

不溶性硫黄的粒度分布测试方法研究

盛丽萍, 吴爱芹, 郑丽娜, 张艳玲

(思通检测技术有限公司, 山东 青岛 266045)

摘要: 研究不溶性硫黄粒度分布的测试方法。结果表明: 激光衍射法干法测试无法得到真实的粒度分布, 采用激光衍射法湿法测试, 以无水乙醇为分散剂, 结合纯搅拌处理工艺, 测试结果更符合实际情况; 该方法测定的粒度分布结果重复性好, 且与扫描电子显微镜照片相符合, 说明了该方法的可靠性。

关键词: 不溶性硫黄; 粒度分布; 干法测试; 湿法测试; 团聚

中图分类号: TQ330.38⁺5

文献标志码: B

文章编号: 2095-5448(2019)06-0339-05

DOI: 10.12137/j.issn.2095-5448.2019.06.0339

近年来, 不溶性硫黄已成为高性能子午线轮胎生产必不可少的硫化剂^[1-3]。不溶性硫黄的粒径及其分散状态会影响硫化效果, 进而影响轮胎的质量和性能, 因此其粒径控制尤为重要^[4-5]。目前粉体粒径及分散性的测试方法有图像法^[6-7]、激光衍射法^[8]和沉降法等。图像法能直观反映粒子的微观分散状态, 但不能准确判断粒度分布范围及比例, 无法进行量化比较。沉降法对颗粒形状要求严格, 对亚微米样品测试误差大。近年来, 激光衍射法因测试范围广且稳定可靠得到普遍应用。该方法包括干法测试和湿法测试两种, 测试的基础是样品能够较好地分散。干法测试简便快速, 但测试结果稳定性差, 易污染环境^[8]; 湿法测试相对稍复杂, 需配合很多解团聚的方法和辅助手段帮助样品分散。不溶性硫黄颗粒较小, 粒子之间的范德华力以及库仑力很容易使这些小颗粒聚集、不易分散, 即便是微米级的颗粒也会发生这种团聚^[9-10], 给粒度分布的测试带来很大困难。目前国内外硫黄的分散性测试没有统一标准, 测试方法多样^[6,8], 大多无法避免团聚带来的影响, 得不到真实的粒度分布情况。

本工作采用激光衍射法, 从干法测试、湿法测试以及湿法测试中分散剂和辅助分散方式的选择等方面进行探讨, 力求得到一种不溶性硫黄粒度

分布的稳定测试方法。

1 实验

1.1 样品及主要试剂

不溶性硫黄IS6033和HS OT20, 山东尚舜化工有限公司产品; 无水乙醇, 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司产品。

1.2 主要仪器

MS3000型激光粒度分析仪, 英国马尔文公司产品; FEI Nova Nano SEM450型扫描电子显微镜(SEM), 美国FEI公司产品; 分析天平(质量精确至0.1 mg), 赛多利斯科学仪器(北京)有限公司产品。

1.3 分析测试

(1) 干法测试。不溶性硫黄IS6033测试条件: 遮光度 0.05%~6%, 气压 0.3 MPa, 进样速度(进样器震动幅度) 40, 料斗间隙 2 mm, 进样量 1.5 g; 不溶性硫黄HS OT20测试条件: 遮光度 0.05%~6%, 气压 0.2 MPa, 进样速度(进样器震动幅度) 18, 料斗间隙 2 mm, 进样量 1.5 g。

(2) 湿法测试。遮光度 5%~15%, 搅拌转速 2 800 r·min⁻¹, 搅拌时间 15 min, 折光指数 1.975, 吸光度 0.01, 分散剂 无水乙醇或表面活性剂水溶液。

2 结果与讨论

2.1 干法测试

采用干法测试对不溶性硫黄粒径进行测试,

作者简介: 盛丽萍(1983—), 女, 山东烟台人, 思通检测技术有限公司工程师, 硕士, 主要从事橡胶原材料性能测试研究。

E-mail: slp2395831@163.com

结果见图1和表1。由图1可见,不溶性硫黄IS6033和HS OT20的粒度分布都出现两个峰,按照工业品的要求,不溶性硫黄的粒径一般在150 μm 以内^[11],两个样品的第2个峰的粒径为几百微米甚至上千微米,测试结果显然与行业指标要求大不相同。

