

# 差示扫描量热仪分析不溶性硫黄的热稳定性

周宏斌, 钱志强, 丁元强, 王宝金, 张元洪

(怡维怡橡胶研究院有限公司, 山东 青岛 266045)

**摘要:**用差示扫描量热仪(DSC)对不溶性硫黄(IS)的热稳定性进行分析。结果表明:在DSC测试中,IS的吸热峰温度随着升温速率加快而升高,在相同升温速率下,吸热峰温度高的IS热稳定性好;随着恒温温度升高和恒温时间延长,IS热稳定性变差;恒温时IS分解为普通硫黄的转化率与时间呈线性关系;IS胶料混炼时温度不宜过高。DSC分析IS的热稳定性直观、快速、准确。

**关键词:**不溶性硫黄;热稳定性;差示扫描量热仪;等温测试;非等温测试;吸热峰;升温速率

**中图分类号:**TQ330.38<sup>+</sup>5;O657.99 **文献标志码:**B **文章编号:**2095-5448(2016)03-49-04

不溶性硫黄(IS)是由普通硫黄开环聚合而成的线性大分子聚合物,因不溶于二硫化碳而得名。与普通硫黄相比,IS能减少喷霜,提高橡胶与钢丝的粘合性能。这些特性使IS广泛用于各种橡胶制品,特别是在子午线轮胎中的应用发展迅猛<sup>[1-3]</sup>。

热稳定性是IS的关键指标之一。在110℃时,IS数分钟内就会全部转化为普通硫黄<sup>[4]</sup>。目前,评价IS热稳定性的方法主要有石蜡油-烘箱-浴法<sup>[5]</sup>、石蜡油-硅油二浴法<sup>[6]</sup>和差示扫描量热仪(DSC)法<sup>[7]</sup>。其中,前两种方法受人工操作影响较大,而DSC法通过测定IS的熔点、相变、热焓,能准确表征IS的热稳定性<sup>[7-8]</sup>。

本工作用DSC对IS进行测试,考察测试时升温速率、恒温温度、恒温时间对IS吸热性能的影响,从而评价IS的热稳定性。

## 1 实验

### 1.1 原材料和仪器

1<sup>#</sup>IS,国外产品;2<sup>#</sup>和3<sup>#</sup>IS,国内同一厂家的2种牌号产品。NETZSCH 200 F3型DSC,德国耐驰公司产品。

### 1.2 测试方法

用DSC对IS分别进行非等温和等温测试,IS样品质量10 mg。在非等温测试中,分别以5,10和20℃·min<sup>-1</sup>的升温速率升温至140℃;在等温测试

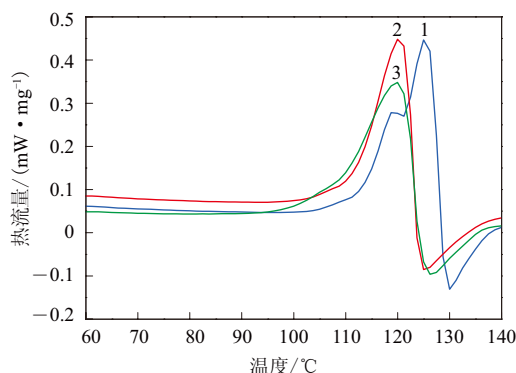
中,以100℃·min<sup>-1</sup>的升温速率分别升温至105,110和120℃,并恒温一段时间。

## 2 结果与讨论

### 2.1 非等温测试

在DSC测试中,当升温速率为5℃·min<sup>-1</sup>时,IS非等温测试的DSC曲线见图1。从图1可以看出:温度低于90℃时,3种IS均未熔融;温度达到95℃后,IS熔融并逐渐转化为普通硫黄;3种IS中,1<sup>#</sup>IS出现吸热峰的温度最高,3<sup>#</sup>IS出现吸热峰的温度最低。

