

# 不溶性硫黄配炼的注意事项

Byron H. To, Arie De Hoog  
(Flexsys America L P, USA)

**摘要:**不溶性硫黄广泛用于防止未硫化弹性体喷硫。但是众所周知,高加工温度可将不溶性硫黄转变成可溶性硫黄,使其失掉了防止喷硫的能力。认识到不溶性硫黄对碱性材料敏感性的人并不多,但这一点是十分重要的,因为橡胶行业常常把含有不溶性硫黄和胺类促进剂的硫化剂预混成硫化剂料包,或在仓库里将不溶性硫黄紧靠着促进剂存放。本文旨在评论不溶性硫黄配炼时应注意的事项。

中图分类号:TQ330.38<sup>+</sup>5;TQ330.6<sup>+</sup>3      文献标识码:B      文章编号:1006-8171(2004)04-0218-08

橡胶配方用的普通硫黄是稳定的斜方晶体,在加工和硫化温度下可溶于橡胶烃。随着混炼过程中温度升高,越来越多的硫黄溶于橡胶中。图1示出了硫黄在几种不同聚合物中的溶解度。但是在停放温度下,可溶性硫黄只有部分是可溶的。因此,随着胶料在停放中冷却,硫黄迅速扩散到胶料表面并结晶,引起表面喷硫。这种喷硫会影响加工性能和使用性能,例如帘布间的粘合。

称作不溶性硫黄是因其不溶于橡胶,而且是一种相对分子质量非常高的聚合硫,可代替普通硫黄(可溶性硫黄),防止未硫化胶料喷硫。不溶性硫黄制备方法有两种,一种是将熔融硫骤冷,另一种是将从酸中获得的硫黄水溶液沉淀。

当不溶性硫黄长时间暴露于较高温度(高于40℃)下时,它将转化成比较稳定的可溶性斜方晶体硫黄。此外,不溶性硫黄暴露于某些碱性材料,如胺类材料下时,也将转化为可溶性硫黄。

## 1 不溶性硫黄的稳定性

### 1.1 储存温度的影响

不溶性硫黄应存放于仓库中温度最低的位置(低于40℃),并与次磺酰胺类促进剂等产品隔离。在超过100℃的高温下,不溶性硫黄迅速还原成可溶性硫黄。在30℃的储存温度下,转化率非常低,每月为1%,甚至低于1%。较高温度对不溶性硫黄稳定性的影响见表1。

### 1.2 暴露于胺类材料下的储存

暴露于碱性材料,如胺类材料下对不溶性硫

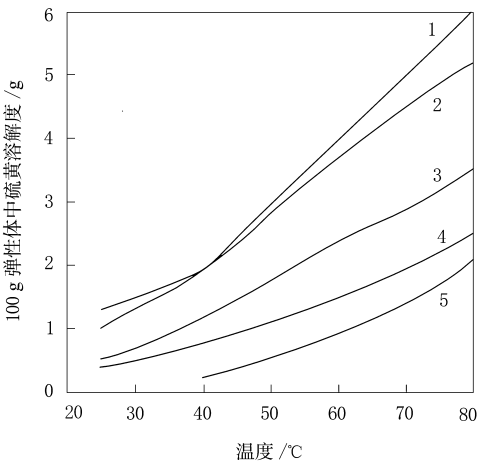


图1 硫黄在不同弹性体中的溶解度

1—SBR;2—NR;3—NBR(低);4—NBR(中);5—IIR 和 IR。

表1 不溶性硫黄的稳定性

| 50℃下储存时间/d | 初始不溶性硫黄保持率/% |
|------------|--------------|
| 0          | 100.0        |
| 3          | 97.0         |
| 7          | 90.0         |

黄转化成可溶性硫黄的影响要比在普通储存条件下大得多。它主要与材料的碱度、暴露程度和温度有关。例如,与任何一种次磺酰胺类促进剂,如CBS,TBBS,DCBS 和 MBS 接触,不溶性硫黄将迅速转化成可溶性硫黄,因为这些促进剂在储存期内会释放出胺。在其它碱性材料或胺衍生的材料,如六亚甲基四胺和氨附近储存,也会发生上述转化。因此,不溶性硫黄与次磺酰胺类促进剂或其它碱性材料不能放在同一集装箱内运输。储存

期间,不溶性硫黄应远离这些材料。

为了证实碱性材料的影响,进行了下述试验。称量 50 g 促进剂 TBBS 和 50 g 不溶性硫黄,分别置入两个聚乙烯袋内。然后将袋口密封,将两个袋子置入一个通风的金属罐内。在 40 ℃ 老化箱中放置 48 h 以后,不溶性硫黄量减小到仅剩 4%。这说明胺透过聚乙烯迁移,影响到密封聚乙烯袋中不溶性硫黄的稳定性。

### 1.3 预混硫化剂中不溶性硫黄的稳定性

轮胎和橡胶制品的质量取决于生胶和配合剂充分分散,而以合理的成本进行混炼总是生产要考虑的主要问题。特别在轮胎工业中,自动化加工工艺要求尽可能减少各种配合剂的称量次数。称量次数和混炼段数过多不但费钱而且容易出错。橡胶工业的常用做法之一是将 3~4 种配合剂(例如硫黄、促进剂、氧化锌、硬脂酸和防老剂)预混。

