

# 胶料混炼过程中不溶性硫黄熔融与分解协调控制的研究

雍占福<sup>1</sup>, 高 扬<sup>2</sup>, 何有圣<sup>2</sup>, 刘 强<sup>3</sup>, 黄兆阁<sup>1\*</sup>

(1. 青岛科技大学, 山东 青岛 266042; 2. 圣奥化学科技有限公司, 上海 200126; 3. 山东八亿橡胶有限责任公司, 山东 枣庄 277000)

**摘要:** 对胶料混炼过程中不溶性硫黄(IS)熔融与分解协调控制进行研究。通过差式扫描量热分析得出IS的熔融速率最快温度为124.0℃, 分解速率最快温度为132.9℃; 采用HAAKE转矩流变仪对胶料混炼过程进行模拟, 得出流变仪内壁温度(起始混炼温度)为90~95℃时, 天然橡胶/IS共混胶中的IS既不分解, 又能实现良好分散。

**关键词:** 不溶性硫黄; 天然橡胶; 混炼; 熔融温度; 分解温度

**中图分类号:** TQ330.38<sup>+</sup>5; TQ330.6<sup>+</sup>3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2018)00-0000-06

轮胎及众多橡胶制品都有骨架, 需要解决橡胶与骨架材料之间的粘附问题<sup>[1-2]</sup>。为了使橡胶制品兼顾良好的耐腐蚀性能和物理性能, 一般采用半有效硫化体系, 此举容易导致半成品成型前喷霜, 影响制品成型或物理性能大幅下降, 使用不溶性硫黄(IS)可以解决这一问题。

与普通硫黄相比, IS具有化学惰性和物理惰性, 用于橡胶硫化时不易喷霜, 非常适合制造浅色橡胶制品; IS硫化周期短, 适合高温短时间硫化; IS活性高, 能提高胶料的自粘性, 有利于橡胶与骨架材料之间的粘附, 可提高子午线轮胎、钢丝胶管、钢丝输送带等的性能<sup>[3]</sup>; IS的裂解能低于普通硫黄, 在胶料中易分散均匀, 加工安全性高, 不易发生焦烧, 延长了胶料的停放时间<sup>[4-10]</sup>。

但加工温度过高可将IS转变为可溶性硫黄。常温下, 单质硫为八元环结构, 加热至94.5℃时仍为固体; 当温度升至116℃时, 单质硫开始熔融, 变为液体; 单质硫的临界反应温度为159℃, 超过此温度, 单质硫将发生开环聚合反应, 分子结构发生变化, 八元环由于受热而断裂, 形成不饱和硫原子的开环聚合物, 这是一种硫的链状自由基单体, 其两端带孤对电子, 可发生可逆聚合反应, 生成IS

的主体结构, 即线性的聚硫大分子, 其反应机理为自由基反应, 最佳反应温度为160℃, 此时硫黄的粘度迅速增大; 当温度达到180℃左右时, 液体硫黄的粘度达到最大, 继续升高温度, 硫黄聚合物长链开始发生断裂; 温度达到444.6℃时, 聚合硫全部解聚为普通硫黄, 此时硫黄的粘度也迅速下降; 当温度超过1 000℃时, 液体硫黄变为硫双原子分子, 当温度再高时, 则可能变为单原子硫<sup>[11]</sup>。所以在IS的生产中, 常加入稳定剂以提高稳定性, 抑制断链<sup>[12]</sup>。

本工作就混炼过程中实现IS熔融与分解协调控制进行研究, 以期优化IS的混炼过程, 获得适宜的混炼温度。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), 诗董橡胶股份有限公司产品; IS HD OT20, 圣奥化学科技有限公司产品。

### 1.2 主要设备和仪器

1/700型差示扫描量热(DSC)仪, 瑞士梅特勒-托利多公司产品; HAAKE转矩流变仪, 德国HAAKE公司产品。

### 1.3 试样制备

按照NR与IS用量比为5:4的比例进行配料, 先将NR加入HAAKE转矩流变仪中混炼1 min, 再

**作者简介:** 雍占福(1975—), 男, 宁夏中卫人, 青岛科技大学高级工程师, 博士, 主要从事高分子材料加工与工程方面的研究。

\*通信联系人(hzg@qust.edu.cn)