升温速率对IS吸热峰温度的影响见表1。从表1可以看出:3种IS吸热峰温度都随着升温速率加快而升高;在相同升温速率下,1<sup>#</sup>IS吸热峰温度较高,3<sup>#</sup>IS吸热峰温度较低;3种IS中,1<sup>#</sup>IS吸热峰温度随着升温速率加快的升高幅度较大。在相同升



1—1<sup>#</sup>IS; 2—2<sup>#</sup>IS; 3—3<sup>#</sup>IS。

图1 IS非等温测试的DSC曲线

**作者简介:**周宏斌(1969—),男,山东青岛人,怡维怡橡胶研究院有限公司高级工程师,学士,主要从轮胎胶料配方设计工作。

表1 升温速率对IS吸热峰温度的影响

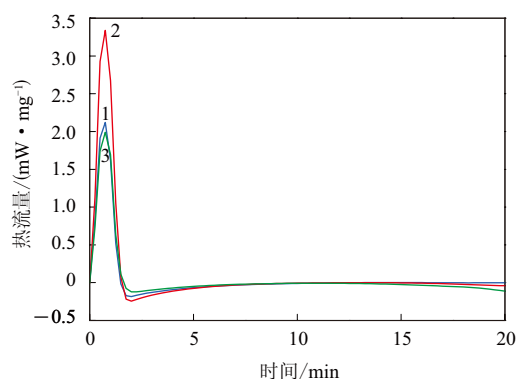
| 升温速率/<br>( $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ) | 吸热峰<br>温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 升温速率/<br>( $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ) | 吸热峰<br>温度/ $^{\circ}\text{C}$ |
|-------------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------|
| 1 <sup>#</sup> IS                                     |                               | 10                                                    | 124.2                         |
| 5                                                     | 124.4                         | 20                                                    | 129.3                         |
| 10                                                    | 130.2                         | 3 <sup>#</sup> IS                                     |                               |
| 20                                                    | 136.3                         | 5                                                     | 119.7                         |
| 2 <sup>#</sup> IS                                     |                               | 10                                                    | 123.1                         |
| 5                                                     | 119.8                         | 20                                                    | 123.4                         |

温速率下,吸热峰温度高的IS热稳定性好<sup>[9]</sup>。总的来看,由于分子结构和生产工艺不同,1<sup>#</sup>IS比2<sup>#</sup>和3<sup>#</sup>IS的热稳定性好。

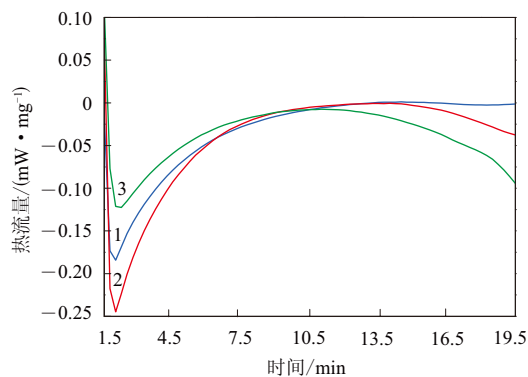
## 2.2 等温测试

### 2.2.1 恒温温度

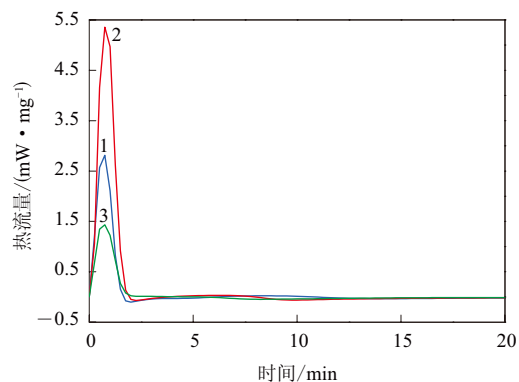
在DSC测试的恒温阶段,不同恒温温度下IS的DSC曲线见图2,恒温时间为20 min。从图2可以看



