

胶料中游离硫含量影响因素研究

李威, 闫福江*

(三角轮胎股份有限公司, 山东威海 264200)

摘要:利用高效液相色谱法对胶料中的游离硫含量进行测定,并研究混炼和压延工艺中胶料中游离硫含量的影响因素。结果表明:混炼胶于室温停放7天内可以保持游离硫含量基本不变;混炼和压延温度升高,游离硫含量均呈增长趋势,且当温度高于100℃后增加明显,存在潜在喷霜的可能;可溶性硫黄与不溶性硫黄均会参与到硫化过程中,构建交联网络结构,硫化后胶料的物理性能差别不大。

关键词:胶料;游离硫;高效液相色谱法;工艺

中图分类号: TQ330.38⁺5; O657.7 **文献标志码:** B **文章编号:** 1006-8171(2016)09-0567-04

为了保持子午线轮胎胶料的高定伸应力、高硬度以及与钢丝的粘合强度,一般采用高硫配合的硫化体系^[1]。而这种硫化体系会因为生胶与配合剂极性相差太大,配合剂在橡胶中的溶解度小,相容性差,胶料体系不稳定,导致喷霜产生。在室温下天然橡胶(NR)中使用普通硫黄容易发生喷霜,可利用大分子硫黄如不溶性硫黄代替普通硫黄来解决这个问题。不溶性硫黄又称聚合硫,是由大量硫原子聚合而成的线型高分子,不溶于二硫化碳或其他溶剂,也不溶于橡胶。不溶性硫黄常温下具有一定的化学稳定性和物理惰性,加工时均匀分布于胶料中,保持胶料组分的均一,使胶料具有良好的自粘性,不易发生早期硫化,有效预防和减少胶料存放时的喷霜现象。但是当温度高于90℃时不溶性硫黄易转化成普通的可溶性硫黄,且温度越高转化速度越快,时间越长转化量越多。混炼胶的后续加工如压延和挤出过程中,胶料中的不溶性硫黄会继续转化成可溶性硫黄,存在潜在喷霜的可能。因此,考察影响胶料经混炼和压延后不溶性硫黄含量变化的关键因素非常必要。

本工作利用高效液相色谱法建立了胶料中可溶性游离硫含量的测试方法,并通过监控胶料中游离硫含量的变化考察影响胶料经混炼和压延后

游离硫含量变化的因素以及不溶性硫黄含量对胶料物理性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,泰国产品;顺丁橡胶(BR),中国石化北京燕山分公司产品;炭黑N375,山东贝斯特化工有限公司产品;工业硫黄,山东崖头新庄化工厂产品;促进剂NS,荣成市化工总厂有限公司产品;芳烃油,东营鑫泉工贸有限公司产品;氧化锌,山东兴亚新材料股份有限公司产品;硬脂酸,山东隆宇制剂厂产品。

1.2 试验配方

NR 45, BR 55, 炭黑N375 48, 氧化锌 3, 硬脂酸 2, 芳烃油 4, 促进剂NS 0.9, 硫黄 6.25。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机,沈阳橡胶机械有限公司产品;MDR2000型硫化仪、MV2000VS型门尼粘度仪、T-2000型电子拉力机,美国阿尔法科技有限公司产品;Roell 5109型回弹仪,德国Zwick公司产品;LC-20AT型液相色谱仪,日本岛津公司产品。

1.4 试样制备

将NR和BR在开炼机上进行薄通,依次加入其他配合剂混炼。硫化条件为150℃×30 min。

将待测胶料用溶剂抽提,所得到的抽提液用聚四氟乙烯膜过滤冷藏。

作者简介:李威(1983—),女,黑龙江穆棱人,三角轮胎股份有限公司工程师,博士,主要从事轮胎原材料理化性能测试研究工作。

*通信联系人

1.5 测试分析

胶料中游离硫含量的定性和定量分析采用高效液相色谱法。测试条件如下:流动相 甲醇/水混合溶液,紫外检测器检测波长 300 nm,等梯度洗脱。配制一系列不同浓度的硫黄溶液,并用聚四氟乙烯膜过滤,用于游离硫定量的标准曲线的绘制。胶料的物理性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 游离硫的定性与定量分析

利用紫外-可见分光光度计对硫黄溶液进行波长扫描,发现游离硫的最大吸收强度集中在300 nm波长处,因此选用300 nm作为检测波长。利用甲醇/水混合溶液作为流动相,等梯度洗脱方式即可在11.1 min附近处得到游离硫的液相色谱峰,如图1所示。

