].2012 绿色橡胶新材料技术与应用论坛[C].济南:中国化工信息中心,2012:164-174.

2014 年国际橡胶会议(北京)论文

阳谷华泰隆重发布橡胶促进剂 M/NS 清洁生产工艺

中图分类号:TQ330.38⁺5;X783.3 文献标志码:D

“三废”一直是工业生产中的难题。生产环保产品、崇尚清洁工艺、实现资源循环利用是生产企业的神圣责任与崇高追求。山东阳谷华泰化工股份有限公司历时 3 年,解决了清洁工艺生产促进剂 M 纯度不高、液液萃取收率低、有机溶剂难以全部循环利用三大难题,建成了全球首条万吨级促进剂 M 清洁工艺生产线,并已正常生产。历时 6 年研发,经过上千次试验,攻克了三相混合、催化氧化、安全生产三大工业化难题,开发了氧气氧化法 NS 清洁工艺,建成了世界首条氧气法 NS

生产线。2015 年 3 月 27 日,“万吨级橡胶促进剂 M/氧气氧化法 NS 清洁生产工艺”新闻发布会在上海隆重举行,来自行业协会、地方政府的领导及轮胎企业和媒体的代表共同见证了这一重要时刻。

促进剂 M 是橡胶硫化促进剂中产量最大的品种,目前国内普遍采用的酸碱法生产技术存在精制工艺原料消耗高、环境污染严重等问题:生产 1 t 促进剂 M 产生废水多达 20 t,其中硫酸钠约 600 kg,化学需氧量(COD)在 4 g · L⁻¹ 以上;同时存在废气(主要是硫化氢)和废渣(主要是合成的副产物,占合成物总量的 15%左右)排放问题。促进剂 M 的清洁生产技术也因此成为橡胶助剂行业近几年的技术开发热点和难点。万吨级溶剂