主要关注的问题是不溶性硫黄与次磺酰胺的预混。由于在存在碱性材料的情况下不溶性硫黄是不稳定的,可以预料,含有碱性材料的预混硫化剂会显示出类似的结果。为说明这一点,制备了下列预混硫化剂:

- (1)不溶性硫黄加工业级次磺酰胺类促进剂 TBBS;
- (2)不溶性硫黄加降解的次磺酰胺类促进剂 TBBS;
- (3)不溶性硫黄/促进剂 TBBS/防焦剂 PVI;
- (4)不溶性硫黄/促进剂 TBBS/水杨酸;
- (5)不溶性硫黄加六亚甲基四胺;
- (6)不溶性硫黄加促进剂 MBT。

本研究所用次磺酰胺为 N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺(TBBS)。降解促进剂 TBBS 样品(77%纯度)的制备方法是在工业级促进剂 TBBS 样品中加入 5% 的水,然后置于 70 ℃ 下老化 50 h。将 6 种预混物以及不溶性硫黄样品置于 50 ℃ 下老化,结果示于图 2。

老化 7 d 后,单一不溶性硫黄样品损耗 10% (转化为可溶性硫黄)。当与纯度为 96.5% 的促进剂 TBBS 预混时,同一时间内不溶性硫黄损耗达 30%。与降解的纯度为 77% 的促进剂 TBBS 或六亚甲基四胺预混,3 d 后不溶性硫黄损耗就

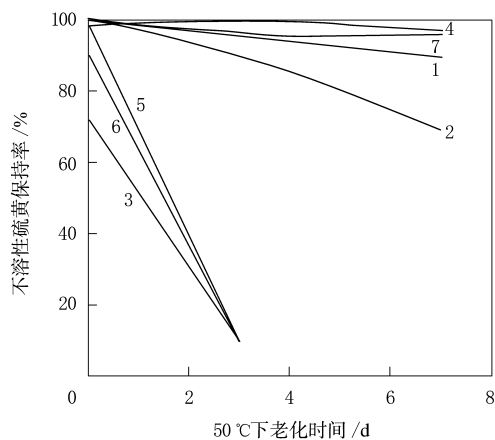


图2 不溶性硫黄/促进剂预混物的稳定性

—不溶性硫黄;2—与纯度为 96.5% 的 TBBS 预混;3—与纯度为 7% 的 TBBS 预混;4—与纯度为 96.5% 的 TBBS 和防焦剂 PVI 预混,混合比为 5/2.5/1;5—与纯度为 77% 的 TBBS 和水杨酸预混,混合比为 25/12.5/1;6—与六亚甲基四胺预混;7—与促进剂 MBT 预混。2,3,6 和 7 的混合比均为 2/1。

高达 90%。添加防焦剂 PVI 可有效稳定不溶性硫黄/TBBS/PVI 预混物。

将不溶性硫黄、TBBS 和水杨酸预混,以测定这种酸是否能中和游离胺,从而稳定预混物。结果表明,水杨酸不能防止不溶性硫黄降解,实际上,由于次磺酰胺酸解产生叔丁胺,还会促进不溶性硫黄降解。

选择促进剂 MBT(一种非胺类促进剂)与不溶性硫黄预混,因为有人认为,巯基苯并噻唑对不溶性硫黄有害,但试验结果表明,MBT 对不溶性硫黄没有任何不利影响。

可以预料,其它含碱或含胺材料对不溶性硫黄的影响可能与图 2 所示的材料相类似。其中一些材料是胺类防老剂,还有一些甚至是碱性填料。因此建议在仓库或上辅机料仓内将这些材料与不溶性硫黄分开。

### 1.4 不溶性硫黄在胶料中的稳定性

含胺助剂对不溶性硫黄的不利影响已得到证实。为了弄清这些材料混入胶料后多长时间才能发生反应,采用了下列配方:NR 100,炭黑 N330 50,操作油 5,氧化锌 5,硬脂酸 2,硫黄 4,促进剂 0.7。

在含不同次磺酰胺促进剂的配方中对不溶性硫黄与普通硫黄进行了对比。胶料采用两段法在

实验室本伯里密炼机里混炼。二段排胶温度低于 90 ℃,以防止不溶性硫黄转化。

每个未硫化胶料均压成 0.6 cm 厚的胶片,在室温下停放 30 d。含有不溶性硫黄的胶料还要放在 50 ℃老化箱内老化 7 d。含有普通硫黄的胶料在混炼后 24 h 内发生严重喷硫,在室温下随时间推移喷硫越来越严重。而含有不溶性硫黄的胶料在室温下放置数周后,或在 50 ℃老化箱里老化 1 周后未出现喷硫。试验结果如表 2 所示。

