

不溶性硫黄的评价方法及发展趋势

张 颂, 樊廷涛, 张 焱

(山东尚舜化工有限公司, 山东 菏泽 274300)

摘要:概述了现阶段不溶性硫黄的主要评价方法及发展趋势。分别介绍了不溶性硫黄的常规化学指标(外观、元素硫含量、不溶性硫黄含量、油含量、加热减量、灰分、酸度和筛余物)、其他重要指标(热稳定性和分散性)以及辅助指标(熔点、细度、流动性、静电和粉尘度)的检测方法和现状,指出不溶性硫黄检测技术的发展趋势是采用高端的仪器分析代替传统的人工化学分析,由常规化学指标检测向应用指标检测扩展。

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:**1006-8171(2014)10-0579-05

硫黄有可溶性硫黄和不溶性硫黄(简称 IS)两种形态,其中 IS 属无定形结构,不溶于橡胶,是硫黄的聚合体,故又称聚合硫,系硫的均聚物,是普通硫黄的无毒高分子改性品种。IS 具有化学惰性和物理惰性,用于橡胶硫化时不易发生迁移,因而能使硫化胶增粘、不喷霜,减少焦烧和延长胶料存放时间,得到了国际橡胶工业的推崇,已成为生产高性能子午线轮胎必不可少的硫化剂^[1]。

近年来随着橡胶制品的不断发展,特别是子午线轮胎的发展,对 IS 的性能及其质量指标提出了新的要求,即要求 IS 具有高含量、高温稳定性及高分散性^[2]。本文主要介绍现阶段 IS 的评价方法及发展趋势。

1 IS 的评价方法

目前 IS 的检测方法主要参照 GB/T 18952—2003、HG/T 2525—2011、ISO 8332:2011、ASTM 系列和 JIS K 6222-1—2004 标准以及各企业标准。

1.1 常规化学指标检测

IS 常规化学指标包括外观、元素硫含量、IS 含量、油含量、加热减量、灰分、酸度和筛余物。

1.1.1 外观

商品级非充油型 IS 产品的外观应为黄色粉末,商品级充油型 IS 产品的外观应为黄色不飞扬

粉末,外观主要是目测。

1.1.2 元素硫含量

目前元素硫含量的检测方法主要有两种。ISO 8332:2011, GB/T 18952—2003 和 JIS K 6222-1—2004 标准中规定:首先将试样中的硫转化为硫代硫酸盐,然后用碘标准溶液滴定的方法予以测定。该方法操作较繁琐,但测试结果较准确。HG/T 2525—2011 标准中规定:试样用硫黄饱和的正己烷溶液洗涤过滤,分离出产品中的油组分,干燥后称量剩余硫黄的质量。该方法操作较简单,但测试结果准确性不如前一种方法。我公司采用扣除填充油、酸度、加热减量、灰分含量的方法,计算出 IS 产品中元素硫的含量。该方法操作简单,数据准确性较好。

1.1.3 IS 含量

IS 含量是商品级 IS 产品的一项关键性指标,一般要求高性能 IS 中 IS 质量分数不小于 0.9。大部分的 IS 含量检测方法是通过二硫化碳或甲苯分离出可溶性硫黄和填充油,剩余物质量即为 IS 质量。而 ASTM 系列标准中除包含上述操作外,还包括对 IS 进行热处理使其分解,通过二硫化碳洗涤去除,最后的计算结果需要扣除坩埚内二硫化碳不溶解滤渣的质量。该方法测试结果较准确,但操作复杂且耗时较长。我公司通过大量试验对比发现,两种方法的测试结果相差较小,对于 IS 的生产及使用企业来说,推荐采用第 1 种方法。

1.1.4 油含量

油含量是商品级 IS 产品的一项重要指标,所有的检测方法都是通过硫黄饱和的正己烷溶液分离出填充油,样品损失的质量即为填充油质量。

1.1.5 加热减量

所有加热减量的检测方法都是类似的,即通过将试样在一定温度下干燥一定时间后,减少的质量即为试样中挥发物的质量;不同点主要集中在测试温度和测试时间以及干燥箱是否鼓风。

ASTM 系列标准中规定:(70±2)℃恒温鼓风干燥箱中干燥 2 h;GB/T 15982—2003,ISO 8332:2011 和 JIS K 6222-1—2004 标准中规定:(80±2)℃电热干燥箱中干燥 3 h;HG/T 2525—2011 标准中规定:(80±2)℃恒温鼓风干燥箱中干燥 4 h。不同的测试温度和测试时间以及干燥箱是否鼓风都会对测试结果产生很大影响。