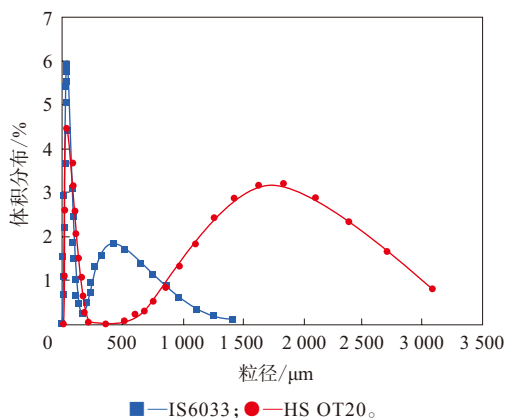


图1 干法测试不溶性硫黄的粒度分布

样品	$D_v(10)$	$D_v(50)$	$D_v(90)$
IS6033	12.7	34.1	447
HS OT20	11.6	56.0	1 920

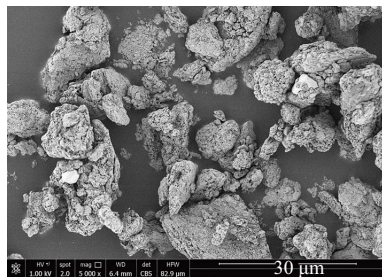
注: $D_v(10)$ 、 $D_v(50)$ 和 $D_v(90)$ 分别表示累积粒度分布达到10%、50%和90%时所对应的粒径,即粒径小于它的颗粒体积分别占10%、50%和90%。

不溶性硫黄的SEM照片如图2所示。由图2可见,两种不溶性硫黄的大颗粒也只有几十微米,再次说明两个样品的第2个峰是在激光衍射干法测试过程中产生的。由此可以判定干法测试不溶性硫黄的粒径结果不够真实准确,或者说干法测试可能只适合部分种类不溶性硫黄的粒径测试,没有广泛应用性。干法测试过程中,样品震荡摩擦产生的大量静电传递不出去,容易再次发生团聚,导致粒径测试结果不准确。

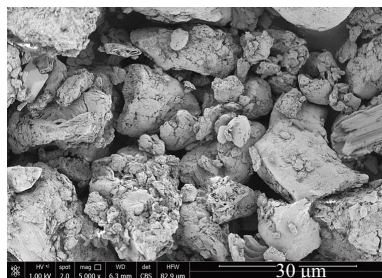
2.2 湿法测试

2.2.1 分散剂

不溶性硫黄IS6033和HS OT20均为充油型产品,与水不相浸润,表面活性剂可辅助其分散。选择一端亲水、一端亲油的表面活性剂为分散剂,配成质量分数为0.01左右的溶液。采用80%设备功率自带超声处理5 min,两种不溶性硫黄粒度分布测试结果见图3。

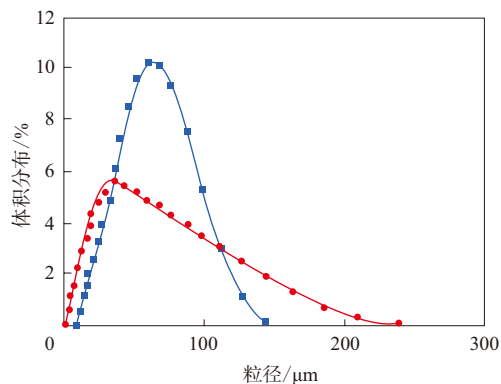


(a) IS6033



(b) HS OT20

图2 不溶性硫黄粉末的SEM照片



注同图1。

图3 表面活性剂水溶液分散测试的不溶性硫黄粒度分布

由图3可见,不溶性硫黄IS6033粒度分布较为对称,粒径均在150 μm 以内,不溶性硫黄HS OT20粒度分布范围较宽,最大粒径可达240 μm 左右。

无水乙醇相比水有更小的表面张力,以无水乙醇为分散剂并施加相同的超声条件,两种不溶性硫黄粒度分布测试结果见图4。由图4可见,样品能够较好地分散,无论是不可溶性硫黄IS6033还是HS OT20在无水乙醇中分散的粒径均明显减小。

