

不溶性硫黄稳定剂作用机理的初步探究

严敬磊,王奎亮,宋相旭

(河南省开伦化工有限责任公司,河南 滑县 456400)

摘要:通过单一加入方式,选出不同温度下稳定效果较好的不溶性硫黄(IS)稳定剂,并根据试验结果对IS稳定剂作用机理进行初步探究。在105℃时,松节油、苯乙烯、促进剂DM以及复合稳定剂(主要组分为黄原酸酯、氯化苄和邻苯二甲醇二丁酯)能够提升IS的稳定性,其中促进剂DM对IS的稳定效果最好;在120℃时,松节油与苯乙烯对IS的稳定效果极弱,促进剂DM和复合稳定剂对IS仍具有稳定效果,其中复合稳定剂的稳定效果最好。

关键词:不溶性硫黄;稳定剂;作用机理;高温稳定性

中图分类号:TQ330.38⁺5

文章编号:2095-5448(2021)09-0441-03

文献标志码:A

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2021.09.0441



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

不溶性硫黄(简称IS)亦称 μ 型硫,为硫的均聚物,分子表征为 S_n , n 一般为200~5 000。IS具有物理惰性和化学惰性,既不溶于二硫化碳,也不溶于橡胶。IS用于橡胶硫化时,不易发生迁移,因而能够使硫化胶增粘、不喷霜,缩短焦烧时间和延长胶料存放时间,是橡胶工业较佳的硫黄硫化剂^[1],广泛应用于天然橡胶和合成橡胶制品的生产中,在轮胎制造业中用量最大,此外也用于油罐等耐油涂层、树脂以及水泥生产等。

IS由159.0~444.6℃时硫的 λ 型体(S_λ)转化而成,在该温度范围内与 S_λ 以稳定的液态方式同时存在,而在其他温度范围不稳定,属亚稳态^[2]。因此,IS制备过程中需加入少量稳定剂,以提高使用和储存过程中的稳定性。

目前,IS的生产方法有接触法、气化法和熔融法,根据使用的急冷介质,熔融法又分为干法(以二硫化碳为急冷液)和湿法(以水为急冷液)^[3]。IS的生产工艺通常分为一步法和两步法。不同生产工艺使用的稳定剂大同小异,主要包括卤素给予体(如 Cl_2 , Br_2 , I_2 , S_2Cl_2 , $FeCl_3$, $SiCl_4$, $TiCl_4$ 等)、烯

烃类(如十二碳烯-1、松节油、 α -甲基苯乙烯、二乙烯基苯、松节醇、苯并环丙烯、松脂油等)^[4]、氧化还原体系(如硫化物、稀酸、路易斯酸碱体系等)。通常,稳定剂可以单独或复合加入使用,也可以在某个阶段加入或分阶段加入。

本工作通过单一加入方式,选出不同温度下稳定性较好的IS稳定剂,并根据试验结果对IS稳定剂作用机理进行初步探究。

1 实验

1.1 仪器和试剂

仪器:FA2204B型分析天平,上海越平科学仪器(苏州)制造有限公司产品;HH-S型超级恒温油浴锅,常州市华怡仪器制造有限公司产品;SHB-Ⅲ型循环水式多用真空泵,郑州市长城科工贸有限公司产品;101型电热鼓风干燥箱,北京市永光明医疗仪器有限公司产品。

试剂:液体石蜡(分析纯)、二硫化碳(化学纯)、松节油(化学纯)、苯乙烯(化学纯)、促进剂DM,市售品;复合稳定剂(主要组分为黄原酸酯、氯化苄和邻苯二甲醇二丁酯)和IS60粉,自制。