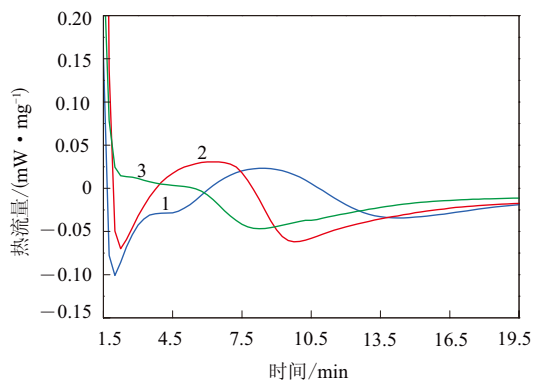
(a) 恒温温度105 °C 全过程



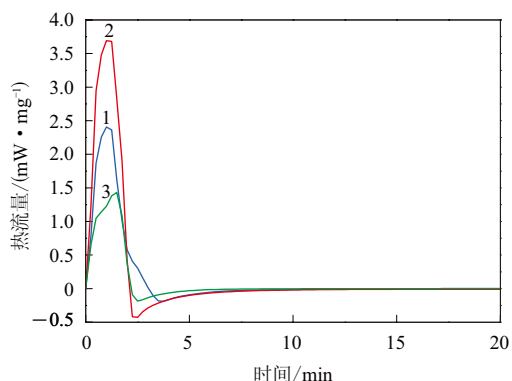
(b) 恒温温度105 °C 局部



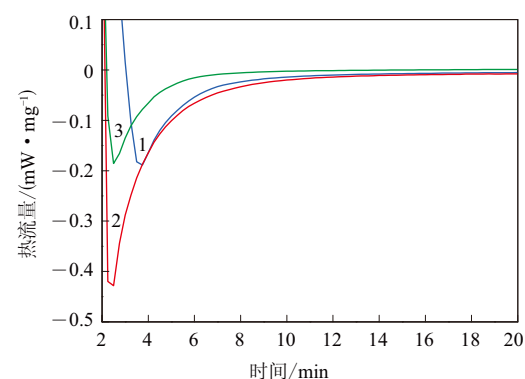
(c) 恒温温度110 °C 全过程



(d) 恒温温度110 °C 局部



(e) 恒温温度120 °C 全过程



(f) 恒温温度120 °C 局部

注同图1。

图2 不同恒温温度下IS的DSC曲线

出:恒温温度为105和110℃时,IS的DSC曲线有2个吸热峰;恒温温度为120℃时,IS的DSC曲线只有1个吸热峰。第1个吸热峰的热流量包含熔融热和部分分解热热流量,因此对于出现第2个吸热峰的DSC曲线,不能仅依据第1个吸热峰来评价IS的热稳定性,必须结合局部图的第2个吸热峰进一步分析IS的热稳定性。第2个吸热峰是在恒温过程中IS转化为普通硫黄时吸收热量所引起的,能充分反应IS的热稳定性。

从图2(b)可以看出,在恒温温度为105℃时,3种IS都出现了第2个吸热峰,且在设定的恒温时间内吸热过程均未结束,说明在此条件下3种IS都没有完全转化。1<sup>#</sup>IS第2个吸热峰对应热流量也大于2<sup>#</sup>和3<sup>#</sup>IS第2个吸热峰对应的热流量,说明1<sup>#</sup>IS的热稳定性比2<sup>#</sup>和3<sup>#</sup>IS好。

从图2(d)可以看出,在恒温温度为110℃时,

只有3<sup>#</sup>IS未出现明显的吸热峰,说明3<sup>#</sup>IS在升温过程中大部分已转化为普通硫黄,热稳定性较差,这与非等温测试结果吻合;随着恒温时间延长,1<sup>#</sup>和2<sup>#</sup>IS均出现较大吸热峰,且1<sup>#</sup>IS的吸热峰形较大且较平坦,说明1<sup>#</sup>IS的热稳定性比2<sup>#</sup>IS好。

