

硫黄在 NR 硫化胶中的溶解及扩散

曾继军 黄家湛

(四川联合大学高分子研究所, 成都 610065)

摘要 根据分配定律, 测定了 40 ℃时硫黄在 NR 硫化胶中的溶解度为 1.04, 硫黄在胶料与硫化胶之间的分配因子 K 为 0.84, 由此计算出 40 ℃时硫黄在胶料中的溶解度为 1.24。根据硫黄实验扩散曲线计算硫黄在硫化胶中的平均扩散系数 D 为 $3.2 \times 10^{-5} \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 由此推算出 40 ℃下任意贮存时间内硫黄从胶料向硫化胶迁移的理论扩散曲线。

关键词 硫黄, NR 硫化胶, 溶解度, 分配因子, 扩散系数

硫黄在不同橡胶之间的扩散和分布与其溶解度有关, 且服从分配定律。在胶粉应用和翻胎中, 硫黄在胶料与硫化胶之间的溶解、扩散和分配, 都会直接影响橡胶制品的质量。本实验测定了硫黄在 NR 硫化胶中的溶解度及其在胶料与硫化胶之间的扩散和分配, 以便为涉及胶料与硫化胶共硫化的研究课题提供一些参考数据。

1 实验

1.1 原材料

硫黄, 化学纯, 北京新光化学试剂厂产品; NR, 3[#]烟胶片, 进口产品; 氧化锌、促进剂 M 和硬脂酸均为工业级产品; 三氯甲烷、丙酮、乙醇和正丁醇均为分析纯试剂。

1.2 试样的制备

(1)硫化胶的制备

配方为: NR 100; 硫黄 3.5; 氧化锌 6.0; 促进剂 M 0.5; 硬脂酸 0.5。硫化条件为 142 ℃×40 min。硫化后剪成 10 mm×10 mm×0.2 mm 或 10 mm×10 mm×0.1 mm 的试样, 放入索氏抽提器中, 以三氯甲烷

为溶剂回流热抽提 8 h, 取出烘干后即得实验用硫化胶试样。经测定, 硫化胶试样的游离硫质量分数低于 3×10^{-4} 。

(2)胶料的制备

NR 预先在丙酮中浸泡 48 h 以上, 烘干后按表 1 配方在炼胶机上加入硫黄, 出片后即得实验用胶料。

表 1 胶料配方 份

组分	胶料 A	胶料 B	胶料 C
NR	100	100	100
硫黄	3.5	2.0	1.0

1.3 测定方法

(1)硫黄在硫化胶中的溶解度

在 500 mL 磨口瓶中加入约 10 g 硫黄, 然后注入 400 mL 溶剂, 配制成硫黄的饱和溶液。把穿有小孔的硫化胶试样用棉线拴好 (棉线在丙酮中浸泡 3 d 后烘干), 悬吊浸入硫黄溶液中, 注意使硫化胶试样不要与瓶底的硫黄沉淀接触。将磨口瓶塞好, 置于恒温水浴中, 使瓶中液面位于水面之下。恒温一段时间后取出烘干、称量, 测定硫化胶试样中的游离硫质量分数 (采用 GB/T 3514—92 亚硫酸钠法测定)。

(2)硫黄在胶料与硫化胶之间的分配因子

称取一定质量的硫化胶试样 (准确到

作者简介 曾继军, 男, 27 岁。1992 年毕业于西安交通大学化工系高分子材料专业, 获学士学位。1995 年在四川联合大学获硕士学位。从 1995 年 9 月起在中国科学院化学研究所工程塑料国家重点实验室攻读博士学位。已发表论文 3 篇。

0.000 1 g), 剪取与其质量相应倍数的胶料(倍数准确到 0.01)。将胶料与硫化胶的试样贴合后在恒温箱中放置一段时间, 再剥离分开, 分别测定其游离硫质量分数, 由此计算硫黄在胶料与硫化胶之间的分配因子。

(3)硫黄在硫化胶中的扩散

硫化胶配方不变, 但模压成 8 cm×2.5 cm×0.6 cm 的试样, 用丙酮抽提直至硫化胶的游离硫质量分数低于 3×10^{-4} 。将胶料 B 也制成 8 cm×2.5 cm×0.6 cm 的试样, 并与硫化胶试样对接, 放入 16 cm×2.5 cm×0.6 cm 的模型中, 于 85 ℃, 10.58 MPa 下加压 10 min。将对接好的试样置于 40 ℃的恒温箱中, 贮存 5 或 10 d 后, 再将胶料 B 与硫化胶试样分开, 并沿对接面的垂直方向把它们切成 0.3 cm×2.5 cm×0.6 cm 小块, 称其质量并测定其游离硫质量分数, 即得到离界面不同距离的硫黄质量分数, 由此画出硫黄在硫化胶中的扩散分布曲线, 进而计算出扩散系数。