1.1.6 灰分

所有灰分的检测方法都是类似的,即通过将试样碳化后在一定温度下加热一定时间,剩余物质量即为灰分质量;不同点主要集中在测试温度和测试时间上。

ASTM 系列标准中规定:测试温度为(600±25)℃,马弗炉中加热至少 20 min;GB/T 15982—2003,ISO 8332:2011 和 JIS K 6222-1—2004 标准中规定:测试温度为(875±25)℃,马弗炉中加热至少 10 min;HG/T 2525—2011 标准中规定:测试温度为(750±25)℃,马弗炉中加热至少 30 min。不同的测试温度和测试时间对水法生产的 IS 产品测试结果影响很大,而对溶剂法生产的 IS 产品影响不大。

1.1.7 酸度

所有酸度的检测方法都是类似的,即通过萃取试样中的酸性物质,用氢氧化钠标准溶液进行滴定;不同点主要集中在萃取剂和指示剂上。

ASTM 系列和 HG/T 2525—2011 标准中规定:萃取剂为乙醇、指示剂为溴百里香酚蓝溶液;GB/T 15982—2003,ISO 8332:2011 和 JIS K 6222-1—2004 标准中规定:萃取剂为异丙醇、指示剂为酚酞指示液。萃取剂的选取对最终的测试结果影响甚微,但是用酚酞作指示剂的测试结果稍高于用溴百里香酚蓝溶液作指示剂的测试

结果。

1.1.8 筛余物

所有筛余物的检测方法都是类似的,即先称量一定质量的试样,通过 150 μm 的试验筛,称量其筛上物;不同点主要集中在仪器设备上。

ASTM 系列、HG/T 2525—2011、ISO 8332:2011 和 JIS K 6222-1—2004 标准中规定:需要湿法过筛装置,借助一定压力的水流,使试样通过指定筛。而 GB/T 15982—2003 标准中规定:在盛有溶剂的盛液器中,通过轻微振荡试验筛,并用毛刷反复轻刷使试样通过指定筛。不同的测试方法所得出的结果差别很小。

1.2 其他重要指标检测

1.2.1 热稳定性

IS 的热稳定性是衡量产品质量优劣的重要指标之一,可用稳定率(高温处理后 IS 质量分数/元素硫质量分数×100%)来表征。IS 热稳定性的优劣对橡胶加工过程中各部件表面状况及制品性能都有较大的影响。考察 IS 产品是否具有高温稳定性的方法是将该产品在 105℃下恒温 15 min,其稳定率在 80%以上或 120℃下恒温 15 min,其稳定率在 40%以上者则具有高温稳定性。

目前 IS 的高温稳定性检测方法主要有烘箱法、双油浴法和差示扫描量热(DSC)法。不同的测试方法所得出的结果差别较大。

(1)烘箱法。国内少部分企业采用该方法,即将 IS 试样置于石蜡油中,在烘箱内于一定温度下处理 15 min,迅速冷却后测定剩余 IS 的质量,计算出 IS 质量与试样中总硫质量之比。在测试过程中烘箱温度精度为±1℃,放入试样时需两次开关门,从而引起烘箱内的环境温度剧烈变化,受热温度-时间曲线为正弦曲线;同时在测试过程中不能进行搅拌,导热油和石蜡油都是不流动的,会出现局部过热,试样受热不均。

总之,烘箱法试样的受热极不稳定,而受热稳定恰恰是获得正确测试结果的保证,由此可见,烘箱法所测 IS 的热稳定性是不真实的。此外对于熔点和热稳定性较低的产品,采用该方法进行测试时会出现熔融结块而不能得出数据。

(2)双油浴法。国内大部分企业采用该方法,ISO 8332:2011, JIS K 6222-1—2004, GB/T

18952—2003 和 HG/T 2525—2011 等标准同样也采用该方法。石蜡油为试样浴,硅油为系统浴,石蜡油和试样始终处于搅拌中,从而保证了试样受热的恒定和均一,受热温度-时间曲线近于直线,减小了测试过程中的系统误差,有效避免了烘箱法局部过热问题,测试结果真实可靠且重复性好。但是不同厂家采用该方法所测试的结果相差较大。

