

差示扫描量热法评定不溶性硫黄热稳定性

陈炫廷¹, 沈本贤^{1*}, 黄婉利², 王荣杰¹, 马 健¹, 赵基钢¹

(1. 华东理工大学 化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237; 2. 中国石化炼油销售有限公司, 上海 200050)

摘要:研究差示扫描量热(DSC)法评定不溶性硫黄的120 ℃热稳定性。采用DSC仪对不溶性硫黄进行多重升温速率扫描, 基于Kissinger方程计算其热降解动力学参数, 建立了评定不溶性硫黄120 ℃热稳定性的关系式, 相关因数大于0.995, 测定的相对标准偏差小于0.5%。该方法重复性优于传统方法, 且操作简便, 耗时少, 样品量仅为传统方法的1%, 同时安全性和环保性提高。

关键词:不溶性硫黄; 热稳定性; 差示扫描量热法; 热降解动力学

中图分类号:TQ330.38⁺5; O657.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2016)04-0250-04

不溶性硫黄(简称IS)为硫的聚合物^[1], 作为橡胶工业中广泛使用的硫化剂, 其市场需求随着全钢子午线轮胎的普及日益增长。IS在胶料硫化过程中具有均匀交联、抑制早期焦烧等作用。热稳定性差的IS易发生热降解, 还原成普通硫黄, 导致胶料喷霜^[2]。因此, 高热稳定性IS产品一直占据IS销售市场的高端地位。

目前, 业界对于IS的热稳定性评价普遍采用传统方法, 即测试IS在105 ℃下受热15 min后的剩余量^[3]。但是硫化过程中环境温度可达到120 ℃甚至更高, 用传统方法测定IS的120 ℃热稳定性结果重复性不好, 且操作繁琐, 耗时较长, 使用的二硫化碳存在易燃易爆、毒性大等问题。

差示扫描量热(DSC)法能直观反映聚合物在升温过程中的吸、放热行为, 在各类聚合物热降解研究中的应用日益广泛^[4]。本工作采用DSC法对IS进行多重升温速率扫描, 基于Kissinger方程计算IS的热降解动力学参数, 建立其120 ℃热稳定性评定关系式。

1 实验

1.1 原材料

IS, 牌号MF-HS7020, JH-HS7020和Crystex-OT20, 分别为山东东营铭丰化工有限责任公司、

上海京海化工有限公司和美国富莱克斯化学品公司产品。3种IS的质量检测结果见表1。

表1 3种IS的质量检测结果

项 目	MF-HS 7020	JH-HS 7020	Crystex- OT20	标准要求 ¹⁾
外观	黄色不飞 扬粉末	黄色不飞 扬粉末	黄色不飞 扬粉末	黄色不飞 扬粉末
元素硫质量分数	0.802 0	0.800 5	0.797 7	≥0.790 0
不溶性硫质量分数	0.766 1	0.774 5	0.755 2	≥0.700 0
油质量分数	0.233 6	0.199 5	0.202 3	0.190 0~ 0.210 0
热稳定性(105 ℃)/%	76	81	84	≥75.0
酸度(H ₂ SO ₄)/%	0.02	0.03	0.02	≤0.05
加热减量(60 ℃)/%	0.19	0.22	0.10	≤0.50
筛余物质量分数× 100(>150 μm)	0.28	0.20	0.05	≤1.0

注: 1) HG/T 2525—2011。

1.2 主要仪器

DSC 200F3型DSC仪, 169型压片机, 德国耐驰公司产品; AL204型电子天平, 梅特勒-托利多国际股份有限公司产品; 85-2型恒温磁力搅拌器, 上海司乐仪器有限公司产品; DHG-9145A型电热鼓风干燥箱, 上海一恒科学仪器有限公司产品。

1.3 试验方法

为消除填充油的影响, 两种方法试验前均用正己烷溶液去除IS中的填充油。

1.3.1 传统方法

向试管中倒入30 mL液体石蜡, 加入磁力搅拌子。将试管浸入105 ℃(可根据需要调整温度)的恒温浴中, 浸入深度至少为10 mm, 并与磁力搅拌

作者简介: 陈炫廷(1990—), 男, 江苏盐城人, 硕士研究生, 从事不溶性硫黄性能及应用研究。

*通信联系人

器同心。试管放入恒温浴中15 min后,迅速加入1 g IS,并立即启动秒表,15 min后从恒温浴中取出试管,立即放入冰水浴中,搅拌1 min。向试管中加入50 mL二硫化碳,将试管置于磁力搅拌器上,搅拌3 min。将已于80 ℃干燥至恒质量的玻璃砂芯坩埚安装在抽滤瓶上,一边抽吸一边倒入石蜡/溶剂/硫混合物。用每份20 mL的二硫化碳洗涤5次,最后一次洗涤后,尽可能将坩埚抽干。将抽干的坩埚置于80 ℃恒温鼓风干燥箱内干燥1 h,取出放在干燥器中冷却至室温,称量,质量精确至0.000 1 g。

