

影响测定不溶性硫磺热稳定性条件的研究

舒阳¹, 赵基钢^{1*}, 王荣杰^{1,2}, 沈本贤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. 石河子大学 化学化工学院 新疆生产建设兵团化工绿色过程重点实验室, 新疆 石河子 832003)

摘要:不溶性硫磺在热条件下易转化为普通硫磺,为考察各因素对测定不溶性硫磺在120℃下热稳定性的影响,进行了4因素4水平的正交试验,并对测定结果进行极差与方差分析,得到了各因素对不溶性硫磺热稳定性影响的主次顺序和显著性,优化了测定条件。结果表明,各因素对测定结果的影响程度顺序依次为:恒温搅拌器转速、液体石蜡体积、搅拌时加入的二硫化碳体积、冷却时间。测定的优化条件为:液体石蜡体积为50 mL,搅拌时加入的二硫化碳体积为60 mL,磁力搅拌器转速为400 r/min,冷却时间为3 min。

关键词:不溶性硫磺;热稳定性;正交试验设计;方差分析

中图分类号:TQ339

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)05-0183-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.05.046

The conditions affecting thermal stability of insoluble sulfur

SHU Yang¹, ZHAO Ji-gang^{1*}, WANG Rong-jie^{1,2}, SHEN Ben-xian¹

(1. State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Key Laboratory for Green Processing of Chemical Engineering of Xinjiang

Bingtuan, Shihezi University, Shihezi 832003, China)

Abstract: The thermal stability of insoluble sulfur is an important property because the insoluble sulfur in hot conditions is easily converted into ordinary sulfur. A 4 factors 4 levels orthogonal experiment is designed to study the impact of various factors on the determination of the thermal stability of insoluble sulfur at 120°C. Through the range analysis and variance analysis, the orders and significance of the influencing factors on the thermal stability of insoluble sulfur are obtained. The influencing significance is shown in a descending manner: stirring speed of constant temperature stirrer, the volume of liquid paraffin, the volume of carbon disulfide and cooling time. The optimal conditions are determined as follows: 50 mL of liquid paraffin, 60 mL of carbon disulfide, 400 r/min of stirring speed and 3 minutes of cooling time.

Key words: insoluble sulfur; thermal stability; orthogonal design; variance analysis

不溶性硫磺(IS)为硫的线性高分子聚合物,常温下具有一定的化学稳定性和物理惰性,不溶于二硫化碳,也不溶于橡胶,没有喷硫倾向,能够均匀地分散在胶料中,是一种公认的具有不喷霜特点的最佳橡胶硫化剂^[1-3]。近年来,随着汽车工业的快速发展,普通斜胶胎已被耐高温、抗高压、低摩擦的子午轮胎所取代,目前,国内子午轮胎的市场占有率近100%,而高温稳定性的不溶性硫磺作为子午轮胎的专用硫化剂,其市场需求必将大幅度增长。然而,不溶性硫磺作为一种亚稳态物质,在热条件下易返回为可溶性硫磺^[4]。目前,我国每年一半以上的不溶

性硫磺需求依靠进口,进口量约为8万t/a,尤其是高品质的不溶性硫磺完全依赖国外进口^[5-7]。因此,近年来国内研究者纷纷加大对高含量、高热稳定性、高分散性的高品质不溶性硫磺研究,并取得了一定的进展,合成制备出的不溶性硫磺的品质都有很大提高,实验室制备的不溶性硫磺样品的热稳定性可达50%以上。但有关不溶性硫磺热稳定性实验测定的条件的研究在国内还鲜有报道。笔者采用正交试验优化设计影响测定不溶性硫磺热稳定性实验的因素,通过极差与方差分析方法寻求优化条件。

收稿日期:2015-10-12

基金项目:中石化科技开发项目(LQJS1109QT0005)

作者简介:舒阳(1989-),男,硕士研究生,研究方向为石油资源催化转化,alanshuyang@163.com;赵基钢(1979-),男,博士,副教授,研究方向为石油资源的绿色、清洁化利用与催化转化,通讯联系人,zjg@ecust.edu.cn。

1 实验部分

1.1 实验用试剂

不溶性硫磺,采用实验室熔融法制备;液体石蜡,化学纯,国药集团化学试剂有限公司生产;二硫化碳、二甲基硅油均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。

1.2 实验原理与分析方法

不溶性硫磺高温热稳定性的测定原理是:取 1 g 试样,在 120℃(国家标准为 105℃)条件下加热 15 min 后迅速冷却,经此热处理后测定剩余的不溶性硫磺的质量,以不溶性硫占元素硫的质量分数来表示不溶性硫磺的热稳定性^[8]。