表 2 普通硫黄与不溶性硫黄胶料喷硫对比

| 项    目             | 数据 |     |     |     |   |     |     |     |
|--------------------|----|-----|-----|-----|---|-----|-----|-----|
| 原材料用量/份            |    |     |     |     |   |     |     |     |
| 硫黄                 | 4  | 4   | 4   | 4   | 0 | 0   | 0   | 0   |
| 不溶性硫黄              | 0  | 0   | 0   | 0   | 4 | 4   | 4   | 4   |
| 促进剂 CBS            | 0  | 0.7 | 0   | 0   | 0 | 0.7 | 0   | 0   |
| 促进剂 TBBS           | 0  | 0   | 0.7 | 0   | 0 | 0   | 0.7 | 0   |
| 促进剂 MBS            | 0  | 0   | 0   | 0.7 | 0 | 0   | 0   | 0.7 |
| 喷硫等级 <sup>1)</sup> |    |     |     |     |   |     |     |     |
| 室温×30 d            | 5  | 5   | 5   | 5   | 1 | 1   | 1   | 1   |
| (45 ~50) °C        |    |     |     |     |   |     |     |     |
| ×70 d              |    |     |     |     | 1 | 1   | 1   | 1   |

注:1)喷硫等级分 1~5 级,1 级表示不喷硫,5 级表示严重喷硫。

将硫黄用量提高到 6 份,或用噻唑类促进剂代替次磺酰胺类促进剂不会改变这些结果。在含不溶性硫黄和促进剂 TBBS 的胶料中添加 2 份促进剂 HMT(六亚甲基四胺)或 HMMM(六羟甲基三聚氰胺六甲醚),室温下 20 d 或 50 ℃下 3 d 后确实引起了轻微喷硫(2 级)。

显然,胶料是一种作用充分的隔离剂,可防止不溶性硫黄与含胺助剂接触。因此,只要混炼得当,未硫化胶中不溶性硫黄的转化似乎不成问题,这种转化主要是储运中的问题。

2 不溶性硫黄胶料的加工

在不溶性硫黄的混炼以及随后的胶料加工过程中,加工温度应保持在尽可能低的水平,以避免不溶性硫黄发生转化。混炼装置应能使胶料快速冷却。适当控制胶料温度可以使不溶性硫黄中的聚合硫含量保持在最高水平。这将确保不发生喷硫现象。

尽管不溶性硫黄转化成可溶性硫黄的比例主

要受时间和温度影响,但是普通配合剂也会影响转化率。表 3 示出了不溶性硫黄与不同促进剂混炼时允许的最高加工温度。

表 3 不同促进剂的影响 ℃

| 促进剂        | 最高加工温度 |
|------------|--------|
| TMTD       | 94     |
| CBS, DPG   | 99     |
| TBBS, MBTS | 108    |
| TBBI       | 110    |
| DCBC, TMTM | 110    |

不溶性硫黄是一种细粉体,有时很难在胶料中分散。在混炼中会发生静电集聚,造成硫黄粒子附聚,不能均匀分散。此外,如果原生细粒子部分熔融,然后附聚和硬化,就会变成粘稠体,进一步加大分散难度。

采用低加工温度和快速添加不溶性硫黄是获得良好分散的关键之一。高温混炼降低了胶料粘度,同时降低了分散粉料所需的有效剪切力。在某些情况下,可将不溶性硫黄与其它配合剂预混,以改善其分散性。将不溶性硫黄撒到混炼胶片之间再投入密炼机也可以改善分散性。密炼机混炼室壁的温度须比较低,最好低于 60 ℃。如果混炼室壁过热,则硫黄将变成半熔融体,形成一些不能分散的粒子。

例如,制成母炼胶可以改善不溶性硫黄的分散,但是这类不溶性硫黄产品的定价往往相当高。

3 胶料喷硫

图 3 进一步说明了造成胶料喷硫的条件,其中示出了未硫化 NR 胶料中可溶性硫黄的含量。横轴表示胶料中添加的总硫量,纵轴表示加工后胶料中不溶性硫黄的含量。

下面实例说明如何使用图 3。有 A, B, C 和 D 四种胶料,每种胶料在横轴上的总硫含量(可溶性硫黄+不溶性硫黄)读数均为 4 份。假定由于在夏季加工和储存条件不同,这 4 种胶料中具有不同比例的不溶性硫黄,这 4 种胶料在纵轴上不溶性硫黄比例的读数分别为 85%, 75%, 65% 和 55%。表 4 示出了这 4 种胶料的喷硫趋势。

