

不溶性硫黄热稳定性试验研究

陈新民¹, 邹 飏¹, 雍占福², 黄兆阁², 何有圣¹

(1. 圣奥化学科技有限公司, 上海 201203; 2. 青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266061)

摘要:采用差示扫描量热仪和热重分析仪对3个不溶性硫黄(HD OT20)样品的热稳定性进行研究,并根据热分析测试结果探讨其相应的密炼和压延工艺性能。结果表明:圣奥化学科技有限公司样品热稳定性最佳,能够承受的密炼和压延温度较高,其他两个不溶性硫黄样品热稳定性略差;在胶料加工过程中应注意控制混炼和压延温度,避免不溶性硫黄返原和喷霜。

关键词:不溶性硫黄;热稳定性;差示扫描量热仪;热重分析仪

中图分类号:TQ330.38⁺5 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2017)07-48-04

不溶性硫黄又称聚合硫,是硫的一种线性高分子聚合物,结构式为 S_n , n (硫原子数)一般大于200,相对分子质量可达数万。由于其不溶于对硫有很强溶解能力的二硫化碳,又不溶于橡胶,因此被称为不溶性硫黄^[1]。

与普通硫黄相比,不溶性硫黄用于橡胶硫化时,在橡胶中以分散状态存在,不易迁移到胶料表面,不易喷霜,特别适合在浅色制品中使用;不溶性硫黄硫化周期短,适合高温短时硫化工艺;不溶性硫黄能提高胶料的自粘性,有利于胶料与骨架材料之间的粘合;不溶性硫黄的断键能量低于普通硫黄,不易焦烧,加工安全性好^[2]。基于以上优点,不溶性硫黄非常适合应用于子午线轮胎,能够提高轮胎的耐磨性和耐热性,延长使用寿命,并使轮胎在高速行驶下具有节能和安全等优点。

随着全钢子午线轮胎技术的普及,以高含量、高耐热性和高分散性为主要特征的不溶性硫黄在轮胎胶料中的作用越来越显著,而热稳定性也是表征不溶性硫黄性能的重要指标之一。

目前国内评价不溶性硫黄热稳定性的传统方法主要是油浴法^[3]。它是将不溶性硫黄和石蜡油在一定温度(可根据需要调整)下共浴一定时间后迅速放入冰水浴中,降温后进行抽滤并利用二硫化碳洗涤,最终将不溶物烘干,通过比较油浴前后

不溶物质量来评价不溶性硫黄的热稳定性。该方法对试验设备要求低,应用广泛。陈炫廷等^[4]利用石蜡油浴法对3种不溶性硫黄产品进行热稳定性测试,研究发现105℃测试温度下热稳定性测试结果重复性较好,但在120℃测试温度下热稳定性测试结果重复性较差。造成误差的原因主要是传统测试方法受人工操作影响较大。同时传统方法操作繁琐、耗时长,使用的溶剂二硫化碳易燃、易爆、易挥发,且毒性较大,不符合实验室安全健康和环保要求。因此,为了表征不溶性硫黄的热稳定性,研究人员做了很多试验工作,其中围绕差示扫描量热分析仪(DSC)等热分析仪器进行热稳定性表征开展了很多试验^[4-5]。

DSC能够准确测定物质在升温过程中的吸放热行为。DSC测试具有所需样品量小、操作简单方便、速度快、结果准确、温度范围广等优点。热重分析仪(TGA)能够在程序控制温度下测定物质质量变化与温度的关系,具有样品量小、测量方便准确等优点。本工作选择3个厂家生产的同种不溶性硫黄产品,利用DSC和TGA研究产品的热稳定性,并根据热稳定性结果探讨其加工工艺性能。

1 实验

1.1 主要原材料

不溶性硫黄HD OT20,圣奥化学科技有限公司产品,简称SA;HD OT20,国外某公司产品,简称FX;HD OT20,国内某公司产品,简称SS。

作者简介:陈新民(1964—),男,江苏南通人,圣奥化学科技有限公司高级工程师,学士,主要从事橡塑助剂及催化反应的研究。

1.2 主要仪器及试验条件

1/700型DSC和1 SF型TGA, 瑞士梅特勒-托利多公司产品。DSC试验条件: 氮气气氛, 初始温度为30 °C, 升温速率为10 °C · min⁻¹; TGA试验条件: 氮气气氛, 以10 °C · min⁻¹的升温速率从50 °C升温到500 °C。

