

橡胶配合剂——硫黄测试方法比较与分析

苍飞飞

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100039)

摘要: 本文针对硫黄的检测方法, 系统的比较分析了目前常用国内的三个标准, 国外两个标准及一些企业标准, 探讨了各种方法的异同, 并提出了硫黄检测方法的建议, 以便更准确地表现硫黄本身的优异性能。

关键词: 橡胶配合剂; 硫黄; 标准; 测试方法; 分析

1 概述

1. 1 硫黄在橡胶中的作用

橡胶在未经硫化以前, 单个分子之间没有交联, 缺乏良好的物理机械性能, 几乎没有使用价值。橡胶经过硫化后, 由于结构的变化而使其性能大大改善, 尤其是橡胶的定伸应力、弹性、硬度、拉伸强度等一系列物理机械性能都会得到改善。而这些性能的提高与配合剂和硫化条件有着密不可分的关系, 尤其是硫化配合剂的选择和配合不仅直接影响加工工艺和经济效益, 同时影响硫化胶的性能和产品的使用性能。

1. 2 橡胶工业中常用硫黄

在橡胶工业中常使用的硫黄有硫黄粉、不溶性硫黄、胶体硫黄、沉淀硫黄、升华硫黄、脱酸硫黄和不结晶硫黄等。

1. 3 不溶性硫黄的优点及用途

不溶性硫黄用作橡胶硫化剂有以下优点:

(1)使胶料具有良好的自粘性。能提高多层橡胶制品各层间的粘合强度, 尤其可改善制造轮胎时钢丝与橡胶的粘合性能;(2)不溶性硫黄在胶料中均匀分布, 有效地减少了胶料存放时焦烧的现象, 延长了胶料存放期, 保证了硫化均一, 提高了橡胶制品质量;(3)由于其不溶于橡胶, 因而不会迁移到胶料表面而产生喷霜, 保证了浅色制品的外观质量。不溶性硫黄及其系列产品适用于天然橡胶和各种合成橡胶, 用于制造轮胎、胶管、胶带、内胎、胶鞋、电线、电缆、绝缘胶件、各种汽车橡胶零件、家庭橡胶制品、乳胶制品和各种浅色制品中;(4)此外, 不溶性硫黄还可用于染料、纺织工业、杀虫剂生产及重金属、废水治理等方面。

1. 4 我国目前标准要求对硫黄测试的项目

根据国内目前的标准, 整理出硫黄的测试项目(见表1)。

表 1 不同硫黄品种需要测试的项目

种类	普通硫黄	不溶性硫黄
测试项目	硫含量、水分、灰分、酸度、有机物、砷含量、铁含量、筛余物的质量分数	外观、元素硫含量、不溶性硫含量、油含量、酸度(以计)、加热减量(60℃)、灰分、150 μm筛余物

以上列出了国家标准中关于普通硫黄和不溶性硫黄的检测项目。

2 硫黄测定标准制定原则

通过收集、整理国内3个标准, 国外两个标准, 进行制定原则的比对(见表2)。

从表2中可以看出:

1. 目前国内外标准趋于一致化, 基本上都依据国际(ISO)标准结合本国的实际情况来制定本国标准。

2. 表中的有些标准已经不单单只局限于一种硫黄的测试, 而是可以适用于不同硫黄, 如普通硫

黄和不溶性硫黄。因此, 需要测试人员在测试时根据样品的特点选用合适的测试标准中恰当的测试项目。

3 测试标准对硫黄的测试项目

3.1 普通硫黄

国内外关于普通硫黄的测试项目异同 (见表 3)。

表 2 硫黄测试标准制定原则

国内标准				国外标准	
标准号	GB/T 2449-1997	GB/T 18952-2003	HG/T 2525-1993	ISO 8332: 2006	K 6222-1: 1998
标准全称	《工业硫黄的测试方法》	《橡胶配合剂 硫黄 试验方法》	《橡胶用不溶性硫黄》	《Rubber compounding ingredient—Sulfur—Methods of test》	《ゴム配合剤—硫黄の試験方法》
制定依据	参照采用 GOCT 127-76《工业硫黄技术条件》	等效采用 ISO8332: 1997	——	在修改 ISO 8332: 1997的基础上制定了本版标准	修改采用 ISO 8332: 1997
适用范围	由硫铁矿制得的和天然气、油炼厂等回收制得的工业硫黄	橡胶配合剂硫黄的测定	三元稳定体系气相法生产的橡胶硫化剂——充油型和非充油型硫黄	这个国际标准适用于用于橡胶配合剂的硫黄	这个标准适合作为橡胶配合剂的硫黄的物理和化学特性的试验
适用种类	普通硫黄	普通硫黄、不溶性硫黄	不溶性硫黄	普通硫黄、不溶性硫黄	普通硫黄、不溶性硫黄