不溶性硫黄的热稳定性(ω)按下式计算:

$$\omega = \frac{m_2 - m_1}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, m_0 为试样的质量, m_1 为坩埚的质量, m_2 为坩埚和坩埚中剩余物的质量。

1.3.2 DSC法

称取8~10 mg样品(质量精确至 ± 0.1 mg)于铝坩埚内,样品在坩埚底部均匀平铺,以压片机密封后,在盖上扎孔,放入DSC仪器样品室中。将样品在20 ℃下恒温1 min,然后分别以5,10,15和20 ℃·min⁻¹的升温速率从25 ℃加热到200 ℃。氮气吹扫,流量为10 mL·min⁻¹。仪器自动生成DSC曲线。

2 结果与讨论

2.1 传统方法测试IS热稳定性

传统方法测试IS的热稳定性结果见表2。由表2可以看出:3种IS的105 ℃热稳定性与120 ℃热稳定性排序相同,均为Crystex-OT20>JH-

HS7020>MF-HS7020;3种IS的120 ℃热稳定性均明显低于105 ℃,说明提高温度会促使IS发生热降解;3种IS的105 ℃热稳定性测试相对标准偏差均小于0.5%,说明105 ℃热稳定性测试结果重复性较好;3种IS的120 ℃热稳定性测试相对标准偏差均高于3%,说明120 ℃热稳定性测试结果重复性较差。可见,传统方法能够较精确地反映IS的105 ℃热稳定性,但是120 ℃热稳定性的测试结果重复性差。

2.2 DSC法评定IS的120 ℃热稳定性

2.2.1 DSC曲线

用DSC仪在不同升温速率下对3种去油后的IS进行测试,其DSC曲线如图1所示(向下均为吸热方向)。

由图1可知:升温过程中3种IS的吸、放热情况相似,即随着温度的升高,在120~140 ℃区间内出现向下的吸热峰,此时IS发生熔化行为;随着温度的继续升高,在吸热峰后方出现放热峰,此时IS发生热降解行为;随着升温速率的提高,IS的吸热峰与放热峰均向高温方向推移,出现滞后的趋势。这是因为升温速率过高,IS内部热传导效率降低,熔化行为和热降解行为都趋向更高的温度发生。因此在进行IS的单个DSC曲线分析时,升温速率为10 ℃·min⁻¹较适宜。

2.2.2 热降解动力学参数

根据Kissinger理论,不同升温速率的热分析曲线与活化能有如下关系^[5]:

$$\frac{d(\ln \frac{\beta}{T_p^2})}{d(\frac{1}{T_p})} = -\frac{E}{R} \quad (2)$$

式中, E 为活化能,kJ·mol⁻¹, β 为升温速率,℃·min⁻¹; R 为气体常数,8.314 J·(K·mol)⁻¹; T_p 为峰顶温度,K。

将式(2)进行积分,得到下式:

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_p} + C \quad (3)$$

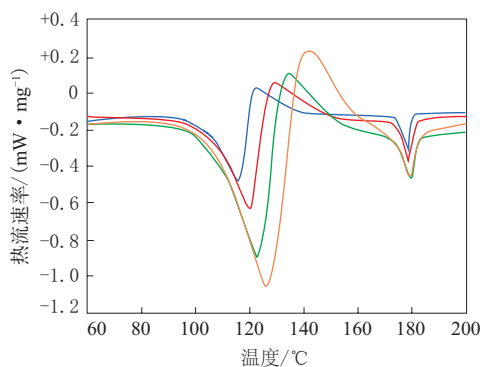
式中, C 为常数。指前因子(A)与 C 有如下关系:

$$\ln(\frac{AR}{E}) = C \quad (4)$$

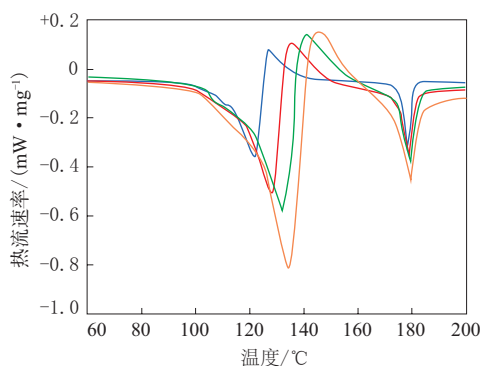
根据Arrhenius方程^[6],由 E 和 A 可求得温度为120 ℃时IS的热降解反应速率(k_d):