2 结果与讨论

2.1 SA的DSC测试

2.1.1 升温测试

SA的DSC升温曲线如图1所示。从图1可以看出: 在升温过程中, 当温度低于105 °C时, 曲线平坦, 没有明显的热效应; 在105~133 °C温度范围内, 出现了一个明显向上的吸热峰, 峰温为129.1 °C; 在温度为133 °C以上, 出现一个向下的放热峰, 峰温为134.3 °C; 继续升温, 曲线平滑, 无明显热效应。

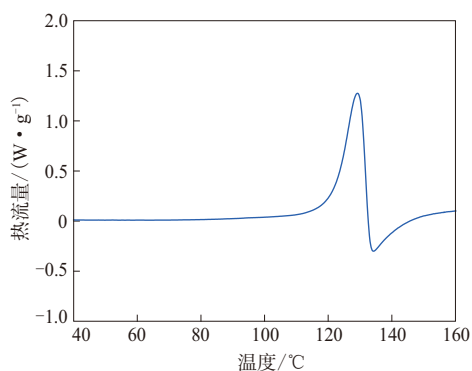


图1 SA的DSC升温曲线

结合不溶性硫黄的分子结构和DSC曲线分析, 在105~133 °C温度范围内出现的峰为SA吸热熔融所形成的吸热峰。随着温度的上升, SA的大分子链开始出现断裂, 这个反应开始时先吸收一定的热量, 当达到反应活化能后, 由于反应整体是放热的, 当放热量超过吸热量时, 在133 °C以上出现放热峰。但不溶性硫黄的相对分子质量不完全一致, 具有一定的分布性, 当有些分子达到熔融状态时, 有些分子却已呈分解状态, 其实在邻近133 °C时这个反应已经进行, 只是此时的放热量小于熔融时的吸热量, 使材料在此温度范围内呈现吸热状态。

对SA的升温DSC曲线求取一阶导数, 结果如图2所示。从图2可以看出, 在升温过程中, SA的熔

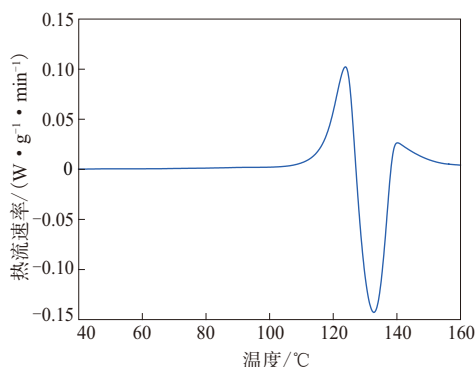


图2 SA的DSC升温曲线一阶导数

融速率最快时的温度为124 °C。在实际加工过程中应尽量将混炼温度控制在124 °C附近, 使SA尽快熔融, 促进其与橡胶的混合, 减少断链分解。同时, SA放热速率最快时的温度为132.9 °C, 此时不溶性硫黄分子链断裂转化为可溶性硫黄的速率最快。因此, 在胶料密炼过程中, 要尽量避免达到此温度, 防止不溶性硫黄发生大面积返原, 造成后续加工时半成品喷霜。要注意的是在实际操作时, 热电偶测量的温度低于加工时胶料的实际温度(密炼机混炼时内部温度极不均匀, 温差在10 °C以上)。

2.1.2 恒温测试

在氮气保护下, 将SA分别加热到100, 110, 120和130 °C, 恒温15 min, 得到DSC曲线(如图3所示)。

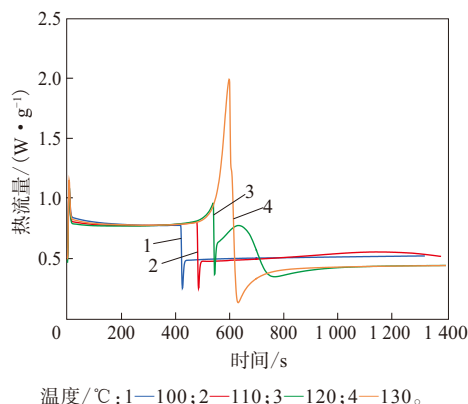


图3 SA的DSC恒温曲线

由图3可以看出, 当SA在100和110 °C, 恒温测试前, 没有出现吸热峰, 说明此时材料并未熔融, 在恒温过程瞬间, 曲线出现一个很小的放热峰, 此后曲线平滑, 无明显热效应。对于这个很尖的放热峰, 可能主要是由于在测试中加热转变到恒温