表 3 国内外普通硫黄标准测试项目

国内标准			国外标准	
标准号	GB/T 2449	GB/T18952	ISO 8332: 2006	K 6222-1: 1998
测试项目				
硫黄纯度	重量法	滴定法	滴定法	滴定法
水分及加热减量	重量法	重量法	重量法	重量法
灰分	重量法、800~850℃	重量法、800~850℃	重量法、850~900℃	重量法、850~900℃
酸度	滴定法	滴定法	滴定法	滴定法
有机物测定	滴定法	——	——	——
砷含量	光度法、古蔡法	光度法、古蔡法	光度法、古蔡法	光度法、古蔡法
铁含量	光度法	——	——	——
筛余物	干法	干法	干法	干法

硫黄的纯度测定是目前标准中变化最快的一个方法。

在 GB/T2449-1997《工业硫黄的测试方法》、GB/T18952-2003《橡胶配合剂 硫黄 试验方法》、ISO 8332: 2006《Rubber compounding ingredient—Sulfur—Methods of test》中关于硫黄的纯度测定提出了三种截然不同的方法:

1. GB/T2449采用减量法。由于硫黄中的主要成分是硫黄, 其它成分是在制备过程中难以避免的杂质, 因此用此法可以有效的计算出硫黄的纯度。但这种方法比较繁琐, 需要测定灰分、酸值、有机物含量、砷含量 4 个参数, 工作量及工作周期都有所加大, 并且毒性大, 不利于工作人员的健康, 但大多数轮胎厂和硫黄生产厂家还都在使用这种方法来测定硫黄的纯度。

2. GB/T18952采用了滴定法。首先用亚硫酸钠溶液 (Na_2SO_3) 氧化硫黄, 变成硫代硫酸钠溶液 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), 然后再经过处理, 用碘液 (I_2) 来滴定所产生的硫代硫酸钠。此种方法似乎很简单, 但结果不是非常理想。

3. ISO 8332: 2006《Rubber compounding ingredient—Sulfur—Methods of test》对硫黄纯度的测定, 进行了方法上的改进, 采用了反滴法。硫黄与亚硫酸钠生成硫代硫酸钠后, 加入过量的已知体积与浓度的碘液, 碘与生成的硫代硫酸钠发生氧化还原反应, 由于碘过量, 因此有剩余, 再用已知浓度的硫代硫酸钠反滴剩余的碘液。这种方法比 GB/T2449减量法简单, 比 GB/T18952滴定法结果稳定性好, 而且此方法与硫化橡胶中游离硫的测定一致。

在其它相关资料上对硫黄的纯度还有不同的测定方式,如:氯化钡沉淀法、二硫化碳洗脱法等。

另外,灰分的温度在国际标准 2006版中有所

提高。

3 2 不溶性硫黄

国内外关于不溶性硫黄的测试项目异同(见表 4)。

表 4 国内外不溶性硫黄标准测试项目

	国内标准		国外标准	
标准号	HG/T2525	GB/T18952	ISO 8332: 2006	ISO 6222—1: 1998
测试项目				
元素硫含量	正己烷洗脱、减量法	滴定法	滴定法	滴定法
不溶性硫含量	二硫化碳洗脱	二硫化碳洗脱	二硫化碳洗脱	二硫化碳洗脱
油含量	正己烷洗脱	正己烷洗脱	正己烷洗脱	正己烷洗脱
酸度	滴定法	滴定法	滴定法	滴定法
加热减量	重量法	重量法	重量法	重量法
灰分	重量法	重量法	重量法	重量法
筛余物	湿法	乙醇淋洗	湿法	湿法
热返原	——	油浴法	油浴法和仪器法	油浴法和仪器法

从表 4可以看出国内与国际标准的测定方法差别不大,只是在热返原项目上国际标准比国内标准的方法有所增加。

热返原是不溶性硫黄的一个重要指标,目前国内标准通过油浴法进行不溶性硫黄热返原的测定,在测定过程中,对油浴的要求很严格,要求油浴的温度在 105±0.2℃间变化;而且试验时所用玻璃试管没有市售。

目前,一些不溶性硫黄厂家对其温度有了更高的要求,有的提出 110℃和 115℃。但方法是一致的,只是加热温度有所提高。

国外标准除了油浴法还采用了仪器法对热返原进行测定。试验原理:试样在 105℃的差热分析仪(DSC)上加热,10min 部分不溶性硫黄向可溶性硫黄转变,然后用高效液相色谱(HPLC)进行定量。定量后的结果与原样品在高效液相色谱上的结果进行比对,结果即为热返原,根据提供的试验数据进行计算(见表 5)。

