

用差示扫描量热仪分析不溶性硫黄的热稳定性

张艳玲,丁元强,丁兆娟,刘爱芹

(思通检测技术有限公司,山东 青岛 266045)

摘要:对差示扫描量热(DSC)仪分析不溶性硫黄(IS)热稳定性进行研究。结果表明:在氮气气氛、升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、恒温温度为 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、恒温时间为 20 min 的条件下,DSC仪测试IS热稳定性的准确性和重现性较好;采用DSC仪测试恒温($110\text{ }^{\circ}\text{C}$)条件下IS的转化热焓,能够快速、准确地分析IS的热稳定性。

关键词:差示扫描量热仪;不溶性硫黄;热稳定性;转化热焓

中图分类号:O657.99;TQ330.38⁺⁵ **文献标志码:**B **文章编号:**2095-5448(2016)08-50-03

不溶性硫黄(IS)又称聚合硫或 μ 形硫,是硫的均聚物,不溶于二硫化碳和甲苯等有机溶剂,相对分子质量约为30 000。IS在胶料中分散均匀,稳定性好,可防止胶料出现焦烧和喷霜现象,其橡胶制品硫化均匀^[1],但是热作用、碱性物质诱发及胶料加工都可能导致IS过早返原为普通低分子可溶性硫黄^[2]。现代硫化体系必须确保胶料在 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上混炼和挤出时的加工安全性,因此IS的高温热稳定性成为关键指标之一。目前评价IS热稳定性的方法主要有烘箱法、油浴法和差示扫描量热(DSC)法^[3]。

本工作利用DSC法分析IS的热稳定性。

1 实验

1.1 原材料

高分散性IS,国外某公司产品;1[#]和2[#]IS,国内某厂家的2种牌号产品。

1.2 仪器

NETZSCH 200F3型DSC仪,德国耐驰公司产品。

1.3 试验原理

在IS的升温DSC曲线上会出现比较明显的吸热峰,这主要是因为单斜硫向液硫相转变(熔融)时吸热较大,同时聚合键开始断裂(分解)引起吸热^[4],而相转变及聚合键断裂后的低分子硫黄(S_8)

不再具有IS的特性。本工作中的转化热焓为IS熔融吸热及分解吸热的总和。在相同测试条件下,IS的转化热焓越大,即IS熔融及分解所需的能量越大,说明其热稳定性越好。

2 结果与讨论

本试验以高分散性IS作为研究对象,确定DSC仪测试条件,即升温速率、恒温温度、恒温时间。DSC仪测试条件确定后,再用1[#]和2[#]IS进行重复性试验,以验证试验的可信度。

2.1 升温速率的确定

在氮气气氛下,将试样置于DSC仪样品室内,分别以 $5, 10, 20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率将试样从 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热到 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$,测试试样的转化热焓。升温速率对高分散性IS转化热焓的影响如图1所示。

从图1可以看出,随着升温速率提高,IS的转化热焓呈递增趋势。考虑到仪器的灵敏度,并参

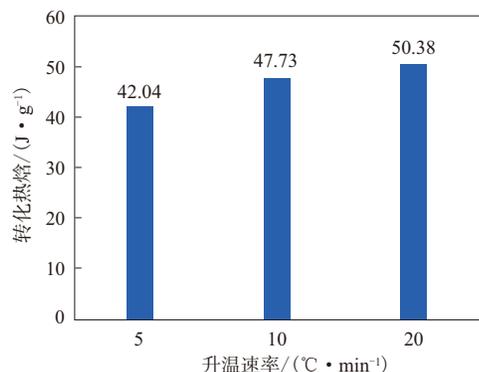


图1 升温速率对高分散性IS转化热焓的影响

作者简介:张艳玲(1983—),女,河南濮阳人,思通检测技术有限公司工程师,学士,主要从事橡胶原材料性能测试研究工作。

照ASTM D 3418—15《用差示扫描量热法测定聚合物转变温度的标准试验方法》中测试聚合物一级相变的升温速率,确定升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