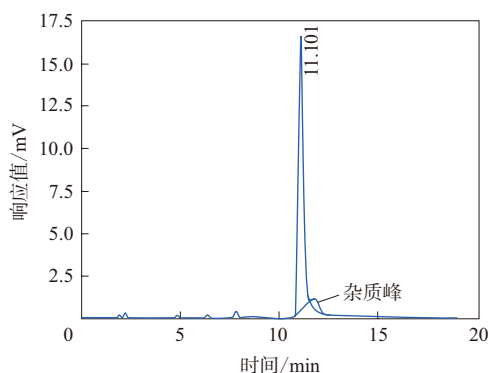


图1 游离硫的液相色谱

游离硫溶液质量浓度与峰面积的标准曲线如图2所示。由图2可知,游离硫溶液的质量浓度(C)与其液相色谱峰面积(A)有良好的线性关系,线性

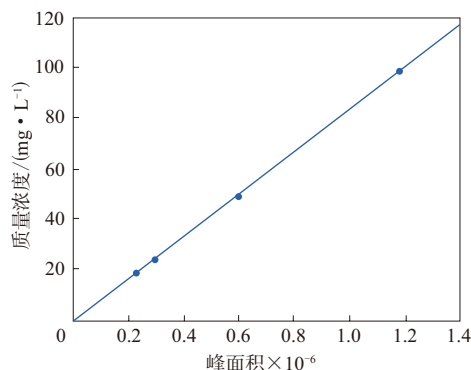


图2 游离硫溶液质量浓度与峰面积的标准曲线

回归标准曲线方程为

$$C = 6.992\,93 \times 10^{-5} A - 2.381\,2 \quad (1)$$

相关因数 R^2 为0.999 9。

待测胶料中游离硫的质量分数(S)按下式计算:

$$S = 10^{-6} C_s V / m \quad (2)$$

式中 C_s ——胶料经溶剂抽提后所得溶液中游离硫的质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;

V ——胶料经溶剂抽提后所得溶液的体积, mL;

m ——待测胶料的质量, mg。

经过计算可知,此混炼胶中游离硫的质量分数为0.037 4,而配方中可溶性游离硫的质量分数为0.038 1。以上结果显示,抽提过程可以将胶料中98%以上的可溶性游离硫溶出,且利用高效液相色谱法可以实现对胶料中游离硫含量的定性和定量测定。

2.2 影响胶料中游离硫含量变化的因素分析

随机选取工厂生产的混炼胶料作为考察体系。此胶料是添加了不溶性硫黄的高硫配合体系,其不溶性硫黄的质量分数约为0.038 1。

2.2.1 停放时间

混炼胶于室温下停放1 h, 2 h, 4 h, 1 d, 2 d, 3 d, 4 d, 5 d, 6 d, 7 d后的可溶性游离硫质量分数分别为0.002 5, 0.002 3, 0.002 5, 0.002 3, 0.002 4, 0.002 5, 0.002 5, 0.002 5, 0.002 5和0.002 5。由此可见,室温下停放时间对混炼胶中不溶性硫黄的转化影响不大,胶料中游离硫质量分数基本维持在0.002 5左右。混炼胶在室温条件下停放7 d过程中,不溶性硫黄转化成可溶性硫黄的量较少,且没有观察到喷硫的现象,可以将短时间停放的混炼胶用于轮胎生产的下一步工艺过程。但将此混炼胶继续停放较长的时间后就可以观察到胶料喷硫的现象,因此胶料超长时间停放时,停放时间成为影响混炼胶中游离硫含量变化的因素之一。

2.2.2 温度

混炼胶经不同温度处理后的游离硫含量如图3所示。由图3可见:处理时间为10 min时,处理温度低于100 $^{\circ}\text{C}$,混炼胶中游离硫质量分数维持在0.002 5左右,无明显的增加趋势;而当处理温度高于100 $^{\circ}\text{C}$ 后,胶料中游离硫质量分数明显增大,110