加入IS混炼10 min, 转子转速为 $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ , 密炼室内壁温度依次设置为70, 80, 85, 90, 95, 100和110  $^{\circ}\text{C}$ 。

#### 1.4 测试分析

DSC测试采用氮气氛围, 升温速率  $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , 温度范围  $30 \sim 170^{\circ}\text{C}$ 。

## 2 结果与讨论

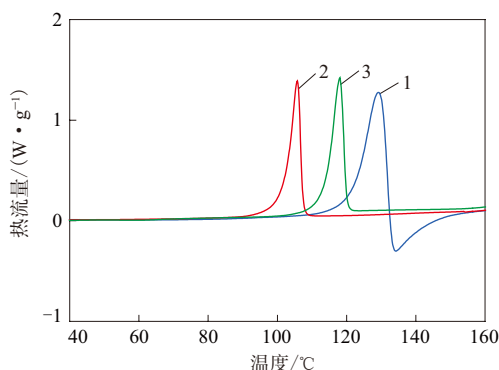
在橡胶制品硫化过程中, IS的分解性能和分散性能对其效用的发挥影响极大, 使IS在混炼过程中及早变成液体, 在混炼中后期与处于粘流态的橡胶实现液液混合, 可以大大改善混炼效果。但过高的混炼温度会使IS分解, 变成普通硫黄而失去作用, 甚至造成产品大量喷霜而失去使用价值<sup>[9,13]</sup>。因此掌握IS熔融和分解过程的一些规律很有必要。

### 2.1 IS HD OT20的DSC分析

#### 2.1.1 升温测试

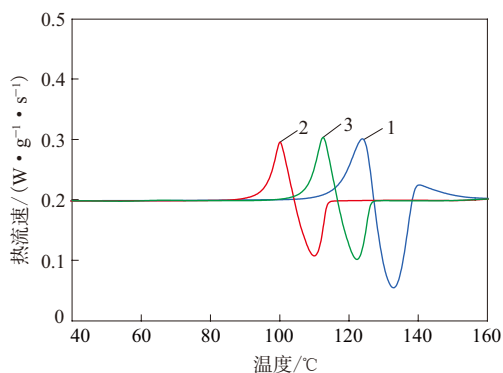
IS HD OT20的DSC升温曲线及其一阶导数曲线如图1和2所示。

从图1可以看出: 第1次升温过程中, 温度小于105  $^{\circ}\text{C}$ 时, IS HD OT20的DSC曲线平滑, 没有明显的热效应; 105~133  $^{\circ}\text{C}$ 范围内出现1个熔融吸热峰, 峰温为129.1  $^{\circ}\text{C}$ , 对该峰进行标准化积分后, 得知1 g样品在此温度范围内吸收了52.95 J的能量; 133~160  $^{\circ}\text{C}$ 范围内出现了1个放热峰, 峰温为134.3  $^{\circ}\text{C}$ , 对该峰进行标准化积分后, 得知1 g样品在此温度范围内释放了21.31 J的能量; 继续升温, 曲线平滑, 无明显热效应。



1—第1次升温; 2—第2次升温; 3—第3次升温。

图1 IS HD OT20的DSC升温曲线



注同图1。

图2 IS HD OT20的DSC升温一阶导数曲线

放置24 h, 进行第2次升温, 此过程只在88~110  $^{\circ}\text{C}$ 范围内出现1个吸热峰, 峰温为105.8  $^{\circ}\text{C}$ , 没有放热峰, 说明经历第1次吸放热过程后, IS已经转化成可溶性硫黄, 同时在降温停放时出现了结晶。对该峰进行标准化积分后, 得知1 g样品在此温度范围内吸收了33.63 J的能量。

再次放置24 h, 进行第3次升温, 此过程在100~122  $^{\circ}\text{C}$ 范围内出现了1个吸热峰, 峰温为118.1  $^{\circ}\text{C}$ , 对该峰进行标准化积分后, 得知1 g样品在此温度范围内吸收了35.56 J的能量, 与第2次升温过程的吸热量相比有所增大, 这可能是由于冷却历程不同, 硫黄的结晶形态不同所致, 硫黄的结晶与热历史有很大相关性, 只要发生了解晶和分解很难再回到以前的形态。