2 结果与讨论

2.1 硫黄在硫化胶中的溶解度

分配定律指出: 在定温定压下, 某物质溶解于两种同时存在但互不相溶的液体中, 当达到平衡后, 该物质在两液相中的质量分数之比为常数。根据这一定律, 将硫化胶浸入胶料不良溶剂的饱和硫黄溶液中, 在一定温度下达到溶解平衡后, 测定硫化胶的游离硫质量分数, 即得到该温度和压力下硫黄在硫化胶中的溶解度。

NR 在一些极性溶剂中的溶胀度很小, 因此选用丙酮、乙醇和正丁醇作为浸泡溶剂, 这几种溶剂的物理常数见表 2。

表 3 列出了硫化胶在 3 种溶剂的饱和硫黄溶液中浸泡 41 h 所吸收的硫黄量。由表 3 可见, 这些数值十分接近, 取三者的平均值即得到 40 ℃时硫黄在硫化胶中的溶解度为 1.04。

表 2 浸泡溶剂的物理常数

溶剂	沸点/℃	硫黄的溶解度	NR 的最大溶胀度/%
丙酮	56	2.653(298 K)	3
乙醇	78	0.053(292 K)	—
正丁醇	118	0.002(303 K)	—

表 3 40 ℃时每 100 g 硫化胶中吸收的硫黄量

溶剂	吸收硫黄量/g	平均偏差σ
丙酮	1.06	0.02
乙醇	1.01	0.05
正丁醇	1.05	0.03

温度对硫黄在硫化胶中的溶解度影响较大。当温度降低时, 在较高温度下溶解于硫化胶中的硫黄会析出而形成结晶, 容易产生较大的误差, 故实验温度应尽量控制精确。

2.2 硫黄在胶料与硫化胶之间的分配

2.2.1 硫黄迁移达到平衡的确定

将胶料 A 与硫化胶试样贴合, 它们的质量比为 3:1。在 40 ℃下间隔不同时间测定硫化胶中游离硫的质量分数, 结果见图 1。

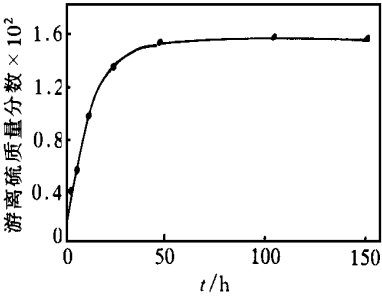


图 1 硫化胶中游离硫质量分数与贮存时间 t 的关系

由图 1 可见, 随着贮存时间 t 的延长, 硫化胶中游离硫的质量分数增大, 约 5 d 后, 则基本上趋于稳定。可以认为此时硫黄在胶料与硫化胶之间的迁移已达到平衡。平衡时硫化胶中游离硫质量分数已超过硫黄在硫化胶中的溶解度, 这可能是硫黄在硫化胶中形成结晶所致。

2.2.2 硫黄在胶料与硫化胶之间的分配因子

硫黄在胶料与硫化胶之间的分配因子 K 的计算公式如下:

$$K = \frac{\text{硫黄在硫化胶中的溶解量}}{\text{硫黄在胶料中的溶解量}} \quad (1)$$

以胶料 A、B 和 C 在不同温度 (40℃以上) 下、按不同质量比与硫化胶试样贴合 5 d 后, 分别测定胶料和硫化胶中的游离硫质量分数, 并计算出硫黄在胶料与硫化胶之间的分配因子 K , 所得结果见表 4~8。由表 4~8 可见, 在 40~90℃温度范围内, K 值都小于 1, 且十分接近, 取其平均值 $K=0.84$ 。

K 值小于 1, 说明硫黄在硫化胶中的溶解度小于其在胶料中的溶解度。此种现象可作如下解释: 硫化胶中结合硫的存在使硫化胶对硫黄的相容性提高, 硫黄溶解于硫化胶时所需克服的位垒降低; 但另一方面, 硫化胶中交联键的存在又使到橡胶分子链的活动受到束缚, 因此硫黄溶解于硫化胶时体系的熵增幅较小, 而硫黄溶解于胶料时体系的熵增幅较大。也就是说, 交联键的存在使硫黄在硫化胶中的溶解变得困难。在本实验范围内, 交联键的不利影响可能会更大些, 因此硫黄在硫化胶中的溶解度小于在胶料中的溶解度, 亦即硫黄在胶料与硫化胶之间的分配因子 K 小于 1。