为考察高温对IS热稳定性的影响,将恒温温度升高至120℃。从图2(f)可以看出,120℃下3种IS均未出现第2个吸热峰,这是因为升温至120℃时IS已全部转化为普通硫黄,或在恒温过程中转化热焓较小而难以检测。这说明在高温时IS的分解速度较快,在短时间内IS快速转化为普通硫黄,因而IS胶料在混炼和加工中的温度不能太高。

恒温温度为110℃时,1<sup>#</sup>和2<sup>#</sup>IS的第2个吸热峰较完整。假设IS完全转化为普通硫黄,且吸热峰面积与IS转化的热焓成正比,就可以计算出IS的转化率与时间的关系,见图3。从图3可以看出:IS分解

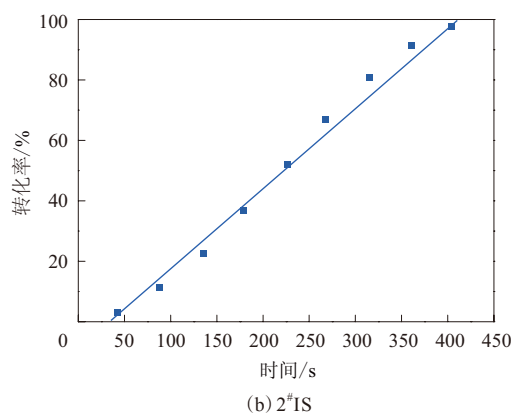
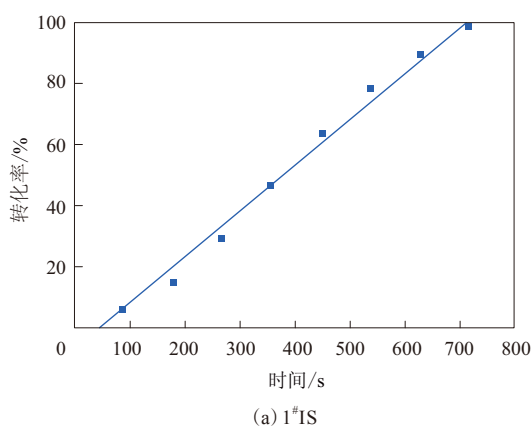


图3 110℃恒温温度下IS的转化率与时间的关系

为普通硫黄的转化率与时间呈线性关系,1<sup>#</sup>和2<sup>#</sup>IS转化率与时间的线性相关因数分别为0.994和0.991;1<sup>#</sup>IS转化为普通硫黄的时间比2<sup>#</sup>IS长,说明1<sup>#</sup>IS的吸热峰对应时间比2<sup>#</sup>IS长,表明1<sup>#</sup>IS的热稳定性比2<sup>#</sup>IS好。

### 2.2.2 恒温时间

在恒温温度为105℃的条件下,恒温时间为40min的DSC曲线见图4,而恒温时间为20min的DSC曲线见图2(a)和(b)。从图2(a)和(b)可以看出,恒温时间为20min时,3种IS的吸热峰均不完整,说明其吸热过程未结束,3种IS在20min内均未完全转化为普通硫黄。从图4(a)和(b)可以看出,恒温时间为40min时,1<sup>#</sup>IS未出现吸热峰,说明1<sup>#</sup>IS未完

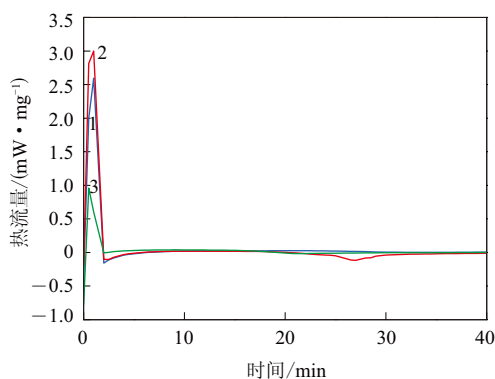
成吸热过程;2<sup>#</sup>和3<sup>#</sup>IS均出现完整吸热峰,2<sup>#</sup>IS出现吸热峰的时间较3<sup>#</sup>IS长。总的来看,3种IS中,1<sup>#</sup>IS的热稳定性最好,2<sup>#</sup>IS的热稳定性次之,3<sup>#</sup>IS的热稳定性最差。