采用表面活性剂水溶液或无水乙醇直接分散的方法都在一定程度上达到了解团聚的目的。二者相比,无水乙醇分散符合行业对不溶性硫黄粒径的常规要求,分散效果更好。

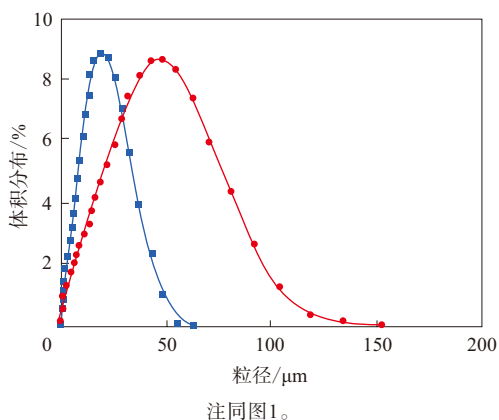


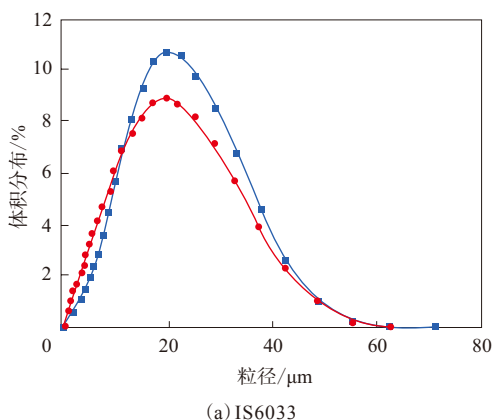
图4 无水乙醇分散测试的不溶性硫黄粒度分布

2.2.2 处理工艺

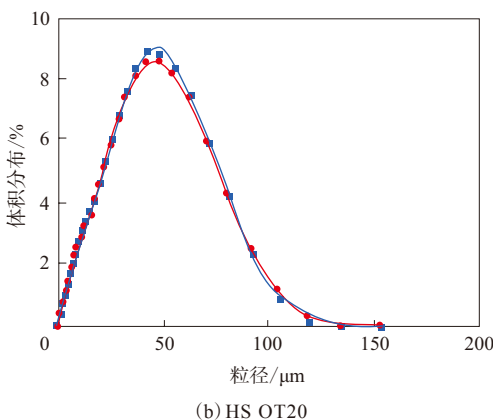
超声和搅拌是粒度分布测试中常用的解团聚方式,但是由于不溶性硫黄的稳定性较差,高强度的超声有可能破坏其高分子结构,为此采用较低强度的超声进行样品的前处理。试验结果显示80%设备功率自带超声可以使不溶性硫黄较好地分散,但由SEM图像可见,不溶性硫黄为组装型的聚集体,超声功率虽低,但也有可能对粒径测试产生影响。选择条件更加温和的纯搅拌分散,搅拌转速为 $2\,800\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,经考察15 min搅拌时间可达到稳定分散效果。纯搅拌15 min与80%设备功率自带超声加相同转速搅拌5 min处理工艺的不溶性硫黄分散度测试结果对比见图5。

由图5可见,不溶性硫黄HS OT20两种处理工艺下测试的粒度分布结果几乎相同。不溶性硫黄IS6033经超声搅拌处理后粒径稍小一点,可能是由于不溶性硫黄IS6033的颗粒相对疏松,易被破坏,而不溶性硫黄HS OT20的颗粒质地更坚硬。

以无水乙醇为分散剂,进一步考察超声搅拌和纯搅拌两种处理工艺测试结果的稳定性,选取粒度分布结果略有区别的IS6033进行两种处理工艺的重复性试验,结果见表2。由表2可见,纯搅拌的处理工艺测试结果满足国家标准^[12]对激光粒度分布测试结果重复性的要求,即 $D_v(50)$ 测试的相对标准偏差小于3%, $D_v(10)$ 和 $D_v(90)$ 测试的相对标准偏差小于5%。而超声加搅拌法 $D_v(10)$ 和 $D_v(90)$ 测试的相对标准偏差均超出标准要求。此外在 $D_v(10)$ 与 $D_v(50)$ 的数据对比中也可以看出,超声确实有可能导致不溶性硫黄表面小颗粒的脱落。为保证在同一平台上测得稳定有可比性的



(a) IS6033



(b) HS OT20

■—纯搅拌15 min; ●—超声加搅拌5 min。

图5 不同处理工艺无水乙醇分散的不溶性硫黄粒度分布

表2 不溶性硫黄IS6033粒度分布重复性测试结果 μm

项 目	纯搅拌15 min			超声加搅拌5 min		
	$D_v(10)$	$D_v(50)$	$D_v(90)$	$D_v(10)$	$D_v(50)$	$D_v(90)$
测试次数						
1	6.68	18.0	33.5	4.27	15.3	32.9
2	6.77	18.0	33.1	4.22	14.6	29.9
3	6.73	17.9	32.7	3.84	14.6	33.8
4	6.60	17.9	33.3	3.78	14.6	34.5
5	6.56	17.8	32.8	3.81	14.7	37.1
相对标准偏差/%	1.30	0.592	0.972	6.03	2.11	7.83