如图 1 所示,硫黄在 NR 中的溶解度约为 1 份。因此,表 4 中可溶性硫黄含量低于或等于 1

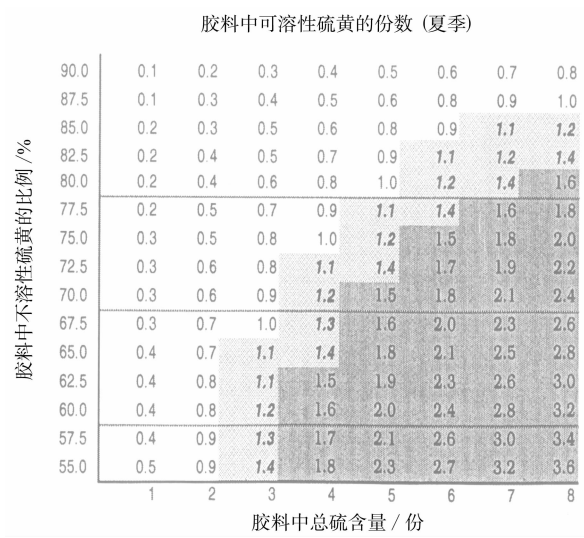


图 3 不溶性硫黄胶料的喷硫

0.1~1.0 时不喷硫,1.1~1.4 时可能喷硫,  
1.5~3.6 时很可能喷硫。

表 4 含有不同比例不溶性硫黄胶料的喷硫趋势

| 胶料 | 不溶性硫黄比例/% | 可溶性硫黄用量/份 | 喷硫 |
|----|-----------|-----------|----|
| A  | 85        | 0.6       | 无  |
| B  | 75        | 1         | 无  |
| C  | 65        | 1.4       | 可能 |
| D  | 55        | 1.8       | 喷硫 |

份(即为 0.6 和 1)的胶料 A 和 B 不会出现喷硫,而可溶性硫黄含量超过其溶解度(即为 1.4 和 1.8)的胶料 C 和 D 则将出现喷硫。

因此,在图 3 中,如果胶料中可溶性硫黄的含量在白色区域里,则不会出现喷硫。但是,在黑色区域中的任何可溶性硫黄含量都会导致喷硫。在灰色区域里极有可能发生喷硫。

4 胶料中的硫黄迁移

人们早就认识到,硫化前后和硫化过程中配合剂在胶料中的迁移对于像轮胎或胶管这样的多层制品的综合物理性能和使用性能是极其重要的因素。在某些情况下,配合剂的迁移可能是有利的,因为石蜡和对苯二胺类防老剂在为橡胶制品使用中抗臭氧降解提供最佳保护时,强烈依赖迁移机理。此外,油、硫化剂和防老剂等配合剂可以通过在胶料中的扩散提高分散度。但在另一些情

况下,穿过胶料与胶料界面的扩散会引起材料分布的变化而对制品使用性能造成不利影响,可能使力学性能变化、粘合强度或耐老化性能下降以及浅色制品污染。

Lederer 和 Kuhls 介绍了一个比较简单的试验方法,使用普通分析技术就可方便地测量硫化剂穿过未硫化胶料与胶料界面的扩散特性。该方法曾用于几种常用硫化剂在填充炭黑 NR 胶料中迁移性的研究。为检验该方法的有效性,采用 Crank 介绍的数学方法处理结果,求得扩散曲线并计算出扩散系数。

本节介绍目前进行的 Lederer 有关硫化剂迁移研究的后续工作,侧重点仅是硫黄的迁移。这一课题的任务是研究在各种温度下含有不溶性硫黄的带束层覆胶中的硫黄向含有可溶性硫黄的胎面胶迁移。

使含不溶性硫黄的带束层覆胶与含有可溶性硫黄的胎面胶相接触。两种胶料都在混炼后压成 4.5 mm 厚的胶片,胶料配方见表 5。

表 5 研究硫黄迁移的胶料配方

| 原材料      | 带束层胶料 A | 带束层胶料 B | 胎面胶料  |
|----------|---------|---------|-------|
| NR       | 100     | 100     | 0     |
| SBR      | 0       | 0       | 96.25 |
| BR       | 0       | 0       | 41.25 |
| 炭黑 N326  | 45      | 45      | 0     |
| 炭黑 N220  | 0       | 0       | 43    |
| 硬脂酸      | 1.2     | 1.2     | 2     |
| 氧化锌      | 8       | 8       | 2     |
| 增粘剂      | 2       | 2       | 0     |
| 粘合剂      | 0.5     | 0.5     | 0     |
| 防焦剂 CTP  | 0.2     | 0.2     | 0     |
| 防老剂 TMQ  | 1       | 1       | 0     |
| 防老剂 6PPD | 1       | 1       | 2     |
| 促进剂 CBS  | 1       | 0       | 0     |
| 促进剂 DCBS | 1       | 1       | 0     |
| 不溶性硫黄    | 5       | 0       | 0     |
| 硫黄       | 0       | 5       | 1.75  |

在预定的时间内,试样经过了热处理。处理过程中部分不溶性硫黄会转化为将迁移的普通可溶性硫黄。时间和温度的变化决定转化和迁移这两个进程的相对速度。

将用带束层胶料压制的胶片(10 cm×10 cm×0.45 cm)置于尺寸类似的胎面胶胶片上。然后

将叠放的胶片置于一个模型中,在一台温度为 90~130 ℃ 的平板硫化机内将模型加热 10,20 和 30 min,进行热处理以促进转化和迁移。热处理后立即将模型置于另一台温度为 170 ℃ 的平板硫化机内,以使试样硫化。必须进行硫化,以避免存在任何游离硫干扰测定胶料中总硫含量的 SEM(扫描电子显微镜)分析。