不溶性硫磺的测定按照中华人民共和国化工行业标准 HG/T 2525—2011 进行。

1.3 误差分析

实验中,质量 m 精确到 0.000 1 g,量筒的读数误差为 0.50 mL,即 $\Delta m = 0.0001$ g, $\Delta V = 0.50$ mL。当液体石蜡体积分别取 20、30、40、50 mL 时,经过热处理后的剩余的不溶性硫磺的质量可由实验得出。根据不溶性硫磺热稳定性原理和测量误差 δ (包括 $\Delta m/m$ 、 $\Delta V/V$)即可求出最大绝对测量偏差 $\Delta x(\max) = m \times (\Delta V/V + \Delta m/m)/m_0$ (m_0 为总硫质量),结果如表 1 所示。

表 1 最大绝对测量偏差 $\Delta x(\max)$ 和测量误差 δ

V/mL	m/g	$\delta/\%$		$\Delta x(\max)/\%$
		$\Delta V/V$	$\Delta m/m$	
20	0.5061	2.50	0.0198	1.2200
30	0.5515	1.67	0.0181	0.8575
40	0.5593	1.25	0.0179	0.6797
50	0.5616	1.00	0.0178	0.5567

实验表明,取相同的液体石蜡体积 50 mL 在不同的测定条件下(不同的恒温搅拌器转速,搅拌时加入不同体积的二硫化碳,不同的冷却时间)得到的不溶性硫磺的热稳定性为 54.70%、49.82%、53.61%。其最大偏差为 4.88% > 0.5567%,表明测定条件对不溶性硫磺的热稳定测定影响显著,因此可引入正交试验来寻求优化条件。

1.4 正交试验设计

在正交试验中,选定 4 个影响测量不溶性硫磺热稳定性的因素:液体石蜡体积 A、搅拌时加入的二硫化碳体积 B、冷却时间 C、磁力搅拌器的转速 D。在初步试验的基础上各确定了 4 个水平。考虑各因

素和水平选用 $L_{16}(4^4)$ 正交表且忽略各个因素的相互影响,结果如表 2 所示。

表 2 因素和水平

水平	1	2	3	4
液体石蜡体积 A/mL	20	30	40	50
搅拌加入的二硫化碳体积 B/mL	40	50	60	70
冷却时间 C/min	1	2	3	4
磁力搅拌器的转速 D/(r·min ⁻¹)	0	400	800	1200

2 结果与讨论

2.1 偏差

在相同的测定条件下(液体石蜡的体积为 30 mL,搅拌时加入到试管中二硫化碳的体积为 50 mL,恒温搅拌器转速为 800 r/min,冷却时间为 1 min),重复测量不溶性硫磺的热稳定性,并取算术平均值作为其近似真实值,如表 3 所示,近似真实平均值为 0.5133。

表 3 在相同条件下重复实验的热稳定性

NO	1	2	3	4	5
x	0.5102	0.5297	0.5022	0.5109	0.5124
NO	6	7	8	9	10
x	0.5097	0.5045	0.5257	0.5193	0.5084
平均值:0.5133					

实验测定值对近似真实值的偏差可用实验值减去近似真实值后取绝对值表示,其计算结果如表 4 所示。

表 4 正交试验及结果

NO	$x^{①}$	$x_0^{②}$	$R_1^{③}$	NO	$x^{①}$	$x_0^{②}$	$R_1^{③}$
1	0.0427	0.5133	0.4706	9	0.5653	0.5133	0.0520
2	0.4841	0.5133	0.0292	10	0.4852	0.5133	0.0281
3	0.5103	0.5133	0.0030	11	0.5361	0.5133	0.0228
4	0.6743	0.5133	0.1610	12	0.0377	0.5133	0.4756
5	0.6602	0.5133	0.1469	13	0.5470	0.5133	0.0337
6	0.6888	0.5133	0.1755	14	0.0685	0.5133	0.4448
7	0.0645	0.5133	0.4488	15	0.4982	0.5133	0.0151
8	0.5080	0.5133	0.0053	16	0.5361	0.5133	0.0228

注:①相同样品在不同操作条件下的热稳定实验测定值;②样品的近似真实值;③实验测定值减去近似真实值后取绝对值。

2.2 极差和方差

极差和方差分析结果如表 5 所示。由表 5 可

知, $R_D > R_A > R_B > R_C$, 即恒温搅拌器的转速对测定结果影响最大, 其次分别是液体石蜡体积和搅拌时加入的二硫化碳体积, 而冷却时间对热稳定性的测定结果影响不甚明显。从而获得测定不溶性硫磺热稳定性的优化条件为 $A_4B_3C_3D_2$, 即在 50 mL 液体石蜡, 60 mL 二硫化碳, 磁力搅拌器转速为 400 r/min, 冷却时间为 3 min 条件下, 测定能得到较准确的热稳定值。