2.2 恒温温度的确定

2.2.1 升温DSC分析

在氮气气氛下,以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率将试样从 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热至 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$,得到高分散性IS的升温DSC曲线,如图2所示。

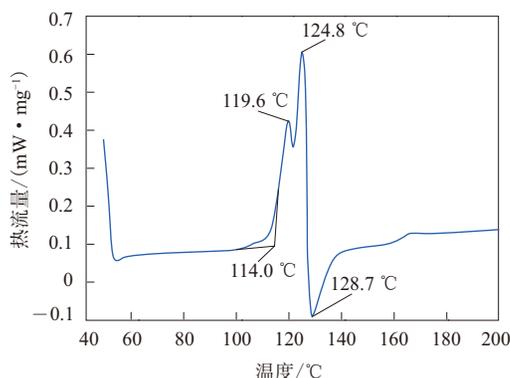


图2 高分散性IS的升温DSC曲线

从图2可以看出:IS的第1个吸热峰起始温度为 $114.0\text{ }^{\circ}\text{C}$,这个吸热峰是IS熔融吸热所产生的,说明IS从 $114.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始熔融;第2个吸热峰峰值温度为 $124.8\text{ }^{\circ}\text{C}$,这个吸热峰应是IS分解吸热所产生的,说明此时IS正在快速地转变为低分子的可溶性硫黄。

应该注意的是,熔融吸热峰与分解吸热峰很接近,不同厂家或不同牌号IS的熔融吸热峰与分解吸热峰甚至可能会完全重叠,这是由于生产工艺和分子结构不同,IS会形成不同的晶区或局部有序结构^[5]。

2.2.2 不同恒温温度下DSC分析

为了确定恒温温度,根据图2得到的试样熔融温度及分解温度,在氮气气氛下,以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率从 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升温,分别在 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$, $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下恒温 15 min ,再升温至 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$,得到的高分散性IS的DSC曲线如图3所示。

从图3可以看出:在 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温试验条件下,恒温过程中曲线上没有出现吸热峰,说明IS没有熔融,需继续升温;在 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温试验条件下,恒温过程中曲线上出现2个吸热峰,说明IS熔融并分解;在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温试验条件下,未达到 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时曲线上已

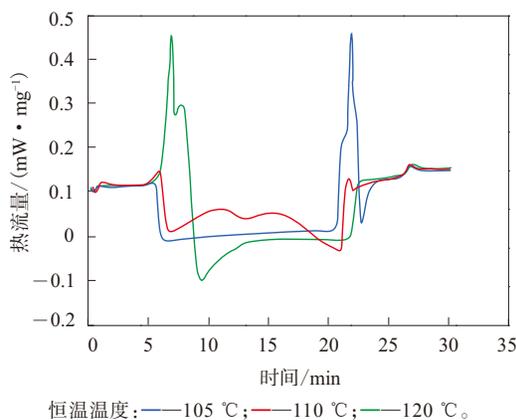


图3 不同恒温温度下高分散性IS的DSC曲线

出现第1个吸热峰,紧接着出现第2个吸热峰,说明试样在很短时间内完全熔融,然后发生了分解反应。由于在 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温试验条件下IS的熔融吸热及分解吸热现象表现比较明显,确定恒温温度为 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2.3 恒温时间的确定

在氮气气氛、升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、恒温温度为 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下,恒温时间为 40 min 的高分散性IS的DSC曲线如图4所示。

从图4可以看出:恒温时间为 $2\sim 3\text{ min}$ 时IS开始出现吸热现象,其后曲线上出现2个比较明显的吸热峰,即熔融吸热峰和分解吸热峰;恒温时间约 17 min 时IS吸热现象结束。为保证IS吸热过程完整体现,提高测试效率,确定恒温时间为 20 min 。

2.4 重复性测试

通过上述试验确定了IS热稳定性的DSC分析优化试验条件:氮气气氛,升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,恒温温度为 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$,恒温时间为 20 min 。为考察测