4.1 不同温度下热处理的结果

总之,可以在 90~130 ℃ 的温度范围内观察不溶性硫黄转化和迁移的趋势。

90 ℃ 下,30 min 内不溶性硫黄没有发生转化和迁移,而可溶性硫黄发生大量迁移(见图 4 和 5)。

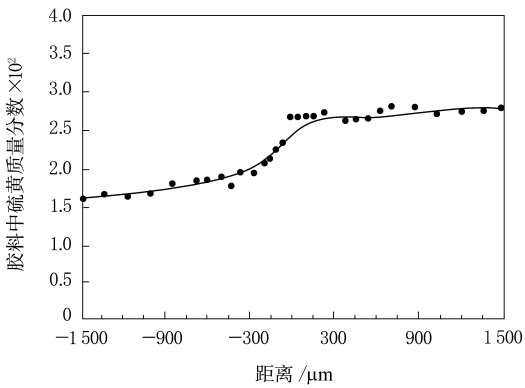


图 6 带束层胶料 A/胎面胶界面估算硫黄分布  
热处理条件:110 ℃ × 30 min;硫化条件:170 ℃ × 10 min。

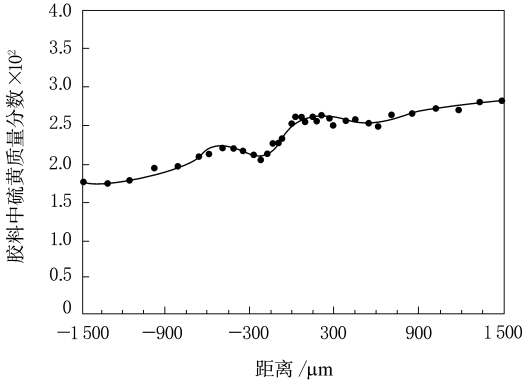


图 7 带束层胶料 B/胎面胶界面估算硫黄分布  
注同图 6。

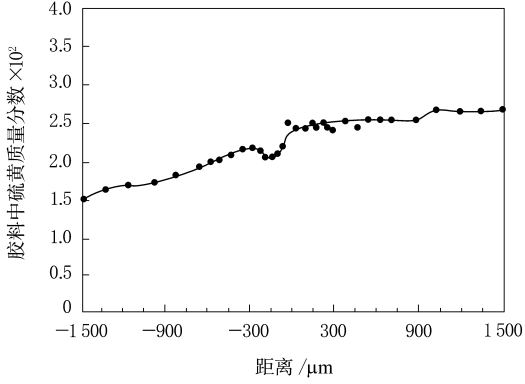


图 8 带束层胶料 A/胎面胶界面估算硫黄分布  
热处理条件:130 ℃ × 10 min;硫化条件:170 ℃ × 10 min。

图 4~9 表明,有大量不溶性硫黄将穿过界面迁移。如所预料,硫黄含量的变化随时间推移和温度的升高而加剧,随与胶料界面距离增大而减弱。

另一方面,不溶性硫黄的迁移只有在转化后

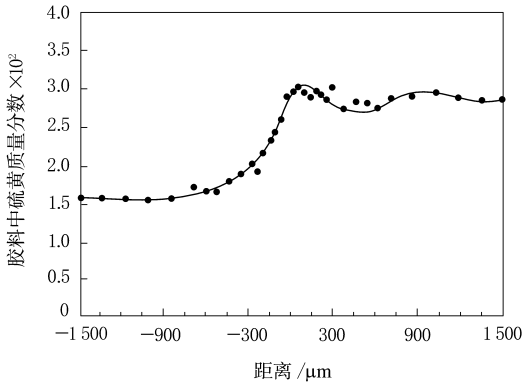


图 4 带束层胶料 A/胎面胶界面估算硫黄分布  
热处理条件:90 ℃ × 30 min;硫化条件:170 ℃ × 10 min。

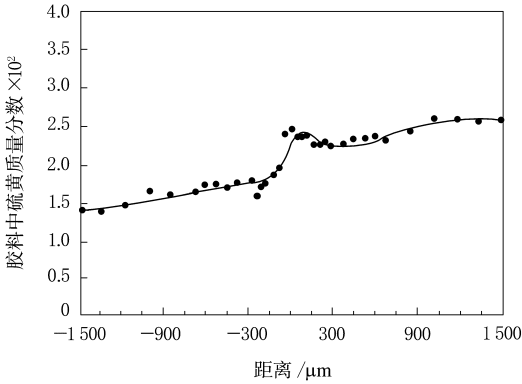


图 5 带束层胶料 B/胎面胶界面估算硫黄分布  
注同图 4。

110 ℃ 下,10~20 min 时有可见但缓慢的转化和迁移。在此温度下,可溶性硫黄发生大量迁移(见图 6 和 7)。

130 ℃ 下,转化量相当大,迁移速度类似于可溶性硫黄(见图 8 和 9)。

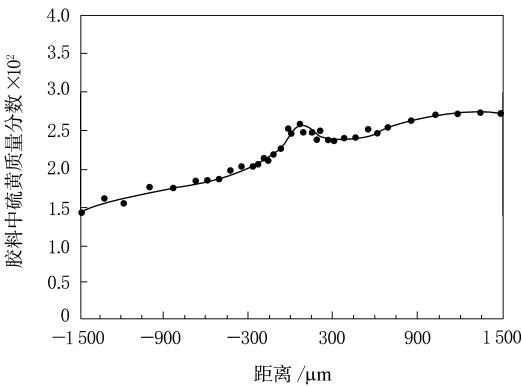


图 9 带束层胶料 A/胎面胶界面估算硫黄分布  
注同图 8。

才会发生,通常始于 110 ℃。转化和迁移速度取决于时间和温度。130 ℃ 以上,不溶性硫黄与可溶性硫黄的迁移特性没有差别。

4.2 观测结果

- (1)110 ℃ 下 10~20 min 后,不溶性硫黄将转化为可溶性硫黄。
- (2)130 ℃ 下不溶性硫黄与可溶性硫黄的迁移速度没有明显差别。
- (3)使用不溶性硫黄可以防止相邻胶料之间发生硫黄迁移,从而避免了胶料性能发生变化。

4.3 进一步研究的问题

为了精确预测特定胶料硫黄的扩散,必须测定下列因素及其对硫化剂迁移的影响:

- 硫化剂在各种聚合物中的溶解度;
- 界面两边聚物品种的变化;
- 界面两边填充剂品种及填充量的变化;
- 界面两边油的品种及填充量的变化;
- 储存和硫化温度大范围的变化。

一旦完成了这些任务,则可以更好地讨论和预测这些因素对胶料物理性能、动态性能和层间粘合强度的影响以及它们与实际使用性能的关系。

5 最近的发展

最近实现商业化具有高分散性的不溶性硫黄产品称作 Crystex HD OT 20。它使用可改善硫黄分散的特制料包,性能稍优于其它充 20 份油的不溶性硫黄品牌(Crystex HS OT 20 和 Crystex OT 20)。此外,Crystex HD OT 20 改善了产品