表 5 极差和方差分析

因素	$f^{①}$	$T_1^{②}$	T_2	T_3	T_4	$R^{③}$	$SS^{④}$	$MS^{⑤}$	$F^{⑥}$
AA	3	0.6638	0.7765	0.5785	0.5164	0.2601	0.1524	0.0508	0.8928
AB	3	0.7032	0.6776	0.4897	0.6647	0.2135	0.1138	0.0379	0.6661
AC	3	0.6917	0.6668	0.5051	0.6716	0.1865	0.0897	0.0299	0.5255
AD	3	1.8398	0.0910	0.2008	0.4036	1.7488	7.9582	2.6527	46.6204
误差	3						0.1708	0.0569	
总和	15						8.4849		
$F_{0.01}(3,3) = 29.46$ $F_{0.05}(3,3) = 9.28$ $F_{0.10}(3,3) = 5.36$									

注:①因素的自由度;②同一水平的 R 总和;③极差;④平方和;⑤均方;⑥显著性检验因素。

由表 5 可知, 搅拌器转速的 F 值要远大于 $F_{0.01}$, 因此其对实验测定结果影响最强。液体石蜡体积、搅拌时加入的二硫化碳体积和冷却时间的 F 值小于 $F_{0.1}$, 他们对测定结果的影响不甚明显, 但液体石蜡体积要比后者影响稍大。

由表 5 还可以发现, 搅拌器转速为 0 r/min 对热稳定性结果影响最显著, 此时测定的热稳定值要远小于近似真实值, 当转速增大到 400 r/min 时其影响最弱, 然后继续增加转速影响又增大。

3 结论

采用正交试验设计对不溶性硫磺在 120℃ 的热稳定性进行测定, 并利用极差与方差法对测定结果进行了分析:

(1) 在 120℃ 下, 影响测定不溶性硫磺的热稳定性实验因素的影响程度大小依次为: 恒温搅拌器转速、液体石蜡体积、搅拌时加入的二硫化碳体积、冷却时间。

(2) 实验的优化条件组合为 $A_4B_3C_3D_2$, 即液体石蜡体积为 50 mL, 二硫化碳体积为 60 mL, 磁力搅拌器转速为 400 r/min, 冷却时间为 3 min。

参考文献

- [1] 武玺, 施凯. 橡胶用不溶性硫磺的发展趋势[J]. 太原理工大学学报, 2003, 34(1): 33-36.
- [2] 王柳英, 邱祖民, 刘钟微, 等. 不溶性硫磺含量及稳定性研究[J]. 计算机与应用化学, 2007, 24(10): 1333-1336.
- [3] 王柳英, 邱祖民, 邱俊明. 不溶性硫磺的研究进展[J]. 化工科技, 2006, 14(6): 49-53.
- [4] 由文颖, 王国成, 刘晶晶. 不溶性硫磺的萃取与稳定性研究[J]. 硫酸工业, 2011, (3): 17-20.
- [5] 王志霞, 陈鸣才, 刘洪波. 不溶性硫磺的生产与发展现状[J]. 现代化工, 2004, 24(2): 19-22.
- [6] 李玉芳, 伍小明. 我国不溶性硫磺的研究开发现状及进展[J]. 精细化工原料及中间体, 2012, (4): 24-27.
- [7] 汪家铭. 不溶性硫磺生产现状与市场分析[J]. 川化, 2011, (4): 1-5.
- [8] 中华人民共和国化工行业标准. HG/T 2525—2011. 橡胶用不溶性硫磺[S]. 北京: 化学工业出版社, 2011-12-20. ■

SABIC 携创新可持续解决方案助力中国应对未来行业挑战

2016年4月25日, SABIC携创新可持续的材料解决方案亮相 CHINAPLAS 2016 国际橡塑展, 其解决方案可以帮助客户开发新应用和新产品, 以更好地解决中国快速城市化进程中出现的各种问题、提高人们生活水平并改善环境质量。展出的重点产品:

(1) 高性能 C8 茂金属聚乙烯 (mPE), 聚烯烃塑性体 (POP) 和聚烯烃弹性体 (POE) 产品系列。(2) 发泡及轻质制品。SABIC 将向中国和亚洲发泡材料领域的客户推出新开发的专用低密度聚乙烯 (LDPE) 发泡料——SABIC® LDPE HP2024JDF 和 HP2024NDF。(3) 管道。SABIC 推出了 P6006LS, 该产品具有良好的低熔垂性能和

可靠的壁厚控制。对于诸如地暖及冷热水管道的应用, SABIC 开发的 PE-RT P8634 产品不仅柔韧性好, 而且还耐高温高压。(4) 汽车及建筑行业用弹性体——顺丁橡胶 (BR) 产品和三元乙丙橡胶 (EPDM) 产品。(5) 可持续的包装解决方案——基于其高流动性线性低密度聚乙烯 M200024 产品新的可持续解决方案。(6) 卫生纺织品——两种不含邻苯二甲酸酯的聚丙烯产品: PP511A 和 PP519A。(7) 消费电子和建筑行业。将向中国的消费电子和建筑行业的客户提供具有更高附加值的全新工程塑料产品——苯乙烯-丙烯腈-丁二烯共聚物 (ABS) 树脂 CYCOLAC™。(陈颖)