表 4 胶料 A 与硫化胶质量比为 3:1 时测得的 K 值

温度/℃	K 值	取平均值的个数 N	平均偏差 σ
70	0.78	4	0.04
80	0.86	4	0.09
90	0.84	3	0.02

表 5 胶料 A 与硫化胶质量比为 2:1 时测得的 K 值

温度/℃	K 值	取平均值的个数 N	平均偏差 σ
70	0.83	6	0.02
80	0.85	5	0.08
90	0.90	2	0.01

表 6 胶料 A 与硫化胶质量比为 1:1 时测得的 K 值

温度/℃	K 值	取平均值的个数 N	平均偏差 σ
60	0.85	4	0.02
70	0.79	2	0.04
80	0.84	3	0.06
90	0.86	4	0.04

表 7 胶料 B 与硫化胶质量比为 2:1 时测得的 K 值

温度/℃	K 值	取平均值的个数 N	平均偏差 σ
50	0.87	7	0.04
60	0.83	4	0.03
70	0.81	2	0.03
80	0.80	6	0.02
90	0.85	4	0.05

表 8 胶料 C 与硫化胶质量比为 2:1 时测得的 K 值

温度/℃	K 值	取平均值的个数 N	平均偏差 σ
40	0.90	3	0.02
50	0.81	4	0.05
60	0.85	4	0.02
70	0.79	2	0.04
80	0.84	3	0.06
90	0.86	4	0.04

为了验证硫黄迁移实验的可靠性, 对迁移前后体系游离硫总量的变化进行了核查。迁移 5 d 后体系游离硫总量的变化率(迁移后胶料中游离硫量与硫化胶中游离硫量的总和除以迁移前胶料原有的游离硫量)见表 9。

由表 9 可见, 迁移前后体系的游离硫总量不变, 说明硫黄迁移实验是可靠的。

2.2.3 硫黄在胶料中的溶解度

根据上述测定的 40℃时硫黄在硫化胶中的溶解度(1.04)和硫黄在胶料与硫化胶之间的分配因子 K 值($K=0.84$), 可以计算出 40℃时硫黄在胶料中的溶解度为 1.24。该数值与 Morris^[1] 的测定值(1.2)和 Auerbach^[2] 的测定值(1.19)更为接近, 而小于 Kemp^[3] 的测定值(2.0)。

表 9 迁移 5 d 后体系游离硫总量的变化率

%

胶料配比(质量比)	温度/℃					
	40	50	60	70	80	90
胶料 A/ 硫化胶(1/1)	103	101	101	99.9	99.9	98.0
胶料 A/ 硫化胶(2/1)	96.3	97.3	102	100	102	98.7
胶料 A/ 硫化胶(3/1)	99.2	99.2	100	98.4	97.6	98.7
胶料 B/ 硫化胶(2/1)	99.9	99.7	100	103	101	101
胶料 C/ 硫化胶(2/1)	100	100	100	99.9	99.8	99.9

注:以迁移前体系中的游离硫总量为 100%。

2.3 硫黄在硫化胶中的扩散曲线和扩散系数

2.3.1 硫黄在硫化胶中的实验扩散曲线

图 2 为胶料 B 与硫化胶加压对接贴合后在 40℃下贮存不同时间所得到的游离硫质量分数对距离的扩散曲线,它表明显著数量的硫黄已经由胶料迁移入硫化胶中,硫黄在硫化胶中的质量分数随贮存时间的延长而增大,随离界面距离的增大而减小。扩散 5 和 10 d 后体系游离硫总量的变化率(把测得的不同距离的硫黄质量分数累加起来,与初始胶料中的硫黄质量分数相比较,以扩散前体系游离硫总量为 100%)分别为 97.7%和 98.7%。可以看出扩散前后体系游离硫总量基本相同,说明硫黄扩散曲线是可靠的。

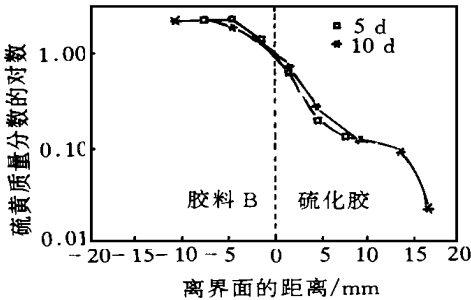


图 2 硫黄实验扩散曲线

2.3.2 硫黄在硫化胶中的扩散系数

硫黄在硫化胶中的扩散系数 D 可根据硫黄扩散曲线计算出来,其计算公式为^[4]:

$$Dc=c_x=-\frac{1}{2t}(\frac{dx}{dC})\int_0^{c_x}xdC \quad (2)$$

式中 $Dc=c_x$ ——对于每一个距离增量 x 所得的扩散系数;