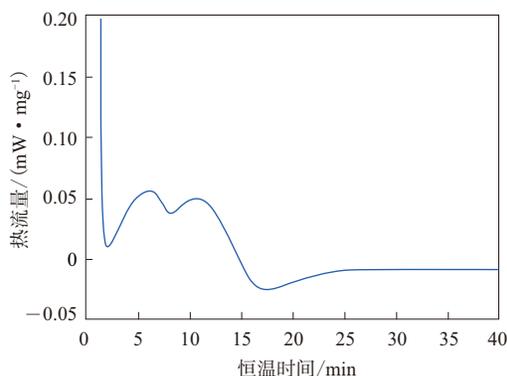


图4 恒温 40 min 下高分散性IS的DSC曲线

试条件及结果的可信度,采用1[#]和2[#]IS按优化试验条件进行重复性测试,重复8次。结果如表1所示。

从表1可以看出:1[#]IS及2[#]IS转化热焓的平行性均较好,相对标准偏差均小于3.5%,符合GB/T 22232—2008《化学物质的热稳定性测定差示扫描量热法》规定;2[#]IS的转化热焓明显低于1[#]IS,1[#]IS的热稳定性较好,这与试样的熔点和峰

值温度结果一致。

3 结论

(1)用DSC仪分析IS的热稳定性,在氮气气氛、升温速率为10 °C·min⁻¹、恒温温度为110 °C、恒温时间为20 min的条件下,测试结果的准确性和重现性较好。

(2)通过DSC仪测试恒温(110 °C)条件下IS的转化热焓,能够快速、准确地分析IS的热稳定性。

表1 重复性试验结果

项 目	1 [#] IS	2 [#] IS
熔点/°C	119.9	118.6
峰值温度/°C	127.2	126.7
转化热焓/(J·g ⁻¹)		
第1次	38.56	33.87
第2次	40.69	33.28
第3次	39.62	33.74
第4次	40.70	33.65
第5次	40.28	32.48
第6次	40.33	31.58
第7次	40.10	31.56
第8次	40.27	33.21
平均值	40.07	32.92
相对标准偏差/%	1.74	2.85

参考文献:

- [1] Young Randall A. Method for Oil-treating Insoluble Sulfur[P]. US: USP 4 238 470. 1980-12-09.
- [2] W. 霍夫曼. 橡胶硫化与硫化配合剂(第1版)[M]. 王梦蛟,曾泽新,汪岳新,译. 北京:石油化学工业出版社,1975:80-82.
- [3] 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.
- [4] 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):312-315.
- [5] 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.

收稿日期:2016-02-10

Test of Thermal Stability of Insoluble Sulfur by Using DSC

ZHANG Yanling, DING Yuanjiang, DING Zhaojuan, LIU Aiqin

(Stone Testing Technology Co., Ltd, Qingdao 266045, China)

Abstract: This paper presented an analysis method of the thermal stability of insoluble sulfur (IS) by using differential scanning calorimeter (DSC). Accuracy and reproducibility of the test were good while the testing temperature was increased to 110 °C at a heating rate of 10 °C·min⁻¹ and then keep constant temperature for 20 minutes under nitrogen atmosphere. The enthalpy of IS at 110 °C was measured to quickly and accurately analyze the thermal stability of IS by using DSC.

Key words: differential scanning calorimetry; insoluble sulfur; thermal stability; enthalpy

玛吉斯首次在欧洲市场推出跑气保用轮胎

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

在2016国际轮胎展上,玛吉斯轮胎公司首次向欧洲市场推出M36+跑气保用轮胎。

M36+跑气保用轮胎在干湿路面条件下均具有出色性能。该轮胎采用先进珠状填料,有助于降低轮胎生热,减小轮胎变形,确保轮胎及车轮总

成的安全性,提高轮胎在零充气压力下的耐久性,改善车辆驾乘舒适性;采用玛吉斯最新人造丝胎体帘线,提高轮胎耐热性能和耐久性能。

目前在欧洲市场上市的M36+跑气保用轮胎规格有205/55ZR16,225/55ZR16,225/45ZR17,225/50ZR17,225/55ZR17,245/45ZR18,245/50ZR18。

(宇虹)