时,热效应变化所产生的,此时样品没有发生大的变化,因此可以不考虑此尖峰。材料升温至130℃恒温时,吸热峰是由不溶性硫黄熔融产生的,放热峰的形成则是分子链断裂、实验室条件切换的热效应和熔融吸热3种反应综合叠加的结果。在120℃恒温时,DSC曲线除了仪器热效应所产生的放热峰外,还有2个熔融峰,这可能是在升温至120℃过程中,不溶性硫黄部分熔融形成第1个熔融峰,经过短暂的试验条件转换后,在恒温时继续吸热熔融,形成第2个吸热峰。

试验结果表明,SA在100和110℃条件下恒温并未出现熔融,在120℃条件下恒温开始出现熔融峰,因此要使SA能够在胶料中混炼均匀,胶料混炼温度应不低于120℃。

2.2 3个不溶性硫黄样品的热稳定性能

2.2.1 DSC测试

在氮气保护下,将3个不溶性硫黄样品以10℃·min⁻¹的升温速率升温至155℃,得到DSC升温曲线如图4所示,具体参数见表1。

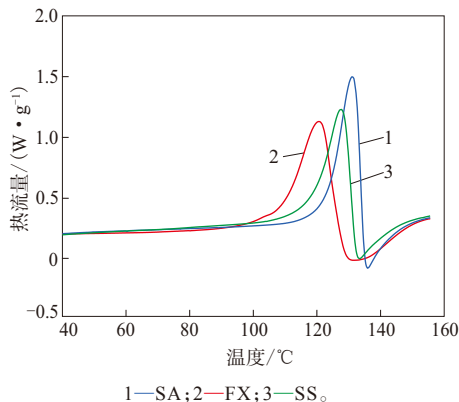


图4 3个不溶性硫黄样品的DSC升温曲线

表1 3个不溶性硫黄样品的DSC升温曲线参数

项 目	SA	FX	SS
T_0	106.6	90.6	96.1
T_m	130.4	120.0	127.1
T_{mf}	125.0	113.9	121.5
T_f	134.0	124.9	130.6

注: T_0 为起始熔融温度, T_m 为熔点, T_{mf} 为熔融速率最快时的温度, T_f 为放热速率最快时的温度。

从图4和表1可以看出:SA的 T_0 和 T_m 最高, T_{mf} 为125℃,样品在此温度时熔融速率最大,有利于硫黄与橡胶的混合,说明SA的最佳工作温度在125

℃附近; T_f 为134℃,此时不溶性硫黄分解速率最大,在密炼时应避免此加工温度,以免不溶性硫黄大量分解,造成后续半成品喷霜。与之对比的国外样品FX的 T_0 和 T_m 最低,放热速率最大时温度为124.9℃,放热峰温度偏低,说明该样品更容易降解,热稳定性较差,合适的密炼温度低。SS的热稳定性则介于上述两个样品之间。

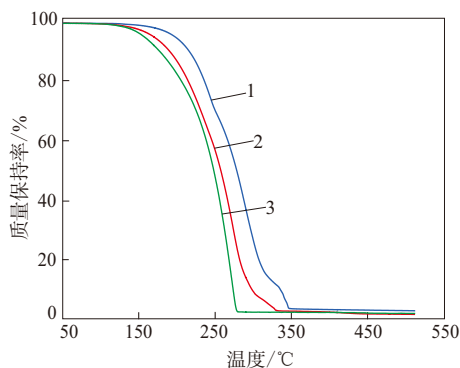
结合以上分析发现,3个不溶性硫黄样品的熔融温度和分解温度存在一定差异,说明热稳定性不同,SA热稳定性最优,SS次之,FX较低,因此在实际使用过程中SA出现断链分解而造成喷霜的概率最低。在密炼工艺设计上,SA最佳密炼温度为125℃,SS为121.5℃,FX最低,为113.9℃。