从图2可以看出, 初次升温, IS熔融速率最大温度为124.0  $^{\circ}\text{C}$ , 在实际加工过程中应尽量把温度控制在124.0  $^{\circ}\text{C}$ 附近, 使IS尽快熔融, 形成液态, 促使其与混炼过程中处于粘流态的橡胶混合, 同时也减少IS断链分解。IS分解速率最大温度为132.9  $^{\circ}\text{C}$ , 此时IS转化速率最快, 喷霜危险最大, 由于实际操作时采用热电偶测温, 所测温度低于橡胶实际温度, 且密炼机内部温度极不均匀, 温差在10  $^{\circ}\text{C}$ 以上, 因此混炼温度须低于此温度。

IS本身分子链比较大, 熔点较普通硫黄高, 加之样品中可能有促进结晶的物质, 使其结晶比较完善, 因此升温时熔融峰温度高。由于IS的相对分子质量不均一, 有一个分布范围, 相对分子质量不同, 解晶温度和分解温度也存在差异, 在IS升温过程中存在大分子断链反应, 当放热量超过吸热量

时,会在133~160℃范围出现放热峰。其实放热反应在邻近133℃时就已经进行了,只不过此时的放热量小于熔融吸热量,材料呈现吸热状态。材料在后续的保温、降温、停放过程中会结晶,达到一种相对稳定的结晶状态。24 h后继续升温,此时的IS已经断链,成为普通硫黄,因此没有出现分子链断链的放热峰,而其结晶状态可能不完善,所以只在105.8℃附近出现熔融峰。当材料继续经历保温、降温、停放过程后,硫黄仍然会结晶,达到另一种相对稳定的结晶状态。48 h后继续升温,结晶状态与24 h后的结晶状态相当<sup>[14-16]</sup>。

### 2.1.2 降温测试

IS升温至170℃并恒温消除热历史后,降温时出现的DSC曲线如图3所示。

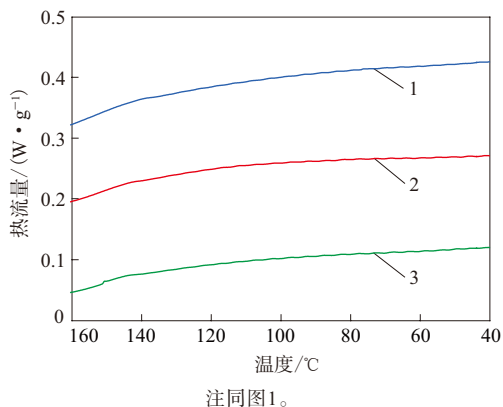


图3 IS HD OT20的DSC降温曲线

从图3可以看出,该硫黄在匀速降温时没有出峰,说明此过程没有反应热,一方面可能是由于此时没有发生结晶反应,另一方面可能是结晶过程十分缓慢,DSC降温速率太大,不易测出。因此两种相对稳定的结晶状态很可能是在停放过程中缓慢形成的。在降温过程中发现IS在标准大气压下就有过冷现象,所以引入“成核剂”是控制其晶型的有效方法。

### 2.1.3 恒温测试

IS加热到100, 110, 120和130℃后,恒温15 min时的DSC曲线如图4所示。

从图4可以看出,100℃和110℃时,恒温测试前,硫黄没有出现吸热峰,说明此时材料没有熔融,恒温过程瞬间,曲线形成一个很小很尖的放热峰,此后曲线平滑,无明显热效应。这个很尖的放