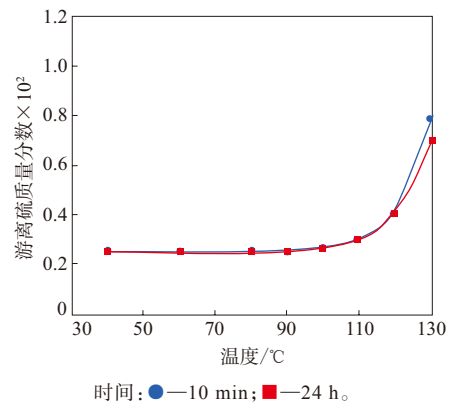


图3 混炼胶中可溶性硫黄质量分数随温度的变化

℃时增大至0.003 0,120 ℃时增大至0.004 0,130 ℃时增大至0.007 9,是未经任何处理(包括温度处理或室温停放)原胶料的3倍多。经不同温度处理后的混炼胶又继续于室温条件下停放24 h,每个温度下的游离硫含量与处理时间为10 min时基本相同。由以上结果可知,温度是影响混炼胶中不可溶性硫黄向可溶性硫黄转变的关键因素,混炼工艺过程中温度的控制非常重要。

2.2.3 压延温度

混炼胶经后续压延工艺处理后的游离硫含量测定结果如图4所示。混炼胶中游离硫质量分数为0.002 5,而混炼胶经过压延处理后,其游离硫质量分数增大至0.004 4。这说明在后续95 ℃压延处理过程中,混炼胶中不溶性硫黄进一步转化成可溶性硫黄。

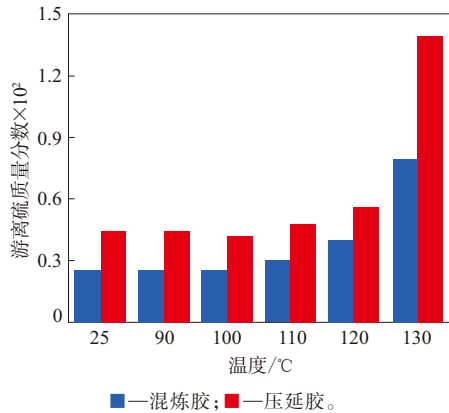


图4 混炼胶及其压延胶经不同温度处理后游离硫质量分数的变化

同时,胶料经过90~130 ℃压延处理后,其游离硫含量随着温度的升高而增大,这与混炼胶的

研究结果一致。当压延温度升至130 ℃时,游离硫质量分数增大至0.013 9,约为配方中不溶性硫黄总量的1/3,虽然此时没有观察到压延胶料的表面喷硫现象,但是胶料存在非常大的潜在喷霜的可能。

2.3 胶料物理性能

经不同温度处理后的胶料物理性能测试结果见表1。由表 1 可见:胶料的硬度、拉伸强度、回弹值和交联密度等相差不大;拉伸强度和拉断伸长率随温度的升高呈降低趋势,定伸应力和门尼粘度则呈现相反的趋势。以上结果说明温度的升高虽然可以使胶料中一部分不溶性硫黄转化成可溶性硫黄,但其在硫化过程中均参与生胶的交联过程,因此硫化后胶料的物理性能差别不大。同时胶料经过一定时间的加热处理后,会发生一定程度的预硫化,使得其在硫化过程中缩短了硫化所需的时间,从而表现出焦烧时间缩短。

表1 经不同温度处理后的胶料物理性能

项 目	处理温度 ¹⁾ /℃					
	室温	90	100	110	120	130
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	73	76	77	77	77	77
门尼焦烧时间/min	14.08	13.02	12.72	12.50	12.37	12.08
硫化仪数据						
M_L /(dN·m)	2.83	2.85	2.87	2.76	2.87	2.92
M_H /(dN·m)	27.47	27.66	27.62	27.74	27.94	28.16
t_{s1} /min	2.58	2.55	2.67	2.62	2.68	2.69
t_{s2} /min	4.08	4.08	4.19	4.12	4.14	4.09
t_{10} /min	4.55	4.56	4.66	4.60	4.64	4.59
t_{50} /min	8.93	8.94	9.09	8.97	9.00	8.92
t_{90} /min	18.75	18.60	19.15	18.75	18.77	18.52
硫化胶物理性能 ²⁾						
密度/(Mg·m ⁻³)	1.17	1.17	1.17	1.17	1.17	1.17
邵尔A型硬度/度	75	74	74	75	74	75
100%定伸应力/ MPa	5.2	5.5	5.4	5.5	5.9	6.1
300%定伸应力/ MPa	19.9	20.0	19.6	20.1	20.7	21.1
拉伸强度/MPa	23.6	23.6	23.4	23.7	23.5	22.7
拉断伸长率/%	357	355	356	349	342	316
拉断永久变形/%	24	24	20	24	24	20
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	46	46	52	47	54	44
回弹值/%						
室温	52	51	53	53	52	53
100 ℃	68	68	69	69	67	68