## 3 结论

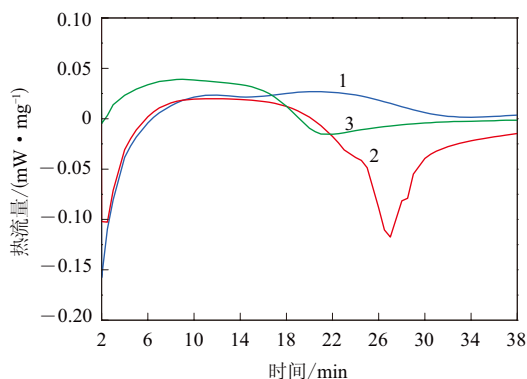
(1)在DSC非等温测试中,IS的吸热峰温度随着升温速率加快而升高,在相同升温速率下,吸热峰温度高的IS热稳定性好。

(2)在DSC等温测试中,随着恒温温度升高和恒温时间延长,IS热稳定性变差。在恒温下,IS分解为普通硫黄的转化率与时间呈线性关系。

(3)DSC的非等温测试和等温测试表明,1<sup>#</sup>IS



(a) 恒温时间40 min全过程



(b) 恒温时间40 min局部

注同图1。

图4 不同恒温时间下IS的DSC曲线

的热稳定性最好,2#IS的热稳定性次之,3#IS的热稳定性最差。

(4) 在120℃时,IS短时间内会全部转化为普通硫黄,因而IS胶料混炼时温度不宜太高。

目前国内外IS产品质量良莠不齐,下游企业在使用IS前,应重点测试IS的热稳定性。用DSC评价IS的热稳定性直观、快速、准确,建议在下游企业中推广使用。

#### 参考文献:

- [1] Franco Cataldo. A Study on the Structure and Properties of Polymeric Sulfur[J]. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1997, 249: 137-149.
- [2] 程红,阳爱军. 不溶性硫黄的应用及生产工艺研究[J]. 湖北化工,

1999, 16(1):27-25.

- [3] 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):19-23.
- [4] 霍夫曼. 橡胶硫化与硫化配合剂[M]. 北京: 石油化工出版社, 1975:80-82.
- [5] 江碧清. 不溶性硫黄高温稳定性测定方法的研究[J]. 硫酸工业, 2006, 48(1):50-52.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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, 11(5):685-689.
- [9] 杜孟成,王维. 不溶性硫黄的生产和评价方法[A]. 第十届全国橡胶助剂生产和应用技术研讨会. 苏州:2014:36-49.

收稿日期:2015-10-05

## Analysis of Thermal Stability of Insoluble Sulfur Using Differential Scanning Calorimetry

ZHOU Hongbin, QIAN Zhiqiang, DING Yuanqiang, WANG Baojin, ZHANG Yuanhong

(EVE Rubber Institute Co., Ltd, Qingdao 266045, China)

**Abstract:** In this study, the insoluble sulfur (IS) was analyzed using differential scanning calorimeter (DSC). In the DSC test, IS endothermic peak shifted toward higher temperature with increase of the heating rate. At the same heating rate, higher IS endothermic peak temperature indicated higher thermal stability. When the thermostatic temperature and holding time were extended, the thermal stability deteriorated. The conversion rate of IS decomposition into regular sulfur showed a linear relationship with time at a high temperature. Thus, it was recommended not to use high temperature when mixing IS filled rubber. The testing results showed that DSC analysis of IS thermal stability was direct, fast and accurate.

**Key words:** insoluble sulfur; thermal stability; differential scanning calorimetry; isothermal test; non-isothermal test; endothermic peak; heating rate