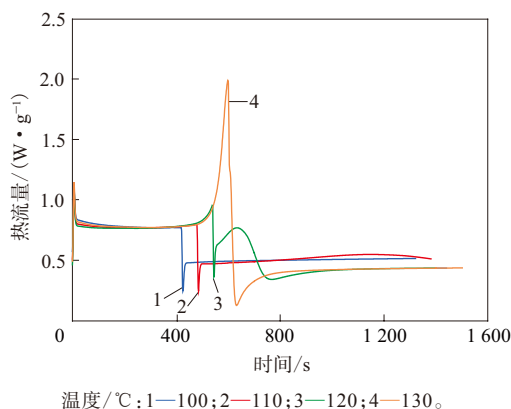


图4 IS HD OT20的DSC恒温曲线

热峰主要是测试条件从加热转变到恒温时热效应变化产生,此时样品没有发生大的变化,可以不予考虑。材料升温至130℃保温时,吸热峰由IS熔融产生,放热峰则是分子断链、试验条件切换的热效应和熔融吸热3种反应综合叠加的结果。材料升温至120℃保温时,除了仪器热效应产生的放热峰外,形成了两个吸热峰,这是由于升温至120℃时,IS部分熔融,形成一个吸热峰,经过短暂的试验条件转换后,在恒温时继续吸热熔融,从而又产生一个吸热峰。该结果也说明了IS相对分子质量分布不均匀,不同相对分子质量的IS熔融温度不同,通过该试验发现,虽然IS的相对分子质量极难控制,但通过DSC分析可以得出IS的相对分子质量分布趋势,若想制备一种性能较好的IS,应使其具备吸热峰和放热峰距离最大,同时使两峰的峰型越窄越好。

### 2.2 起始混炼温度对NR/IS共混胶性能的影响

IS在加工过程中会受到温度和剪切力的破坏而降解,断链后的硫黄会造成喷霜,降低IS的使用效率,也不利于胶料性能的提高,因此需要对IS的混炼过程进行研究。由于橡胶配方中含有大量的助剂和填料,硫黄所占比例较小,为方便研究硫黄性能,同时尽可能模拟胶料混炼时的受热过程,本研究将一个已有的成熟橡胶配方的其他全部非橡胶非硫黄成分用硫黄代替,使橡胶与硫黄用量比为5:4,对硫黄的性能进行研究。不同流变仪内壁温度下,NR/IS共混胶转矩和温度随时间的变化曲线如图5—12所示。