值,选择纯搅拌处理工艺进行测试。

2.2.3 结果准确性

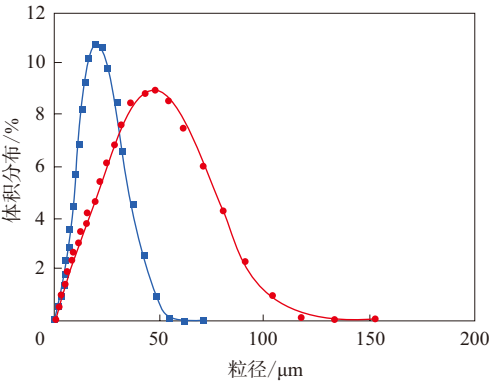
按照最终确定的试验条件对不溶性硫黄IS6033和HS OT20进行测试,结果如表3和图6所示。不溶性硫黄分散度测试结果与SEM照片匹配,可反映不溶性硫黄的粒度分布情况。

2.3 未知样品的测试

为考察该方法对不溶性硫黄粒度分布测试的

表3 湿法测试不溶性硫黄IS6033和HS OT20的
粒度分布结果

样品	$D_v(10)$	$D_v(50)$	$D_v(90)$
IS6033	6.78	17.5	32.5
HS OT20	7.79	32.9	72.9



注同图1。

图6 湿法测试不溶性硫黄的粒度分布

广泛应用性,对4个未知样品进行粒度分布测试,结果见表4。同时对样品进行SEM测试,结果见图7。由图7可以看出:1[#]和2[#]样品为粒径较小、分散较均匀的球状颗粒,大部分粒径都在30 μm以内;3[#]和4[#]样品有较大颗粒,为形状不规则的聚结体。其中3[#]样品的小颗粒粒径相对大一些,4[#]样品的大小颗粒相差较悬殊,这也与表4中给出的3[#]样品 $D_v(10)$ 较大和4[#]样品粒度分布范围宽等数据特点一致。

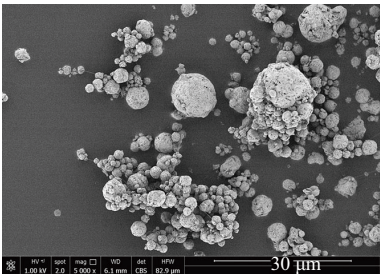
表4 不溶性硫黄未知样品的粒度分布测试结果

样品编号	$D_v(10)$	$D_v(50)$	$D_v(90)$
1 [#]	7.5	17.3	47.8
2 [#]	9.0	18.6	35.9
3 [#]	17.5	37.6	66.9
4 [#]	6.9	24.7	70.6

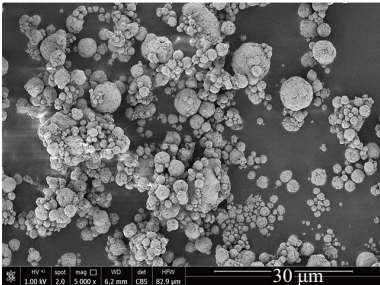
SEM中样品的分散状态与激光衍射法无水乙醇分散的粒径测试结果相一致,再次印证了激光衍射法无水乙醇搅拌分散测试不溶性硫黄粒度分布的可靠性。

3 结论

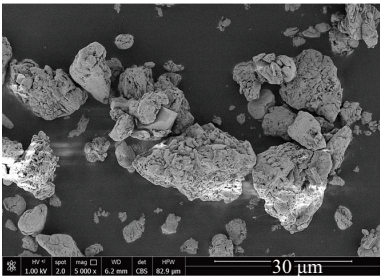
分别采用激光衍射法干法和湿法测试不溶性硫黄的粒度分布,结果表明,干法测试无法得到真实的粒度分布;湿法测试方法灵活多变,测试结果



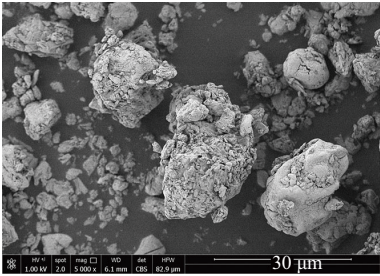
(a) 1[#]样品



(b) 2[#]样品



(c) 3[#]样品



(d) 4[#]样品

图7 不溶性硫黄未知样品的SEM照片

更符合实际情况。不同分散剂测试结果表明,无水乙醇表面张力比水小,以无水乙醇为分散剂,不溶性硫黄能够更好地分散,结合采用更温和的纯搅拌法处理工艺,可进一步优化分散情况。该方法的测定结果重复性好,且与SEM照片相符合,说明了方法的可靠性。