的流动性,因而易于搬运。这对于自动称量是一个重要的优点。

5.1 不溶性硫黄 HD OT 20 的高分散性

表 6 和图 10 示出了不溶性硫黄 HD OT 20 在胶料中的高分散性。

表 6 不溶性硫黄分散性对比

| 项 目                      | 配方 1  | 配方 2  | 配方 3  |
|--------------------------|-------|-------|-------|
| 原材料用量/份                  |       |       |       |
| NR 母炼胶                   | 176.5 | 176.5 | 176.5 |
| 促进剂 DCBS                 | 1.1   | 1.1   | 1.1   |
| RMS(Rubber Maker Sulfur) | 4     | 0     | 0     |
| 不溶性硫黄 OT 20              | 0     | 5     | 0     |
| 不溶性硫黄 HD OT 20           | 0     | 0     | 5     |
| 拉伸分散性                    |       |       |       |
| 平均拉伸强度/MPa               | 26.16 | 25.86 | 26.89 |
| 标准偏差/%                   | 0.33  | 0.65  | 0.37  |
| 平均/标准偏差比                 | 79.30 | 39.80 | 72.70 |

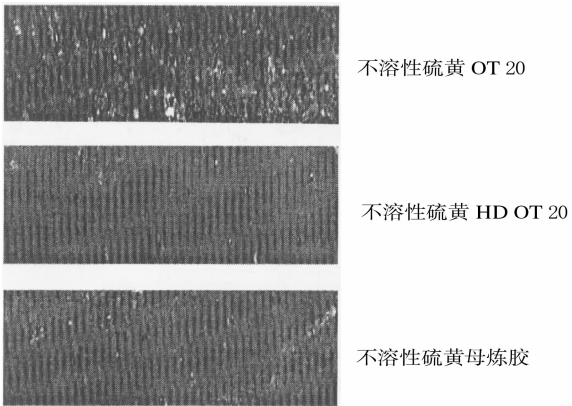


图 10 不溶性硫黄的分散性(工厂试生产胶料)

表 6 对比了不溶性硫黄 HD OT 20 与 OT 20 和 RMS 在实验室密炼机中混炼的 NR 胶料中的分散性。用拉伸试验测定各种硫黄的分散度。对 3 种硫黄中的每一种都测试了 20 个应力/应变拉伸胶条,求得平均拉伸强度和标准偏差。当胶料呈现高平均拉伸强度和低标准偏差时,表明分散良好。因此,将平均拉伸强度除以标准偏差获得的比值作为分散性参数用以比较各种硫黄的分散度。

表 6 中的数据表明,不溶性硫黄 HD OT 20 (配方 3)的分散性显著优于 OT 20(配方 2)。不溶性硫黄 HD OT 20 平均拉伸强度除以标准偏差的比值几乎是 OT 20 的 2 倍,其分散度与 RMS

相当接近。RMS 是作为对比硫黄用的,由于它在胶料中的溶解度大,可以预料其分散性极好。

不溶性硫黄 HD OT 的高分散性还在工厂试生产中得到证实。图 10 示出的是工厂混炼和加工的轮胎下胎侧胶料的断面。对不溶性硫黄 OT 20,HD OT 20 和 70%不溶性硫黄母炼胶进行比较,HD OT 20 优于 OT 20。试验数据还表明,在工厂混炼条件下,不溶性硫黄 HD OT 20 的分散性类似于母炼胶对比样品。