从图5和6可以看出:起始混炼温度为70和80℃时,室温的橡胶加入后吸收侧壁热量,因此温度

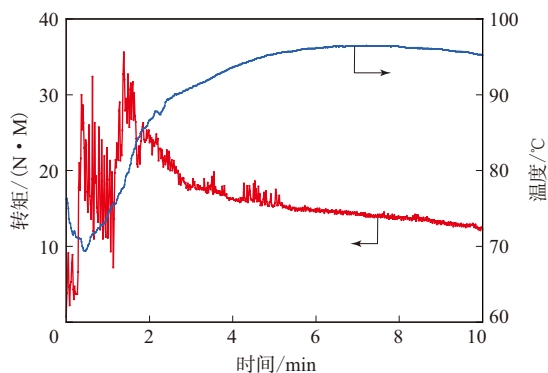


图5 起始混炼温度70 °C下NR/IS共混胶  
转矩和温度随时间的变化曲线

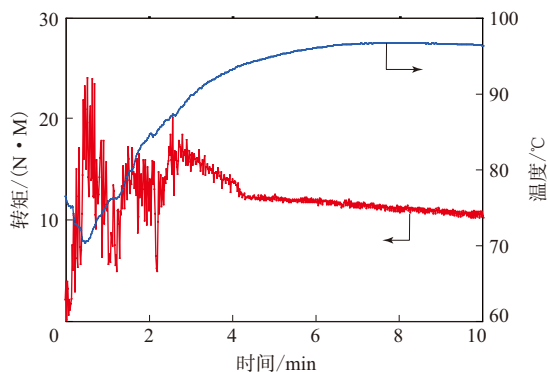


图6 起始混炼温度80 °C下NR/IS共混胶  
转矩和温度随时间的变化曲线

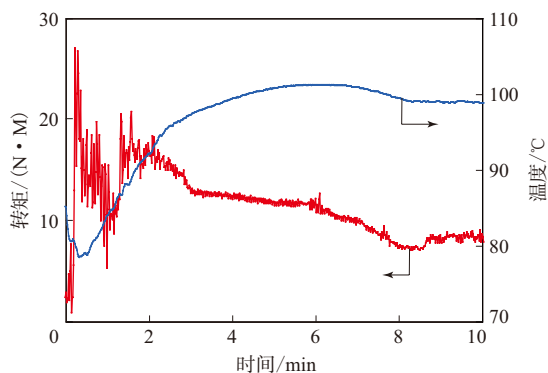


图7 起始混炼温度85 °C下NR/IS共混胶  
转矩和温度随时间的变化曲线

有一定程度的下降,随着混炼的进行,温度逐渐升高,并达到平衡;转矩先上升,混合到一定程度后逐渐平衡(转矩随着时间的延长有轻微下降是橡胶大分子断链造成)。最终热电偶测得温度比设定温度高10~15 °C,此温度在100 °C以下,从DSC测试数据来看,混炼工艺温度自始至终没有达到IS的熔融温度,转矩没有一个明显的下降值,说明此

混炼工艺下,硫黄与橡胶完全是固液混炼,也说明在剪切力作用下,硫黄的熔融温度高于100 °C。

从图7可以看出:当起始混炼温度达到85 °C时,转矩曲线约在8 min时出现一个小的先下降后上升的峰,与此同时,温度曲线也出现一个同样的峰,这是由于IS已有部分熔融,腔内一部分IS变为液体,起到了润滑作用,使转矩下降;同时IS熔融时