1.2 试验流程

(1) IS90粉的制备。取适量IS60粉,用二硫化

作者简介:严敬磊(1982—),男,河南长垣人,河南省开伦化工有限责任公司工程师,学士,主要从事橡胶助剂生产工艺研究。

E-mail:whyjlsa710@163.com

碳进行冲洗,搅拌均匀并抽滤;用二硫化碳反复冲洗,直至滤液近无色,将滤饼置于烘箱中干燥即可制得IS90粉。

(2)称量。称取一定量的IS90备用;分别称取一定量稳定剂置于50 mL坩埚中,另增加一组空白对照样。

(3)混合搅拌。在坩埚中加入适量二硫化碳,搅拌使稳定剂均匀分散;将已称量的IS90粉倒入坩埚中混合搅拌。然后将坩埚置于通风橱中,自然烘干10 h左右。

1.3 IS稳定性测定

准确量取石蜡油30 mL置于油浴锅专用试管中,加入磁子后置于105 ℃油浴锅中加热,待试管中石蜡油温度达到105 ℃时加入待测IS(质量记为 M_1),15 min后将试管取出迅速置于冰水浴中搅拌1 min,搅拌结束后,使用玻璃砂芯漏斗(质量记为 M_2)抽滤、洗涤、烘干、称取玻璃砂芯漏斗和剩余物的质量(记为 M_3)。

IS稳定性(W)计算公式为:

$$W = (M_3 - M_2) / M_1 \times 100\%$$

2 结果与讨论

硫黄是一种非金属元素,有多种同素异形体,有斜方硫(α -硫)、单斜硫(β -硫)等。 α -硫与 β -硫是由于不同温度引起硫原子内部结构变化所形成,二者可以互相转化:常温下硫黄以 α -硫形态存在,当温度超过95.5 ℃时, α -硫向 β -硫转化,在室温下, β -硫又逐渐向 α -硫转化。 α -硫与 β -硫均是由 S_8 环状分子组成,易溶于二硫化碳。不同温度下硫的状态如图1所示。

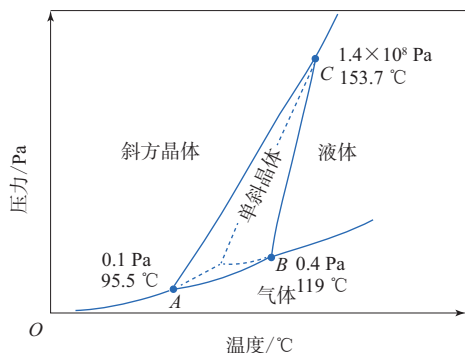
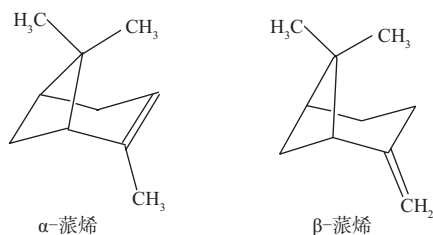


图1 不同温度下硫的状态

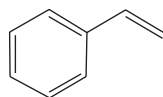
当 β -硫继续加热,温度超过临界值(159 ℃)时, S_8 环状分子开环,形成两端带电子的不饱和硫原子链状自由基单体,该链状单体同时进行可逆聚合反应,形成线型聚硫大分子,即IS主体^[5]。由于IS两端硫原子含有孤电子,可与含有空电子轨道形成配合或与电子云密度较大的轨道形成耦合。

本试验所用稳定剂的结构如下。

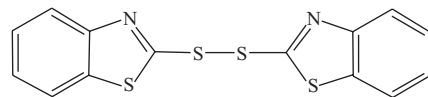
松节油(主要成分为蒎烯):



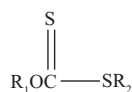
苯乙烯:



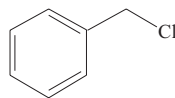
促进剂DM:



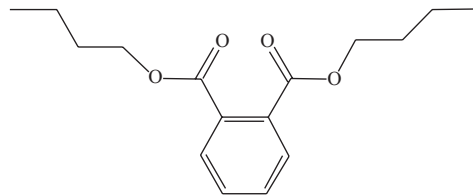
黄原酸酯(通式):



氯化苄:



邻苯二甲醇二丁酯:



不同温度下几种稳定剂的稳定性见表1。

从表1可以看出,在105 ℃时,松节油、苯乙烯、促进剂DM以及复合稳定剂均对IS具有稳定作用,

表1 不同温度下几种稳定剂的稳定性 %

温度/℃	稳定剂				
	空白	松节油	苯乙烯	促进剂DM	复合稳定剂
105	32.86	39.37	41.68	46.25	39.12
120	0.15	0.01	0.01	1.33	6.81