C_x ——距离增量 x 对应的游离硫质量分数;

t ——贮存时间;

$\frac{dx}{dC}$ ——浓度梯度的倒数;

$\int_0^{c_x}xdC$ ——扩散曲线下的面积。

实验结果采用标准数值方法处理。硫黄在硫化胶中的扩散系数 D 与硫黄质量分数的关系见图 3。

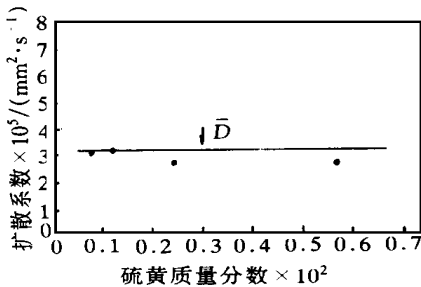


图 3 硫黄扩散系数与其质量分数的关系

由图 3 可见,硫黄在硫化胶中的扩散系数 D 与硫黄质量分数没有多大关系。把计算出的扩散系数取平均值,得 $D=3.2\times 10^{-5}\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 。该数值比硫黄在胶料中的扩散系数^[5]低一个数量级,说明硫黄在硫化胶中的扩散速率较低。

2.3.3 硫黄在硫化胶中的理论扩散曲线

根据测得的扩散系数可以推算 40℃下任意选定的贮存时间内硫黄从胶料向硫化胶迁移的理论扩散曲线,其计算公式为^[4]:

$$C(x,t)=\frac{1}{2}C_0[1-f(\frac{x}{2\sqrt{Dt}})] \quad (3)$$

式中 $C(x,t)$ ——贮存时间 t 和距离增量 x 对应的硫黄质量分数;

D ——平均扩散系数;

t ——贮存时间;

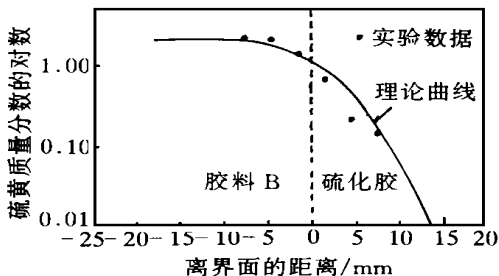
C_0 ——硫黄在胶料中的初始质量分数;

f ——误差函数, 它的值由级数

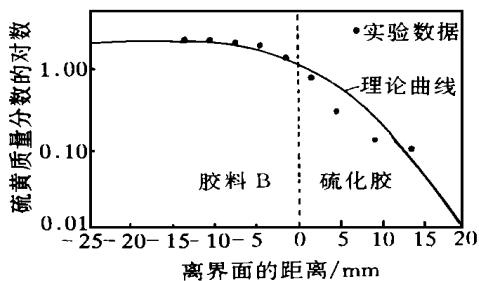
$$f(y) = \frac{2}{\pi} \left(y - \frac{y^3}{3} + \frac{y^5}{5 \times 2!} - \frac{y^7}{7 \times 3!} + \dots \right) \quad (4)$$

计算, 式中的 $y = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ 。

图4是由平均扩散系数推算出的硫黄理论扩散曲线。由图可见, 界面附近硫化胶中的硫黄质量分数低于理论曲线。这是因为理



(a) 贮存时间为 5 d, 贮存温度为 40 °C



(b) 贮存时间为 10 d, 贮存温度为 40 °C

图4 硫黄理论扩散曲线

论曲线只适用于均相介质, 而胶料与硫化胶不是同相, 硫黄在这两相中的扩散系数不同, 故引起偏离, 但偏离并不大, 因此由平均扩散系数推算出的硫黄理论扩散曲线仍有参考价值。

3 结论

根据分配定律测得 40 °C 时硫黄在硫化胶中的溶解度为 1.04, 硫黄在胶料与硫化胶之间的分配因子为 0.84, 由此推算出 40 °C 时硫黄在胶料中的溶解度为 1.24。硫黄在硫化胶中的扩散系数与硫黄质量分数关系不大, 其平均扩散系数 D 为 $3.2 \times 10^{-5} \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 硫黄在胶料与硫化胶之间的扩散分布基本上与理论扩散曲线相符, 这就是说可以借理论扩散曲线来预测硫黄从胶料向硫化胶的扩散。