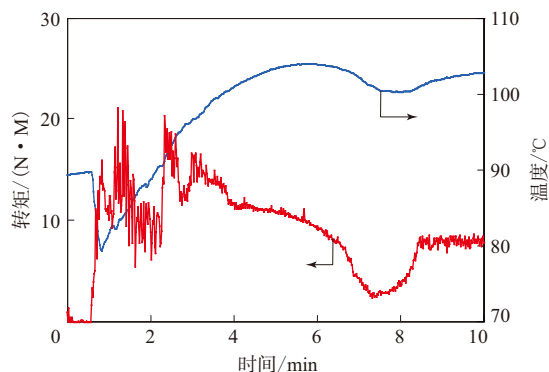


图8 起始混炼温度90 °C下NR/IS共混胶  
转矩和温度随时间的变化曲线

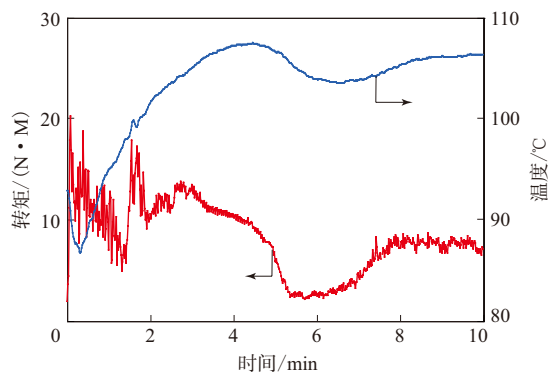


图9 起始混炼温度95 °C下NR/IS共混胶  
转矩和温度随时间的变化曲线

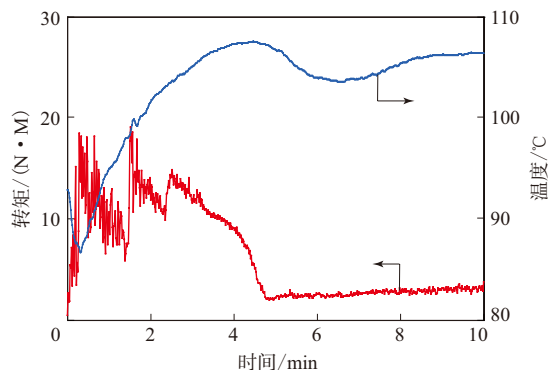


图10 起始混炼温度100 °C下NR/IS共混胶  
转矩和温度随时间的变化曲线

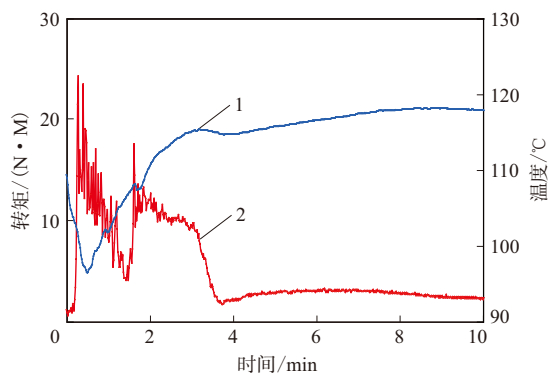


图11 起始混炼温度110 °C下NR/IS共混胶转矩和温度随时间的变化曲线

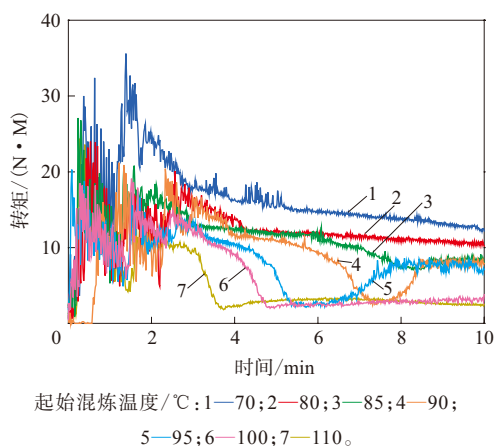


图12 起始混炼温度对NR/IS共混胶转矩-时间曲线的影响

吸收了大量热,导致共混胶温度有所降低。IS熔融后,液态硫黄与橡胶的混合更充分,更有利于硫黄的分散,因此85 °C下共混胶的最终转矩低于图5和6转矩曲线;但从细观角度分析,当硫黄分散后,已起不到润滑作用,只是利于橡胶分子链的相互错动,降低了共混胶的粘度,因此转矩在下降后又会小幅上升。

从图8可以看出:起始混炼温度达到90 °C时,转矩曲线约在7.5 min出现一个较图7更大更宽的峰,温度曲线也出现了一个与之对应的峰,说明在此条件下,IS熔融得更多;峰值提前,说明熔融速率提高;峰比较宽,说明IS的相对分子质量分布较宽。

从图9可以看出,起始混炼温度达到95 °C时,转矩曲线约在5.5 min出现一个较图8更大更宽的峰,温度曲线也出现相同的变化趋势,与图8相比,该峰在6~8 min上升缓慢,胶料的最终转矩也有所

下降,这可能是由于已有少量IS分解所致。峰位置提前较多,说明在90~95 °C时,IS熔融速率变化率较大(一阶导数有极值)。

从图10可以看出:起始混炼温度达到100 °C时,转矩曲线约在5 min出现急聚下降,温度曲线出现了一个与之对应的峰,说明在95~100 °C时,IS的熔融速率变化率不大(一阶导数);温度曲线出现峰,说明IS开始混炼时熔融反应先发生,但随着温度的进一步提高,熔融反应与分解反应同时进行,最后转矩曲线没有像图7—9出现明显上升,但最终转矩明显减小,说明最后大部分IS已分解,转化成普通硫黄。

从图11可以看出:起始混炼温度达到110 °C时,转矩曲线约在4 min出现急聚下降,温度曲线出现了一个与之对应的很小的峰,说明IS开始熔融时就已达到了分解温度,边熔融边分解;最终转矩最小,说明最后IS已完全分解。

从图12可以看出,随着起始混炼温度的升高,共混胶最终转矩逐渐降低,说明随着温度的升高,混炼更加均匀,但在95~100 °C时,最终转矩下降了约一半,说明共混胶的转矩下降是由组分相对分子质量大幅下降引起的,橡胶分子链不会如此大幅断裂,说明IS已发生了分解<sup>[17-18]</sup>。

起始混炼温度为110 °C时,打开模具清理时腔体表面如图13所示。



图13 起始混炼温度110 °C时HAAKE转矩流变仪表面清理示意

从图13可以看出,腔体表面有很多的液体,这可能是在温度和剪切力的作用下,IS熔融和分解,同时也使得IS中的油析出,这从侧面证实了共混胶转矩下降的解释。从此现象也可以看出,IS熔融时有一部分的硫和油的键断裂,且油和硫黄发生了