表2 传统方法测试IS去油后的热稳定性 %

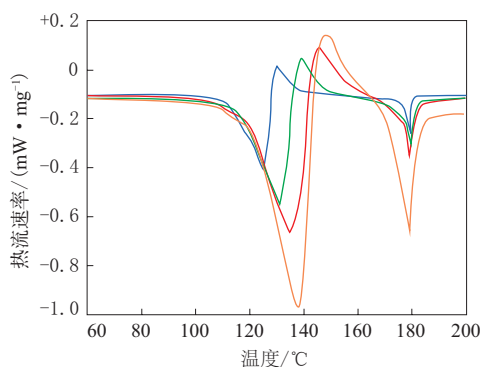
项 目	105 ℃热稳定性			120 ℃热稳定性		
	MF-HS 7020	JH-HS 7020	Crystex- OT20	MF-HS 7020	JH-HS 7020	Crystex- OT20
测试次数						
1	75.53	81.31	83.69	14.91	34.66	43.33
2	75.91	80.18	83.18	16.54	36.64	45.07
3	76.17	80.57	82.51	17.58	37.42	44.94
4	76.12	81.43	82.78	15.22	34.07	42.06
5	75.27	81.16	83.22	16.48	33.48	42.91
6	76.49	81.08	83.44	15.50	34.14	46.16
平均值	75.92	80.96	83.14	16.04	35.07	44.08
标准偏差	0.41	0.42	0.36	0.93	1.43	1.42
相对标准 偏差/%	0.5	0.5	0.4	5.8	4.1	3.2



(a) MF-HS7020



(b) JH-HS7020



(c) Crystex-OT20

升温速率/($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$): —5; —10; —15; —20。

图1 3种去油后IS在不同升温速率下的DSC曲线

$$k_a = A e^{-E/3.2687} \quad (5)$$

由DSC曲线得到3种IS在不同升温速率下的 T_p ,见表3。

根据式(3),以 $\ln\beta/T_p^2 \sim 1/T_p$ 作图,采用二参数最小二乘法进行线性拟合,可得3种IS的 E 。根据式(4),可得3种IS的 A 。根据式(5),可得在温度为120 $^{\circ}\text{C}$ 时3种IS的 k_a 。计算结果见表4。由表4可知,通过Kissinger方程计算3种IS的 E , A 和 k_a ,相

表3 3种IS在不同升温速率下的 T_p $^{\circ}\text{C}$

样 品	$\beta/(^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$			
	5	10	15	20
MF-HS7020	386.76	393.00	396.70	399.29
JH-HS7020	394.87	400.83	405.09	407.49
Crystex-OT20	397.92	404.08	408.14	410.52

表4 3种IS的热降解动力学参数及反应速率常数

参 数	MF-HS7020	JH-HS7020	Crystex-OT20
$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	91.80	99.04	99.07
$A \times 10^{-8}$	5.27	32.20	24.70
$k_a \times 10^4/\text{s}^{-1}$	3.35	2.23	1.70
相关因数	0.998 6	0.998 4	0.999 2

关因数均高于0.998。其中, k_a 反映了3种IS在120 $^{\circ}\text{C}$ 环境下热降解行为的难易程度, k_a 越大,说明该IS越容易发生热降解行为,相应的120 $^{\circ}\text{C}$ 热稳定性越差。

将3种IS的 k_a 对120 $^{\circ}\text{C}$ 的 ω (均值)进行线性拟合,得到120 $^{\circ}\text{C}$ 下的 ω 与 k_a 的线性方程式:

$$\omega = -1691.5k_a + 0.7317 \quad (6)$$

相关因数为0.995 2。根据式(5)和(6),IS的120 $^{\circ}\text{C}$ 下 ω 可表示为:

$$\omega = -1691.5Ae^{-E/3.2687} + 0.7317 \quad (7)$$

2.2.3 DSC法评定IS在120 $^{\circ}\text{C}$ 下热稳定性关系式的验证

将式(7)用于评定两种实验室自制IS样品1[#]和2[#](质量分数均为0.998)的120 $^{\circ}\text{C}$ 热稳定性。DSC法4种升温速率下的 T_p 及热降解动力学参数计算结果分别见表5和6。