分析影响该方法测试结果的主要因素有设备的控温精度、试管内试剂油的搅拌效果以及试管内的试剂等。采用该方法对设备的控温精度要求误差小于 $\pm 0.2\text{ }^{\circ}\text{C}$,控温精度太低,试管内的油浴温度波动较大,对测试结果影响较大。试管内转子的转速要求达到 $400\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 以上,转速太低会使物料不能充分悬浮在试剂油中,造成部分物料接触试管壁受热不均匀,最终影响测试结果。试管内的试剂同样对测试结果影响较大,对比化学纯与分析纯的石蜡油,在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}\times 15\text{ min}$ 条件下的稳定率相差 $8\%\sim 10\%$ 。ISO 8332:2011 和 JIS K 6222-1—2004 标准中规定液体石蜡为优级纯;GB/T 18952—2003 标准中未规定试剂等级;HG/T 2525—2011 标准规定液体石蜡为化学纯;国外某 IS 生产企业采用的是重质矿物油,其密度为 $0.88\text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$,粘度($37.8\text{ }^{\circ}\text{C}$)为 $340\sim 360\text{ sus}$,接近于国产 68[#] 白油;国外某些轮胎企业同样采用的是重质矿物油,其参数接近于国产 68[#] 白油。我公司综合分析了所有试剂,在大量试验基础上最终选定国产 68[#] 白油,认为该试剂相对分子质量大,油浴效果更接近于 IS 在橡胶中的混炼状态,测试结果更能真实地反映 IS 在橡胶中的稳定性。

(3)DSC 法,即恒温 DSC 仪-高效液相色谱法(HPLC)。试样在 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的 DSC 仪中加热 10 min ,然后用 HPLC 测定由 IS 转化为可溶性硫黄的质量。DSC 法能够快速、准确、客观地评价 IS 的热稳定性,对控制 IS 的质量及优化工艺配方具有指导意义。但是由于 DSC 法试样在恒温过程中处于静止状态, $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 接近甚至超过了 IS 的熔点,因此绝大多数厂家的 IS 产品都不能采用该法测试 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的稳定性,且采用该法测试 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的稳定性与双油浴法测试结果无相关性。

1.2.2 分散性

对于国产 IS 的质量问题,业界通常认为热稳定性差是影响国内产品质量的主要原因,所以很多企业集中在这方面下功夫。但实际情况并非如此,国产 IS 的分散性问题比热稳定性问题更为严重。IS 的分散性差容易造成胶料与钢丝帘线的粘合强度下降(抽出力低),甚至发生早期钢丝帘布胶脱层,严重影响轮胎的性能^[3]。

目前评价 IS 在橡胶中的分散性主要有以下 4 种方法。

(1)直接目测法。依靠目测将分散性分为好、较好、一般和差 4 个档次。分散性好的产品表现为松散态、不成球、不飞扬,油品对 IS 包裹均匀。

(2)白胶片法。在实验室以天然橡胶(NR)的混炼胶比较分散性,混炼胶经塑炼、加硫黄和促进剂混炼、硫化后,用显微镜观察和清点胶片两侧的棕黄色斑点数量。斑点越少,分散性越好。

(3)从硫化特性上判断。将产品用于轮胎大配合试验,在同一胶辊的不同点选取多个试样进行测试,其硫化数据越接近,说明 IS 在胶料中的分散性越好。

(4)从物理性能上判断。在实验室以 NR 的混炼胶比较分散性,判断胶料的物理性能,对每一个品种都进行 20 次应力/应变拉伸试验,得到拉伸强度和标准偏差。拉伸强度越高、标准偏差越小,表明 IS 的分散性越好;对每一个品种都进行抽出试验,钢丝抽出力越大,其分散性越好。

目前所有检测标准中都没有关于 IS 分散性的规定。我公司与知名轮胎企业就 IS 分散性的影响因素及其评价方法进行了深入探讨与交流,最终制定了 IS 分散性的企业标准,经与多家轮胎企业进行对比试验,取得了满意的效果。

1.3 其他辅助指标检测

1.3.1 熔点

熔点作为考察 IS 热稳定性的一项辅助指标,其值越高,产品的稳定性越好。目前测试熔点的方法主要有毛细管法、熔点仪法和 DSC 法。

(1)毛细管法^[4]。该方法通过电热熔点测定器进行检测,当石蜡油的温度升至比预测试样熔点低约 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,将装试样的毛细管附着于温度计上,此时注意使试样层面与温度计水银球的中部