分离。

### 3 结论

(1) DSC分析可知:IS熔融速率最快温度为124.0℃,分解速率最快温度为132.9℃,此时IS分解速率最快;IS的相对分子质量分布较宽,部分小分子已达到分解温度时,大分子还未熔融。

(2) 通过HAAKE转矩流变仪对混炼过程进行模拟,发现流变仪内壁温度(起始温度)为90~95℃时,NR/IS共混胶混炼时既能保证IS良好分散,又能确保IS不分解。

### 参考文献:

- [1] 于清溪. 子午线轮胎用IS的开发与应用(一)[J]. 世界橡胶工业, 2012, 39(5): 1-4.
- [2] 于清溪. 子午线轮胎用IS的开发与应用(二)[J]. 世界橡胶工业, 2012, 39(6): 1-4.
- [3] 杜孟成, 王维民. 不溶性硫黄的发展现状及评价方法[J]. 橡胶工业, 2015, 62(5): 312-317.
- [4] 李正西. 不溶性硫黄[J]. 硫磷设计与粉体工程, 2016, 29(2): 16-20.
- [5] 李国平, 邵永春, 李娜. IS的生产[J]. 硫酸工业, 2002(3): 6-11.
- [6] 张克娟, 夏新兴. 硫黄新溶剂研究[J]. 化学试剂, 2012, 34(1): 55-57.
- [7] Fred Fairbrother, Geoffrey Gee, Merrall G T. The Polymerization of Sulfur[J]. Journal of Polymer Science, 1955, 4: 459-469.
- [8] 侯文杰. 低温熔融法制备IS的稳定剂和萃取剂研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2012.
- [9] 董文武, 蒋琦. 用DSC法评价IS的热稳定性[J]. 世界橡胶工业, 2010, 37(4): 36-39.
- [10] 孙靖先, 黄婉利, 吴立报, 等. 不溶性硫黄在橡胶中的应用研究[J]. 橡胶工业, 2017, 64(2): 104-108-39.
- [11] 王志霞, 陈鸣才, 刘红波. IS的生产和发展现状[J]. 现代化工, 2004, 24(2): 19-22.
- [12] 吴立报. 低温熔融法制备不溶性硫黄试验研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(6): 673-677.
- [13] 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.
- [14] 陈新民, 邹飏, 雍占福, 等. 不溶性硫黄热稳定性试验研究[J]. 橡胶科技, 2017, 7(7): 48-51.
- [15] 李道力. 子午线轮胎钢丝帘布喷霜问题探讨[J]. 湖北化工, 2002(6): 47-48.
- [16] 张颂, 樊延涛, 张焱. IS的评价方法及发展趋势[J]. 轮胎工业, 2009, 29(10): 579-583.
- [17] 梁悦, 许遂, 王凤祥, 等. 橡胶喷霜的防护研究进展[J]. 现代化工, 2012, 39(14): 68-70.
- [18] 于智, 智放. 在硫化体系中使用不溶性硫黄应注意的问题[J]. 世界橡胶工业, 2008, 35(10): 33-35.

收稿日期: 2018-07-23

## Coordinated Control of Melting Reaction and Decomposing Reaction of Insoluble Sulfur during Compound Mixing

YONG Zhanfu<sup>1</sup>, GAO Yang<sup>2</sup>, HE Yousheng<sup>2</sup>, LIU Qiang<sup>3</sup>, HUANG Zhaohe<sup>1</sup>

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Sennics Co., Ltd, Shanghai 200126, China; 3. Bayi Rubber Co., Ltd, Zaozhuang 277000, China)

**Abstract:** The coordinated control of melting reaction and decomposing reaction of insoluble sulfur (IS) during the compound mixing was studied. The result of DSC analysis showed that the fastest melting rate of IS was 124.0℃, and the fastest decomposing rate of sulfur was 132.9℃. The HAAKE rheology instrument was used to simulate the compound mixing process. When in wall of the rheology instrument (temperature at mixing start) was 90~95℃, IS of natural rubber/IS blend did not decompose, and was dispersed very well.

**Key words:** Insoluble Sulfur; natural rubber; mixing; melted temperature; decomposed temperature