表5 自制IS在不同升温速率下的 T_p $^{\circ}\text{C}$

样 品	$\beta/(^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$			
	5	10	15	20
1 [#]	399.54	407.36	410.68	415.52
2 [#]	401.12	408.76	413.30	415.72

表6 自制IS的热降解动力学参数

参 数	1 [#] 样品	2 [#] 样品
$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	115.91	122.70
$A \times 10^{-11}$	6.29	43.01
相关因数	0.998 1	0.998 3

根据式(7),计算得到1[#]和2[#]样品的120 $^{\circ}\text{C}$ 热稳定性分别为30.87%和36.90%。分别采用传统方法和DSC法对自制IS样品的120 $^{\circ}\text{C}$ 热稳定性进行平行测试,结果见表7。

表7 传统方法与DSC法测试自制IS的120 °C
热稳定性结果比较

项 目	1#样品		2#样品	
	传统方法	DSC法	传统方法	DSC法
测试次数				
1	32.85	30.87	37.11	36.9
2	32.24	30.93	36.83	36.92
3	30.02	30.84	37.9	36.96
4	29.85	30.91	38.96	36.89
5	31.61	30.8	35.41	37.02
6	29.87	30.97	35.66	36.88
平均值	31.07	30.89	36.98	36.93
标准偏差	1.22	0.06	1.23	0.05
相对标准偏差	3.9	0.2	3.3	0.1

由表7可知:DSC法对IS样品120 °C的热稳定性测试结果与传统方法接近;DSC法的相对标准偏差明显低于传统方法。说明DSC法能够较准确地评定IS的120 °C热稳定性,并且重复性优于传统方法。

3 结论

(1)传统方法可以较为精确地测定IS的105 °C热稳定性,但是120 °C热稳定性的测试结果相对标准偏差高于3%,重复性差,难以满足测试要求。同时传统测试方法操作繁琐,耗时较长,使用的二硫化碳易燃易爆、极易挥发、毒性较大,不利于操作人员的健康,安全性和环保性较差。

(2)随着升温速率的提高,IS内部的热传导效率降低,熔融行为和热降解行为被推向高温段发

生。在进行IS的单个DSC曲线分析时,升温速率采用10 °C·min⁻¹较为适宜。

(3)DSC法测定IS的120 °C热稳定性关系式为: $\omega = -1\ 691.5Ae^{-E/3.268\ 7} + 0.731\ 7$,相关因数大于0.995。

(4)DSC法能够较准确地测定IS的120 °C热稳定性,测试结果相对标准偏差低于0.5%,重复性优于传统方法。同时DSC法测试操作简便,耗时较少,测试过程所消耗的样品量仅为传统方法的1%,安全性和环保性好,可作为评定IS在120 °C下热稳定性的方法。

参考文献:

- [1] 柳英,邱祖明,邱俊明.不溶性硫黄的研究进展[J].化工科技, 2006,14(6):49-53.
- [2] 蒲启君.高温稳定的不溶性硫黄IS-HS系列[J].橡胶工业,1997,44(8):462-467.
- [3] 江碧清.不溶性硫黄高温稳定性测定方法的研究[J].硫酸工业, 2006(1):50-52.
- [4] Popescu C. Integral Method to Analyze the Kinetics of Heterogeneous Reactions Under Non-Isothermal Conditions. A Variant on the Ozawa-Flynn-wall Method[J]. Thermochimica Acta, 1996, 285: 309-323.
- [5] Kim S W, Cho Y S, Shim M J. Thermal Degradation Kinetics of PE by the Kissinger Equation[J]. Materials Chemistry and Physics, 1998,52(1):94-97.
- [6] 刘振海.热分析导论[M].北京:化学工业出版社,1991:99-111.

收稿日期:2015-10-27

Evaluation on the Thermal Stability of Insoluble Sulfur by Using DSC

CHEN Xuanting¹, SHEN Benxian¹, HUANG Wanli², WANG Rongjie¹, MA Jian¹, ZHAO Jigang¹

(1. East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Sinopec Refinery Product Sales Company Limited, Shanghai 200050, China)

Abstract: The method to evaluate the thermal stability of insoluble sulfur at 120 °C by using DSC was studied. The samples were scanned at different heating rate by DSC instrument, and the kinetic parameters of thermal degradation were calculated by Kissinger equation, The equation of thermal stability at 120 °C was established, the correlation coefficient was greater than 0.995, and the relative standard deviation was less than 0.5%, which showed better repeatability than the traditional method. The operation of DSC evaluation method was simple and the sample consumption was only 1% of traditional method, meanwhile it was more environmentally friendly and safer.

Key words: insoluble sulfur; thermal stability; DSC; thermal degradation kinetics