5.2 混入时间

实验室试验还表明,不溶性硫黄 HD OT 20 与现有品种相比更容易混入胶料。表 7 示出了两种不溶性硫黄在不同终炼温度下的混入时间。混炼在实验室开炼机上进行,胶料配方、辊距和混炼程序均按标准条件执行。不溶性硫黄 HD OT 20 在各个温度下的混入时间均比较短。这一性能可使工厂缩短混炼时间,同时保持高水平的分散。

| 表 7 不溶性硫黄混入时间与终炼温度的关系 |        |                |        |
|-----------------------|--------|----------------|--------|
| 不溶性硫黄 OT 20           |        | 不溶性硫黄 HD OT 20 |        |
| 温度/℃                  | 混入时间/s | 温度/℃           | 混入时间/s |
| 85                    | 160    | 88             | 135    |
| 91                    | 160    | 93             | 110    |
| 100                   | 140    | 98             | 115    |
| 104                   | 115    | 104            | 110    |
| 108                   | 105    | 108            | 90     |
| 113                   | 95     | 112            | 90     |

表 8 示出了不溶性硫黄 HD OT 20,RMS 和 OT 20 胶料与镀黄铜钢丝粘合强度[Harp 粘合试验(ASTM 2229)]的数据。

Harp 粘合试验结果表明,3 种胶料之间没有明显差别。加工、硫化和应力/应变性能示于表 9。

5.3 不溶性硫黄 HD OT 20 的流动性

除了提高分散度以外,不溶性硫黄 HD OT 20 还能改善流动性能。这一点对于自动称量是非常重要的。

在固体材料搬运实验室里测定了不溶性硫黄 HD OT 20 和 OT 20 的流动性。每种硫黄均取约 75 kg 置入具有 28°料斗角的 250 L 储仓内。将料斗底部滑动门缓缓打开,直至形成固体材料流,储仓变空。滑动门直至打开95%时,仍未观察到不溶性硫黄HS OT 20流到容器外面。而当滑动门打开61%时,盛不溶性硫黄HD OT 20的储

| 表 8 不同不溶性硫黄胶料与钢丝粘合性能对比         |      |      |      |
|--------------------------------|------|------|------|
| 项 目                            | 配方 1 | 配方 2 | 配方 3 |
| 老化前                            |      |      |      |
| 扯断力/N                          | 579  | 653  | 693  |
| 钢丝附胶率/%                        | 8    | 8    | 9    |
| 空气老化(70℃×14 d)                 |      |      |      |
| 扯断力/N                          | 636  | 640  | 623  |
| 钢丝附胶率/%                        | 7    | 7    | 7    |
| 盐老化(质量分数为 0.05 的氯化钠溶液,90℃×3 d) |      |      |      |
| 扯断力/N                          | 426  | 439  | 499  |
| 钢丝附胶率/%                        | 1    | 1    | 2    |
| 蒸气老化(120℃×5 d)                 |      |      |      |
| 扯断力/N                          | 367  | 383  | 372  |
| 钢丝附胶率/%                        | 4    | 4    | 4    |
| 湿老化(95%相对湿度,90℃×14 d)          |      |      |      |
| 扯断力/N                          | 292  | 364  | 398  |
| 钢丝附胶率/%                        | 7    | 7    | 8    |

注:配方同表 6。

| 表 9 不同不溶性硫黄胶料的加工和硫化性能对比        |       |       |       |
|--------------------------------|-------|-------|-------|
| 项 目                            | 配方 1  | 配方 2  | 配方 3  |
| 门尼焦烧(120℃)                     |       |       |       |
| 最小粘度                           | 75.5  | 74.9  | 78.2  |
| t <sub>5</sub> /min            | 21.1  | 26.1  | 25.6  |
| t <sub>35</sub> /min           | 36.0  | 37.8  | 36.6  |
| 无转子硫化仪(150℃)                   |       |       |       |
| M <sub>L</sub> /(dN·m)         | 3.2   | 3.2   | 3.4   |
| M <sub>H</sub> /(dN·m)         | 18.9  | 18.9  | 18.9  |
| t <sub>2</sub> /min            | 5.1   | 4.8   | 4.9   |
| t <sub>90</sub> /min           | 28.4  | 28.4  | 28.4  |
| 硫化胶物理性能(150℃×t <sub>90</sub> ) |       |       |       |
| 邵尔 A 型硬度/度                     | 62    | 62    | 63    |
| 100%定伸应力/MPa                   | 2.73  | 2.75  | 2.94  |
| 300%定伸应力/MPa                   | 15.17 | 15.32 | 15.85 |
| 拉伸强度/MPa                       | 26.16 | 25.86 | 26.89 |
| 拉断伸长率/%                        | 478   | 471   | 479   |
| 老化(100℃×48 h)后                 |       |       |       |
| 邵尔 A 型硬度/度                     | 70    | 72    | 73    |
| 100%定伸应力/MPa                   | 5.45  | 5.51  | 5.30  |
| 300%定伸应力/MPa                   | 21.01 | 21.31 | 20.83 |
| 拉伸强度/MPa                       | 23.24 | 23.27 | 22.55 |
| 拉断伸长率/%                        | 342   | 337   | 331   |
| 喷硫等级(室温×14 d)                  | 5     | 1     | 1     |