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]. 现代工业,2004,24(2):19-22.
- [2] 张颂,樊延涛,张焱. 不溶性硫磺的评价方法及发展趋势[J]. 轮胎工业,2014,34(10):579-583.
- [3] 孙靖先,黄婉利,吴立报,等. 不溶性硫磺在橡胶中的应用研究[J]. 橡胶工业,2017,64(2):104-108.
- [4] 李正西. 关于不溶性硫磺若干问题的探讨[J]. 硫磷设计与粉体工程,2006(3):27-29.
- [5] 蒲启君,顾铭权,张建国,等. 我国水法不溶性硫磺技术与产品的新水平[J]. 橡胶工业,2004,51(10):625-629.
- [6] 张丽丽,刘自光,周兵,等. 电子放大镜和扫描电子显微镜评价不溶性硫磺的分散性能[J]. 橡胶科技,2016,14(4):50-52.
- [7] 李卉,李云峰,赵红霞,等. 不溶性硫磺分散性评价方法研究[A]. “赛轮金宇杯”第十九届中国轮胎技术研讨会论文集. 武夷山:2016. 142.
- [8] 杨益文,董文武,夏徐君. 不溶性硫磺分散性的测试与研究[J]. 橡胶科技,2015,13(10):14-18.
- [9] Whitesides G M, Grzybowski B. Self-assembly at All Scales[J]. Science,2002,295(5564):2418-2421.
- [10] Mackay M E, Tutejaa, Phillip M, et al. General Strategies for Nanoparticle Dispersion[J]. Science,2006,311(5768):1740-1743.
- [11] 杜孟成,王维民. 不溶性硫磺热稳定性和分散性及其评价方法[J]. 橡胶科技,2015,13(6):45-49.
- [12] GB/T 19077—2016,粒度分布 激光衍射法[S].

收稿日期:2019-01-30

Study on Test Method for Particle Size Distribution of Insoluble Sulfur

SHENG Liping, WU Aiqin, ZHENG Lina, ZHANG Yanling

(STONE Detection Technology Co., Ltd, Qingdao 266045, China)

Abstract: A test method for the particle size distribution of insoluble sulfur was studied. The results showed that the true particle size distribution could not be obtained by the dry test using laser diffraction. With the wet test using laser diffraction and absolute ethanol as the solvent under agitation treatment, the test results were more accurate with good reproducibility, and consistent with the results from scanning electron microscopy test, indicating good reliability of the method.

Key words: insoluble sulfur; particle size distribution; dry test; wet test; agglomerate

书讯 为回顾中国橡胶工业改革开放走过40周年的成就,纪念中国化工学会橡胶专业委员会成立40周年,在迎来建国70周年华诞之际,中国化工学会橡胶专业委员会携手《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》编辑部,邀请近百位老领导、老专家和一线科技人员,编纂了《改革开放40年中国橡胶工业科技发展报告》(以下简称《报告》),并于2019年4月16日在杭州国际博览中心举办的“中国橡胶工业科技创新发展论坛暨中国化工学会橡胶专业委员会40周年纪念”活动中隆重发布。

《报告》汇集了老领导、老专家和知名学者、企业家代表的题词、寄语,概述了40年来中国橡胶工业科技发展的整体面貌,涵盖轮胎、力车胎、胶管胶带、橡胶制品、胶鞋、乳胶制品、废橡胶利用、

天然橡胶、合成橡胶、炭黑和白炭黑、橡胶助剂、骨架材料、橡胶机械和智能制造、科研院所的技术创新、部分高等院校的教育和科研创新、创新发展方向和战略探讨共16章,并收录纪念橡胶专业委员会成立40周年的两份特别文稿以及展现科技创新平台和成果的3份附录文件。《报告》力求反映改革开放40年来中国橡胶工业科技创新的整体状况和总体趋势,对未来科技创新发展趋势提出了建议和希望,内容充实、图文并茂,具有重大历史和现实意义,颇具收藏价值。

《报告》采用A4尺寸,正文320页,每本定价1 000元(含邮费,可开发票),数量有限,欲购从速。凡需购买的读者请与本刊编辑部联系。