注:1) 处理时间为10 min;2) 硫化条件为150 ℃×30 min。

3 结论

(1) 利用高效液相色谱法可以实现对胶料中游离硫含量的定性与定量监控。

(2) 混炼胶于室温停放7天内可以保持游离硫含量基本不变,在此期间内混炼胶料的存放和使用均是安全的。

(3) 混炼胶所处的环境温度升高,游离硫含量会呈现出一定的增长趋势,且当温度高于100℃后增加明显。

(4) 与混炼胶料相比,压延胶料中游离硫含量

进一步增大,存在潜在喷霜的可能。

(5) 混炼胶中游离硫含量会随温度的升高而增大,但是这部分转化生成的可溶性硫黄与胶料中剩余的不溶性硫黄均会参与到硫化过程中,构建交联网络结构,因此硫化后胶料的物理性能差别不大。

参考文献:

- [1] 刘磊,黄承亚. 橡胶半成品和成品喷霜的成因及解决方法[J]. 合成材料老化与应用,2005,34(1):33-36.

收稿日期:2016-04-08

芳纶高性能子午线轮胎攻关告捷

中图分类号:TQ336.1;U463.341⁺6 文献标志码:D

2016年7月12日从山东玲珑轮胎股份有限公司传出消息,该公司承担的“十二五”国家科技支撑计划——化工行业绿色生产工艺集成应用示范项目中的芳纶高性能子午线轮胎研究开发与应用课题,通过了由中国石油和化学工业联合会组织的验收。验收委员会认为,芳纶高性能子午线轮胎可有效降低滚动阻力和燃油消耗,使汽车行驶起来更轻捷、更安全、更节能,具有显著的创新性和推广应用价值。

中国橡胶工业协会研究员许春华指出,全球轮胎工业的发展显示出了集安全、绿色、环保、智能化于一体的新趋势,低滚动阻力、低燃油消耗是绿色轮胎最显著的特点。芳纶高强度、高模量的特点可有效提高橡胶制品的强度,取代钢丝等金属材料,使轮胎更轻、更坚韧、更节能。芳纶材料的应用,可以使高性能轿车子午线轮胎平均质量减轻10%,滚动阻力下降12%。

对位芳纶有“合成钢丝”美称,芳纶帘线兼备了材料的刚性和韧性,因而具有很好的抗刺扎和抗切割性能。而芳纶的化学结构又决定了其具有较高的断裂强度、高模量、低伸长和优异的耐高温性能。与全钢子午线轮胎相比,芳纶子午线轮胎的质量有明显减小,轮胎的高速性能有大幅度的提高,滚动阻力有明显的下降。

由山东玲珑轮胎股份有限公司承担的芳纶高性能子午线轮胎研究开发与应用课题,先后开展了芳纶与橡胶轮胎粘合技术、芳纶材料裁断技术

工艺、芳纶帘布性能及材料分布、轮胎试验等研究开发工作,形成了适用于芳纶轮胎的结构设计技术,将芳纶应用于子午线轮胎。该公司用规格为1670dtex/1/2的芳纶帘线在26.5-25 36PR工程机械轮胎缓冲层中试制,试制轮胎完全符合轮胎生产标准,试验情况良好。根据欧盟标签法规检验,芳纶高性能子午线轮胎滚动阻力系数达到B级,抗湿滑性能达到B级,噪声达到2级。目前该课题已申报国内外专利10项。

山东玲珑轮胎股份有限公司董事长兼总经理王锋表示,该公司今后将继续坚持以企业为主体的创新驱动战略,引进国际领先的试验检测和生产设备,提高研发能力,加快企业的转型升级。

(摘自《中国化工报》,2016-07-13)

一种工业叉车轮胎专用胎冠胶料

中图分类号:TQ336.1;U463.341⁺.59 文献标志码:D

由四川轮胎橡胶(集团)股份有限公司申请的专利(公开号 CN 105713260A,公开日期 2016-06-29)“一种工业叉车轮胎专用胎冠胶料”,涉及一种工业叉车轮胎专用的胎面胶料,其配方组分包括:天然橡胶、丁苯橡胶SBR1500、高性能再生胶SRR-16、炭黑N234、活性氧化锌、硬脂酸、防老剂4010NA/4020/TMQ、莱茵蜡111、石蜡、芳烃油、加工助剂、防焦剂CTP、促进剂NS/DM/TMTD和不溶性硫黄IS-6005。使用该胶料可明显提高工业叉车轮胎的耐磨、耐老化和操纵性能,从而提高轮胎使用寿命。

(本刊编辑部 李静萍)