注:稳定剂用量为IS90粉的0.5%~1.5%。

其中促进剂DM对IS稳定效果最好;在120℃时,促进剂DM与复合稳定剂对IS具有稳定作用,其中复合稳定剂对IS稳定效果最好,松节油和苯乙烯对IS的稳定效果极弱,几乎不起作用。

从化学结构分析,复合稳定剂中含有黄原酸结构、酯基、卤素离子以及芳基,其中黄原酸结构、酯基以及芳基具有较高的电子云密度,能较好地与IS形成耦合作用^[2],同时上述基团中含有 π 键, π 电子云具有电子转移能力,可与IS端基硫电子发生耦合作用,增强其稳定性。卤素离子具有孤电子,可以与IS端基硫电子成键,增强IS的稳定性。促进剂DM中具有一S—S—结构,可与IS成键,增强IS的稳定性;此外,其—N=C结构含有 π 电子,可以与硫电子发生耦合作用,进而提高IS的稳定性。

在105℃下,松节油和苯乙烯的碳-碳双键结构与IS端基硫原子孤电子发生耦合作用,可以增强其稳定性;与松节油相比,苯乙烯的碳-碳双键与苯环相连,形成共轭, π 电子云密度进一步增大,因此,苯乙烯对IS稳定性的提升效果更明显。

与105℃相比,120℃下IS的稳定性明显下降,几种稳定剂对IS的稳定效果差异较大。结合几种稳定剂的化学结构及其在不同温度下的稳定性试验结果分析,推测本试验所用稳定剂提升IS稳定性分为两个途径:(1)通过较高电子云密度部分发生耦合作用,以此提高IS稳定性;(2)稳定剂自身部分结构中含有孤电子,可以与端基硫原子孤电子成键,以此提高IS稳定性。随着温度升高,耦

合作用逐渐减弱,IS端基硫原子重新回到含有孤电子的状态,并逐渐成环变为可溶性硫黄,因此苯乙烯和松节油在120℃对IS稳定性几乎没有提升作用;促进剂DM和复合稳定剂除与IS发生耦合作用外,部分还会与端基硫原子中的孤电子成键,该部分键能较大,受温度影响较小,因此,在120℃时,促进剂DM与复合稳定剂对IS的稳定性仍有提升效果。

3 结论

在105℃时,松节油、苯乙烯、促进剂DM以及复合稳定剂能够提升IS的稳定性,其中促进剂DM对IS的稳定效果最好;在120℃时,松节油与苯乙烯对IS的稳定效果极弱,几乎不起作用,促进剂DM和复合稳定剂对IS仍具有稳定效果,其中复合稳定剂的稳定效果最好。

参考文献:

- [1] 舒阳,赵基钢,王荣杰,等.影响测定不溶性硫磺热稳定性条件的研究[J].现代化工,2016,36(5):183-185.
- [2] 王丛丛,蒋秀燕.金属离子对不溶性硫磺稳定性的影响[J].当代化工,2020,49(11):2439-2445.
- [3] 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.
- [4] WALCOTT R H, ALVIN S. Stabilization of insoluble sulfur[P]. USA:USP 2 462 146, 1949-02-22.
- [5] 王柳英,邱祖民,邱俊明.不溶性硫磺的研究进展[J].化工科技,2006,14(6):49-53.

收稿日期:2021-06-10

Preliminary Study on Mechanism of Insoluble Sulfur Stabilizer

YAN Jinglei, WANG Kuiliang, SONG Xiangxu

(Henan Kailun Chemical Co., Ltd, Huaxian 456400, China)

Abstract: Through a single addition method, insoluble sulfur (IS) stabilizers with better stabilization effects at different temperatures were selected, and the mechanism of IS stabilizers was initially explored based on the test results. At 105℃, turpentine, styrene, accelerator DM and a composite stabilizer (the main components were oxalate, benzyl chloride and dibutyl phthalate) could improve the stability of IS. Among them, accelerator DM had the best stabilizing effect on IS. At 120℃, the stabilizing effect of turpentine and styrene on IS were extremely weak, the accelerator DM and the composite stabilizer still had a good stabilizing effect on IS, and the composite stabilizer had the best stabilizing effect.

Key words: insoluble sulfur; stabilizer; mechanism; high temperature stability