在同一高度,插入传热液中,并以 $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度升温,待温度升至比预测熔点低约 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,以 $1.5\sim 2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度升温,毛细管中的试样完全液化时(用灯光照射透明)的温度为试样的全熔温度。采用该方法的升温速度不易控制,人为观察终点误差较大。

(2)熔点仪法^[5]。测定熔点的升温电压为 $0\sim 50\text{ V}$ 。在样品熔点以下约 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时放入试样,控制升温速度约为 $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。在相同倍数观察视场中,微粒外形变圆而透明时的温度为熔点始值,大粒外形变圆而透明、中心固体变浑浊时的温度为熔点终值。采用该方法的升温速度易控制,比较容易对终点进行判断。

(3)DSC法。该方法通过 DSC 仪进行检测,从常温升至 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速度为 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,氮气为保护气源,流速为 $50\sim 60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,以试样相对于参比物能量吸收的比率为纵坐标,以温度为横坐标,绘制 DSC 曲线。以 DSC 曲线峰温表征产品的熔点。不同工艺和复配的 IS 产品所含组分都有各自特征的比热容,因此其 DSC 峰温不同,峰温越高,表明产品的热稳定性越好。DSC 法具有精度高、避免人为因素的干扰、对比性较强等优点,因此已逐步成为 IS 熔点测试的主要方法。

1.3.2 细度

细度是考察 IS 分散性的一项辅助指标。IS 是一种细粉体,在混炼中会发生静电集聚,造成硫磺粒子附聚,不能均匀分散。此外 IS 产品的粒径分布对分散性影响较大,IS 的粒径分布越窄,其在橡胶中的分散性越好。目前粒径分布主要通过激光粒度仪测试得到。

1.3.3 流动性

流动性是考察 IS 分散性的一项辅助指标,IS 流动性越好,其在橡胶中的分散性越好,且有利于轮胎企业的自动称量。IS 流动性的测试主要有以下两种方法。

(1)取约 75 kg 的 IS 试样置入具有 28° 料斗角的 250 L 储仓内,将料斗底部滑动门缓缓打开,直至形成固体材料流,储仓变空。滑动门打开的角度越小,其流动性越好。

(2)取一定量的 IS 试样放入直径为 26 cm 的

不锈钢球中,水平方向旋转 50 次后,不锈钢球倾斜 180° ,IS 试样自然排出,反复操作 10 次,测定不锈钢球上粘着的 IS 试样质量,其值越小,说明物料的粘着性越差,流动性越好。

1.3.4 静电

静电是考察 IS 分散性的一项辅助指标,IS 所带电性越小,其在橡胶中的分散性越好。IS 静电的测量一般有以下两种方法。

(1)采用测试流动性的第 2 种方法时,从不锈钢球中排出的 IS 试样用非接触型带电位测定装置进行测试,带电电位的绝对值越小,说明越不容易产生静电。

(2)取 1 g 的 IS 试样和 25 g 的铁粉放入塑料容器中振荡混合,使之摩擦带电,然后取出 0.2 g ,分离硫磺粉与铁粉,测试带电量,带电量的绝对值越小,说明越不容易产生静电。

1.3.5 粉尘度

粉尘度作为考察对工人职业健康危害的一项重要指标,越来越受到轮胎企业及 IS 生产企业的重视。其测试方法一般为:称取 200 g 的 IS 试样置于不锈钢容器中,让其从 50 cm 的高度自然落下,用数字粉尘器测量落点 1 m 远地点的相对粉尘浓度,其值越低,说明物料的粉尘度越好,对工人的身体健康及操作环境的危害越小。

2 IS 评价方法的发展趋势

随着子午线轮胎的迅猛发展,刺激和带动了 IS 需求的增长。据中国橡胶工业协会橡胶助剂专业委员会统计,2012 年国内 IS 产量为 4 万 t ,2013 年达到 5 万 t ,呈现较大幅度的增长,但由于国内生产的 IS 产品高温稳定性不佳,分散性差,大部分产品无法满足全钢子午线轮胎生产的需要。随着橡胶工业的发展,轮胎生产企业对 IS 的性能、质量以及检测方法都提出了更高的要求,现有的检测方法尚有待进一步完善。总体而言,IS 的检测方法呈现以下趋势。