注:配方同表 6,其它同表 2。

料仓就全流空了。这一结果证实不溶性硫黄 HD OT 20 改善了固体流动性。

5.4 热稳定性

前面曾提出,在混炼和加工过程中,特别是暴露于 100℃以上的高温环境下,不溶性硫黄会转化为可溶性斜方晶体硫黄。过度转化将导致在加工

好的未硫化制品表面发生喷硫。不溶性硫黄在较高的环境温度下长时间存放也会导致转化和未硫化胶喷硫。因此,任何不溶性硫黄热稳定性的改善都将提高防喷硫性能。对不溶性硫黄 HD 与 HS OT 20(现有高稳定性品种)60 ℃的热稳定性进行了对比,如图 11 所示。从图 11 可以看出,不溶性硫黄 HD 的热稳定性有所提高。

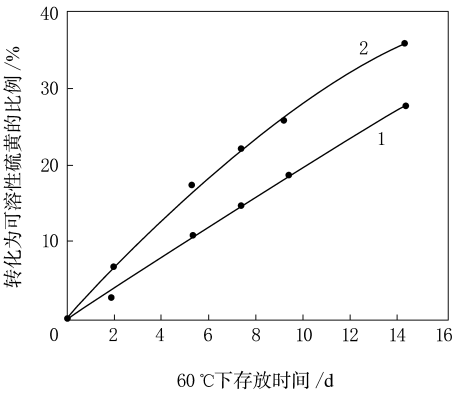


图 11 不溶性硫黄 HD 的热稳定性

1—不溶性硫黄 HD;2—不溶性硫黄 HS OT 20。

各种硫黄的喷硫趋势对比如表 10 所示。不溶性硫黄 HD 由于热稳定性较高,更耐喷硫。

表 10 3 种硫黄的喷硫特性(105 ℃×60 min)

| 时间     | 可溶性硫黄 | 不溶性硫黄    | 不溶性硫黄    |
|--------|-------|----------|----------|
|        | RMS   | HS OT 20 | HD OT 20 |
| 1 d 后  | Ⅱ     | 0        | 0        |
| 4 d 后  | Ⅱ     | 0        | 0        |
| 7 d 后  | Ⅲ     | I        | I        |
| 14 d 后 | Ⅲ     | Ⅱ        | I        |
| 21 d 后 | Ⅲ     | Ⅱ        | I        |

注:0—不喷硫;I—表面某些部位喷硫;Ⅱ—喷硫;Ⅲ—全部表面喷硫。

5.5 其它优点

除了提高分散度和流动性以外,不溶性硫黄 HD OT 20 还能提供以下优点:

- 缩短混炼时间——实验室试验证实,使用不

溶性硫黄 HD OT 20,缩短混炼时间也可以达到与 OT 20 类似的分散度;

- 有利于环境——不溶性硫黄 HD OT 20 特制料包可以减少环境中的粉尘,从而改善健康卫生条件。此外,生成静电荷和硫黄附聚趋势大大降低,从而减轻了密炼机内产生电火花的危险。

- 性价比任选——根据不同要求,可任选不同性价比的不溶性硫黄 HD OT 20,以满足轮胎厂对不溶性硫黄的特殊要求。

6 结语

不溶性硫黄的主要作用是消除胶料硫化前的喷硫现象,但还有一个优点是可以防止相互接触的胶料之间发生硫黄迁移。不溶性硫黄的这一优点是因其具有高相对分子质量,在胶料中只是固体悬浮物,无法迁移。在最后硫化时,使用不溶性硫黄与可溶性硫黄相比,性能上没有明显差别。

在不当储运条件下,不溶性硫黄将慢慢转化成可溶性硫黄。建议在不溶性硫黄的储运和配炼中采取以下预防措施。

- 避免在高于 40 ℃的温度下储存。
- 不得靠近碱性材料储存。
- 尽可能采用最低的混炼温度,在配方中使用碱性材料时尤其要加以注意。
- 如果使用预混硫化剂料包,则应使用高质量的次磺酰胺促进剂。在低温环境储存,以最大限度减轻促进剂降解,因为促进剂降解后会加快不溶性硫黄转化。添加防焦剂,如 PVI,可以稳定预混硫化剂。
- 维持最低不溶性硫黄库存量,预混物应先进先出。

(涂学忠摘译)

译自美国“Rubber & Plastics News”,  
2002-09-23,P14

“环燕”轮胎蝉联“河南省免检产品”8 年

中图分类号:TQ336.1 文献标识码:D

近日,鹤壁环燕轮胎有限责任公司环燕牌轮胎被河南省质量技术监督局评为 2004 年免检产品,这是该产品连续 8 年被评为省免检产品。

该公司通过严格质量管理,贯彻 ISO 9000 质量管理标准,产品质量稳定提高,在国家质监部门每年度的产品抽查中,环燕牌轮胎产品合格率均达到 100%,赢得了全国用户的信赖。

(鹤壁环燕轮胎有限责任公司 郭红波供稿)