表 5 试验数据处理后结果

	方法 A	方法 B
r	1.77	4.07
R	7.35	6.60

注: r表示重现性; R表示再现性。

从数据可知方法 A的重现性优于方法 B方法 A的再现性差于方法 B 因此建议在有条件的情况下,使用仪器法来测定不溶性硫黄的热稳定性。

4 国内关于不溶性硫黄企业标准测试方法简介

4 1 甲苯不溶物的测定

一定量的硫黄溶于热甲苯中,然后过滤、称量,计算硫黄在甲苯中不溶物的百分含量。实际上得到的是元素硫相关的数据。

4 2 甲苯中可溶性硫的测定

把硫黄分散在甲苯中,从甲苯中分离出残余物,经过一系列处理、称量,计算可溶性硫的百分含量。此种方法类似于二硫化碳洗脱法,实际上得到的是不溶性硫黄相关的数据。

4 3 油含量的测定

有些企业对不溶性硫黄中油的测定采用石油醚洗脱法。

4 4 筛余物的测定

由于不溶性硫黄中充油,因此容易结团,在筛余物的测定中需要进行大量的重复试验。因此,有些厂家从实际情况出发,对筛余物的筛子进行了一定的改进,既不影响结果,也不影响生产。

4 5 热稳定性的测定

有些厂家对不溶性硫黄测定热稳定性时,采用了烘箱法,由于烘箱的精度很低,在 105±2℃间变化,因此测定时,温度的变化会影响硫黄的变化。所以结果精度不高。

热返原与热稳定性是两个相对的指标,也就是说热返原越大,热稳定性就越小;反之热返原越小,热稳定就越大。

5 试验数据

5.1 根据某企业标准测定的不溶性硫黄的指标
根据某厂提供的企业标准对该厂生产的不溶性硫黄进行测试, 试验数据见表 6。

表 6 充油不溶性硫黄测试结果

检验项目	检验结果
外观	黄色不飞扬粉末
油含量 /%	33.33
甲苯中可溶硫 /%	3.95
550℃灰分 /%	0.06
无机酸 /%	0.00784
80℃热失重 /%	0.04
筛余物 /%	0.08

以上数据没有完全体现出硫黄的本质特性, 还需要进行一些项目上的增加, 而有些项目又没有直接的体现出 不溶性硫黄 的本质性质, 也需要改进。

5.2 测定不同产地的不溶性硫黄

对国内外两个不同厂家生产的同一种不溶性硫黄, 根据 GB/T 18952 和 HG/T 2525 两个标准进行分析测试, 结果见表 7。

表 7 不同厂家的不溶性硫黄测试结果

产地	国外某厂	国内某厂
外观	黄色不飞扬粉末	黄色不飞扬粉末
元素硫含量 /%	80.94	79.91
不溶性硫含量 /%	76.54	77.51
油含量 /%	19.06	20.09
酸含量 /%	0.002	0.002
加热减量 /%	0.04	0.37
灰分 /%	0.02	0.37
热稳定性 (120℃) /%	54.18	17.64

从测试结果中可以看到我国硫黄行业的不足与优点。在灰分一项中, 国内某厂产品的结果不是很理想, 而热返原的结果非常理想, 这其中是有一定的关联性, 如果为了单纯地提高稳定性, 加入大量的稳定剂, 就会导致灰分结果偏差, 因此简单的测试可以反应出生产环节中某些问题。

6 结论

目前, 国内橡胶原材料市场正融入国际化大市场中, 在与国际接轨的同时, 应该做好检测标准的工作。试验人员在引用标准时, 应根

据我国的实际情况建立自己适用、简单、行之有效的检测方法。根据标准的检测结果可以服务于生产, 同时可以发现生产中的问题; 也可以比较不同生产厂家生产的产品质量的优劣。

在硫黄测定项目上, 可以发现国内标准与国际标准的差异, 如硫黄纯度的测定建议采用 ISO 8332: 2006版的滴定方法; 而在不溶性硫黄的热返原测定上, 建议在有条件的情况下, 采用仪器法进行测定。

参考文献: 略

米其林停止向北美地区
销售 BF百路弛斜交农用轮胎

米其林北美轮胎公司日前宣布, 该公司不再向北美市场供应 BF百路弛斜交农用轮胎。美国和加拿大市场将继续销售米其林和 BF百路弛品牌农用子午线轮胎。

据米其林北美农用轮胎公司称, 米其林公司于 1989年获得 BF百路弛品牌, 该公司在农业轮胎的开发及制造方面取得了较大的进步。由于市场的需要, 农用轮胎的规格也有所增加, 农用子午线轮胎在耐久性及其它性能方面要远远优于斜交轮胎。

苏 博

斯里兰卡加大橡胶工业人才培养

最近, 斯里兰卡为推动本国天然橡胶工业的发展, 特推出新的人才培训计划。目前, 斯里兰卡橡胶和塑料学院已经启动“天然橡胶研修班”计划, 主要面对目前从事橡胶行业的人员。学院院长 Ananda Caldera先生在开学典礼上表示, 学校将推出更多专业性的培训课程, 通过对从业人员技能的培训, 提高斯里兰卡的天然橡胶工业竞争力, 满足行业发展需要。天然橡胶工业目前是斯里兰卡第二大工业, 并且具有很大的潜在发展前景。

梁金兰