(1)采用高端的仪器分析代替传统的人工化学分析。传统的人工化学分析存在操作时间长、人为误差较大等缺点,通过改进现有的化学分析方法,推动仪器自动化替代传统的分析法,使分析过程变得更加高效、快速,分析结果更准确、可

靠。如采用核磁共振法测试 IS 中的填充油及总硫含量、采用 DSC 仪测试 IS 的高热稳定性及熔点等。

(2) 由常规化学指标检测向应用指标检测扩展。以往橡胶用 IS 产品检测一直偏重于用化学分析法进行表观性能的测定, 如总硫含量、IS 含量、油含量、加热减量、酸度、灰分、筛余物、稳定性等指标。为了更好地了解和提高 IS 产品的使用性能和实用性, 国内 IS 生产企业应从单纯重视产品的表观性能向重视产品的使用性能发展, 在以往表观性能分析的基础上, 引入测试橡胶性能的仪器设备。

3 结语

建立橡胶性能试验室, 一方面可以完善 IS 生产企业对于自身产品质量的控制水平; 另一方面

可以建立一个与下游轮胎和橡胶制品生产企业沟通交流的平台, 以探讨 IS 的使用性能和方法, 提高产品的适应性。

参考文献:

- [1] 王志霞, 陈鸣才, 刘红波. 不溶性硫磺的生产和发展现状[J]. 现代化工, 2004, 24(2): 19-22.
- [2] 武玺, 施凯. 橡胶用不溶性硫磺的发展趋势[J]. 太原理工大学学报, 2003, 34(1): 33-36.
- [3] 王志锋, 余传文. 国内不溶性硫磺“路在何方”[A]. 第六届全国橡胶工业新材料技术论坛[C]. 北京: 中国橡胶工业协会橡胶助剂专业委员会, 2006: 151-157.
- [4] 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.
- [5] 王柳英, 邱祖民, 黄佳英, 等. 不溶性硫磺热稳定性分析[J]. 理化检验(化学分册), 2009, 45(6): 690-694.

收稿日期: 2014-04-12

大橡塑两自主研发产品通过省级鉴定

中图分类号: TQ330.4 文献标志码: D

2014 年 7 月 17 日, 大连橡胶塑料机械股份有限公司自主研发的 XMN-320X(5~50)Y 啮合型密闭式炼胶机和 CME-450 型连续混炼挤压造粒机组通过了辽宁省经济和信息化委员会组织的新产品鉴定。

专家鉴定委员会认为, XMN-320X(5~50)Y 啮合型密闭式炼胶机的主要性能指标达到当今进口产品技术水平, 是国内首台采用高效啮合转子构型及 C 形冷却流道的啮合型密闭式炼胶机, 采用高压变频技术, 解决了直流电动机维护量大的问题, 操作简单, 节约能源, 与直流电动机相比, 单位能耗降低 30% 左右。CME-450 型连续混炼挤压造粒机组为国内首创的大型异向双支撑连续混炼挤压造粒机组, 其技术性能指标达到了国际先进水平。

(本刊讯)

米其林推出载重汽车新网站

中图分类号: TQ336.1 文献标志码: D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntire-dealer.com) 2014 年 8 月 7 日报道:

米其林美洲载重轮胎公司宣布其已推出了一个新的创新网站(界面见图 1), 包括一些业界首

创特色, 比以前的版本更以客户为中心和更具移动通讯友好性。



图 1 米其林载重轮胎新网站界面

米其林表示, 用户可以在新网站快速使用在线工具, 包括燃料、行驶里程和质量节省计算器。www.MichelinTruck.com 允许所有移动设备访问, 并且可用一个更先进的优化搜索和轮胎模型比较功能选择轮胎。

米其林称, 这是首次轮胎制造商提供轮胎翻新选择器, 即指示特定轮胎适合哪种翻新的功能。网站信息可以打印或者通过公共渠道或电子邮件共享。新功能使客户能够创建一个帐户, 并保存有关经销商、轮胎和之前对燃料、行驶里程和质量比较的访问以及所有可用的服务参考材料和推荐。

米其林美洲载重轮胎公司美国国内市场部经理 Bianca Hogan 说: “新网站的目标就是为我们的客户提供强大的用户体验, 提供信息和工具, 以协助其决策和货运业务。”

(吴淑华摘译 李静萍校)