2.2.2 TGA测试

3个不溶性硫黄样品在氮气保护下匀速升温得到的TGA曲线如图5所示。由图5可见:当温度上升到350℃时,硫黄基本分解完毕;SS最先开始分解,其次是FX,SA则在较高的温度下才开始分解。试验数据进一步说明SA的热稳定性较优。

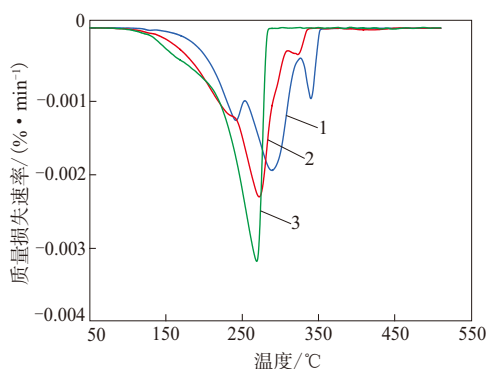
3个不溶性硫黄样品的DTG曲线如图6所示。由图6可见,在SA匀速升温过程中,出现了3种反应,3种反应速率达到最大值时的温度分别为241.8、288.9和340.1℃。经过分析,温度在240℃左右发生的反应可能是不溶性硫黄中小分子链的分解,290℃左右可能是不溶性硫黄的分解,340℃左右则可能是杂质(填充油)的分解。

观察SS的DTG曲线可以看到,该样品在90~284℃温度范围内发生一步分解反应。这表明在正常的加工过程中,SS部分不溶性硫已经出



注同图4。

图5 3个不溶性硫黄样品的TGA曲线



注同图4。

图6 3个不溶性硫黄样品的DTG曲线

现分解,热稳定性较差。

观察FX的DTG曲线可见,其分解过程也是分3步进行,分解反应速率最大时对应的温度分别为225.2、268.1和324.7℃,在同样温度下,FX相对SA更易分解,但优于SS。结合TGA和DTG曲线来看,热稳定性最好的是SA,FX次之,SS最差。

3 结论

利用DSC和TGA对3个不溶性硫黄样品的热稳定性进行研究。结果表明,3个样品的热稳定性存在一定差异。SA样品表现出较优的热稳定性,

其最快熔融速率温度和最快放热速率温度都最高,因此在密炼和后续压延时可以承受相对较高的加工温度,半成品喷霜的风险也相应降低。FX样品热稳定性略差,在密炼过程中应注意控制排胶温度,防止温度过高造成不溶性硫黄大面积返原,引起后续压延或挤出半成品喷霜。

本研究围绕不溶性硫黄热稳定性进行了一些研究探索,但对不溶性硫黄的热稳定性与相对分子质量和分子结构的关系未能进行深入研究,未来的工作可以考虑从上述方面进行,为制备高质量不溶性硫黄产品提供技术指导。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 欧旭东. 不溶性硫黄合成方法及生产工艺研究进展[J]. 广东化工,2009,36(7):97-100.
- [3] 李雅彬,李云庆,甄闻远,等. 不溶性硫黄热稳定性测试分析[J]. 橡胶工业,2008,55(11):685-688.
- [4] 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.
- [5] 董文武,蒋琦. 用DSC法评价不溶性硫黄的热稳定性[J]. 世界橡胶工业,2010,37(4):36-39.

收稿日期:2017-04-27

Experimental Study on Thermal Stability of Insoluble Sulfur

CHEN Xinmin¹, ZOU Biao¹, YONG Zhanfu², HUANG Zhaoge², HE Yousheng¹

(1. Sinorgchem Technology Co., Ltd, Shanghai 201203, China; 2. College of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China)

Abstract: The thermal stability of three insoluble sulfur (HD OT20) samples was studied by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). The processing properties of the insoluble sulfur in the mixing process and calendaring process were analyzed according to the results of thermal analysis. The results showed that the thermal stability of the sample from Sinorgchem was the best, and its compound could be processed at higher temperature. During processing of the compound with insoluble sulfur, the mixing temperature and calendaring temperature had to be precisely controlled in order to avoid reversion and blooming.

Key words: insoluble sulfur; thermal stability; differential scanning calorimeter; thermogravimetric analyzer

欢迎在《橡胶科技》《橡胶工业》《轮胎工业》上刊登广告