参考文献

- 1 Morris T C. Solubility of organic compounds in rubber. Industrial and Engineering Chemistry, 1932, 21 (5): 584 ~ 587
- 2 Auerbach I, Gehman S D. Tracer method for sulfur solubility and diffusivity in rubber. Rubber Chemistry and Technology, 1954, 27: 773 ~ 783
- 3 Kemp A R, Malm F S, Winspear G G, *et al.* Diffusion of sulfur in rubber. Rubber Chemistry and Technology, 1940, 13: 807 ~ 829
- 4 Crank J. The mathematics of diffusion. Clarendon Press, 1956. 12 ~ 13, 233
- 5 Lederer D A, Kear K E, Kuhls G H. Diffusion of Curatives. Rubber Chemistry and Technology, 1982, 55: 1 482 ~ 1 498

收稿日期 1997-12-22

Solubility and Diffusion of Sulfur in NR Vulcanizate

Zeng Jijun and Huang Jiazhan

(Polymer Research Institute, Sichuan Union University 610065)

Abstract It was determined based on the distribution law that the solubility of sulfur in NR

vulcanizate was $1.04 \text{ g} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$ at 40°C and the distribution coefficient of sulfur between NR compound and its vulcanizate, K was 0.84. Therefrom, it was predicted by calculation that the solubility of sulfur in NR compound at 40°C was 1.24. Thus, a theoretical diffusion curve of sulfur from NR compound to its vulcanizate at 40°C during the storage period was derived based on the fact that the average diffusion coefficient of sulfur in vulcanizate, D was $3.2 \times 10^{-5} \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ when the calculation was carried out from the experimental diffusion curve of sulfur.

Keywords sulfur, NR vulcanizate, solubility, distribution coefficient, diffusion coefficient

国外简讯 11 则

△伊朗国家工业部从伊斯兰开发银行贷款 1 500 万美元用于从马来西亚和印度尼西亚购买 NR, 贷款利率 7%, 预计 18 个月内偿清。如归还及时, 利率可降至 5.9%。

ERJ, 178[10], 12(1997)

△固特异助剂公司最近推出一种新型 NBR——Chemigum P35, 它主要用于与 PVC 共混的热塑性弹性体。

ERJ, 178[10], 26(1997)

△天然橡胶生产国协会 (ANRPC) 在斯里兰卡会议上对天然橡胶价格长期低迷表示了关注, 讨论了未来几年通过限产抬高价格的可能性。

ERJ, 178[11], 2(1997)

△普利司通公司将向荷兰提供 3 个价值为 1 000 万美元的可充气橡胶防波护堤, 每个护堤长 76 m, 直径 8.32 m。它们通常沉入水中, 但需要时可充入空气和水, 形成坚固的堤坝。

ERJ, 178[10], 12(1997)

△法国总统希拉克宣布将向越南提供用于发展橡胶和茶叶种植的大宗贷款。在 50 年代革命期间, 越南曾支持米其林大面积的橡胶种植园。

ERJ, 178[11], 2(1997)

△1996 年俄罗斯非轮胎橡胶制品销售额约为 6.44 亿美元, 不到 1992 年的 1/3。生产下滑幅度最大的是 1992~1994 年, 1995

年稍有回升, 但是 1996 年再度下滑。

ERJ, 178[11], 8(1997)

△未来 6 年中固特异将投资 6 亿美元提高其合成橡胶和聚合物的生产能力。据 ERJ 估计, 新增生产能力可能为年产 200 万~300 万 t 溶聚弹性体。

ERJ, 178[11], 15(1997)

△锦湖与南京将建一投资 1.5 亿美元的合成橡胶厂, 投资比为 80/20, 年产能力为 11 万 t。生产品种有 SBR 和其它合成橡胶, 主要供应锦湖-南京轮胎厂。

ERJ, 178[11], 18(1997)

△为满足亚太地区对白炭黑日益增长的需求, PPG 公司决定在其亚洲各地的白炭黑厂扩大生产能力, 其中包括在中国大陆的连云港和南昌合资厂以及在台湾三义的合资厂。

ERJ, 178[10], 8(1997)

△由于 CR 的需求逐年下降, 拜耳将于 1998 年关闭该公司在得克萨斯州休斯顿生产 Bayprene 牌 CR 的工厂。该厂 CR 生产能力为 2.7 万 t, 占世界 CR 总生产能力的 7%。

ERJ, 178[10], 11(1997)

△橡胶是越南继大米和咖啡之后第 3 大出口商品。1996 年橡胶出口额增长 25%, 达到 1.5 亿美元。该国有 26 万公顷胶园, 年产胶 16 万 t, 每年生胶增长量约 2 万 t。到 2005 年种植面积将扩大至 60 万公顷。

ERJ, 178[10], 6(1997)