

钢丝胶帘布喷霜问题的探讨

张洪学 王建华

(辽宁轮胎厂 122009)

为了控制钢丝胶帘布喷霜,一般在配方中采用不溶性硫黄替代普通硫黄。这样虽然从物性、工艺等方面得以改善,但如果使用不当或工艺条件控制不好,也会发生喷霜。本文就我厂钢丝胶帘布喷霜情况,从不溶性硫黄的特性上进行探讨。

1 试验

1.1 不溶性硫黄及其分析

使用上海京海化工厂生产的 IS-7020 充油不溶性硫黄。其各项指标为:元素硫含量 79%,不溶性硫黄含量 70%,油含量 19%—21%。

用恒温箱(0—200℃)取 4 个不同温度下的 4 个时间段,做不溶性硫黄的转化分析,每点取 30g 不溶性硫黄,各分两份以备分析和制胶使用。可溶性硫黄含量的分析采用 Dunlop 分析方法测出可溶性硫黄占样品总重量的百分比。

1.2 试验方法及所用仪器设备

取车间生产用母炼胶(未加硫黄和促进剂)在实验室 6 英寸开炼机上加入促进剂和上述在不同温度和时间下制备的不溶性硫黄(不溶性硫黄用量为 5.63 份),开炼机前后辊筒温度为(50±5)℃,混炼时间 5min。制成的混炼胶进行喷霜与物性试验。喷霜试验用 100mm×100mm×1mm 试片,以 PVC(透光率≤10,铜含量≤20ppm,锰含量≤10ppm)薄膜覆盖试片的一面,另一面暴露于空气中。把试片放置于帘布贮存现场,观察自然喷霜现象。现场环境:温度 19—26℃,相对湿度 19%—46%,无阳光直射。

强伸性能采用德国 T10 电子拉力试验机,拉伸速度为 500mm·min⁻¹,按 GB528 方法进行。其它项目均按常规进行,钢丝抽出采用 H 抽出法,硬度采用 IRHD。

2 结果与讨论

2.1 不溶性硫黄的转化与时间和温度的关系

Dunlop 可溶性硫黄含量分析结果见表 1。

表 1 不同温度和加热时间下不溶性硫黄中的可溶性硫黄含量 %

温度,℃	时间,min			
	5	10	15	20
100	9.66	9.72	10.50	13.21
105	9.48	9.99	11.48	16.34
110	9.34	9.84	12.50	16.55
115	9.44	11.71	18.02	27.84

从表 1 可以清楚地看出,不溶性硫黄转化成可溶性硫黄的量随温度升高和时间延长呈上升趋势;同温度下,转化量随时间延长而增加;同时间下随温度升高转化量增加,短时间内转化不明显,在 100—110℃下,从 15min 开始转化加剧,而在 115℃下从 10min 开始,转化就比较明显了。

2.2 喷霜试验

可溶性硫黄含量对喷霜的影响程度见表 2。

从表 2 可以看出,在所有试验温度下,5min 内均未发生喷霜;在 100℃,20min 下 3d 发生喷霜;而在 105—110℃,15,20min 下 7d 开始喷霜;在 115℃,10min 下 3d 喷霜,而

表 2 可溶性硫黄含量对喷霜的影响

试样编号	试验天数,d			
	3	7	14	21
A ₁	×	×	×	×
A ₂	×	×	×	×
A ₃	×	×	×	×
A ₄	√	△	△	△
B ₁	×	×	×	×
B ₂	×	×	×	×
B ₃	×	√	△	△
B ₄	×	√	△	△
C ₁	×	×	×	×
C ₂	×	×	×	×
C ₃	—	√	△	△
C ₄	√	△	△	△
D ₁	×	×	×	×
D ₂	√	△	△	△
D ₃	√	△	△	△
D ₄	√	△	△	△

注: A₁—A₄, B₁—B₄, C₁—C₄, D₁—D₄ 分别为在 100, 105, 110, 115℃, 5, 10, 15, 20min 下不溶性硫黄转化后所制成的混炼胶试样; ×—未喷霜, ——可见喷霜迹象, √—较微喷霜, △—严重喷霜。

在 15, 20min 下 2d 即开始喷霜。一旦出现喷霜迹象, 发展速度就相当快, 3—7d 内即相当严重, 表面失去粘性。从不同温度和时间下的可溶性硫黄含量的分析数据来看, 可溶性硫黄含量低于 10.50% 不出现喷霜, 而在 11.48% 以上时即出现喷霜。

导致喷霜的原因, 主要是溶解度和相容性问题。我厂采用钴盐增粘体系及高硫低促的硫化体系, 不溶性硫黄用量达 5.63 份, 用量较大。大量的事实和研究证明, 硫黄粉在橡胶中如果达到 1 份左右 (20—30℃) 就达到饱和状态。因此, 控制不溶性硫黄中可溶性硫黄的含量是克服喷霜的关键所在, 而不溶性硫黄的转化与时间和温度有关。因此, 在生产过程中必须严格控制混炼时间和温度。在夏季发生喷霜的几率要比冬季大, 分析认为, 夏季炎热, 空气湿度大, 工艺温度控制困难, 混炼胶冷却不好, 延长了受热历程, 导致更多的不

溶性硫黄转化为可溶性硫黄, 高湿度也为喷霜提供了有利条件; 另一方面, 从分子运动论角度看, 高温加大了硫黄分子的运动能量, 也容易使硫黄迁移到橡胶表面。另外, 从实验情况看, 用 PVC 薄膜覆盖的一面均未发生喷霜, 说明 PVC 薄膜对减少喷霜是有利的, 并且对保护帘布表面清洁和粘着性都有很大作用。

2.3 可溶性硫黄含量对胶料物性的影响

可溶性硫黄含量对胶料物性的影响情况见表 3。

表 3 可溶性硫黄含量对胶料物性的影响

物 性	可溶性硫黄含量, %			
	9.48	9.99	11.48	16.34
拉伸强度, MPa	23.3	23	23.5	23
扯断伸长率, %	383	383	383	385
300%定伸应力, MPa	19.97	19.92	19.98	19.94
扯断永久变形, %	25.6	24.3	25.1	24.7
伸张疲劳 (200% 应变), 万次	34800	33232	27455	26127
(没断)				
H 抽出力, N	734	738	730	736
硬度, IRHD	75	75	75	75

注: 硫化条件为 145℃×45min, 钢丝结构 1×12×0.20+1×0.15。

从表 3 中的胶料物性看, 抗疲劳性能随可溶性硫黄含量增加而显著下降, 其它性能无明显差别。

2.4 实际应用

钢丝帘布挂胶用 F270 密炼机 (40/20r·min⁻¹) 进行三段混炼, 密炼机低速加硫。根据研究及试验结果, 把混炼胶加硫温度控制在 105℃以下, 密炼机冷却水温控制在 (20±3)℃, 并定期对密炼机冷却系统进行除垢处理, 保持良好的冷却效果, 改造胶片冷却系统, 使空气流动形成对流, 降低环境温度, 保持冷却后的胶片在 40℃以下。在密炼工序虽然经历过高温, 但时间很短, 而压延工序尽管开炼机温度并不那样高, 但加温再混炼时间

长得多,使混炼胶的受热历程延长,增加了可溶性硫黄的含量,同样也能发生喷霜。因此,压延工序也不能忽视,要尽量缩短操作时间,而且,开炼机容量要适量,一般把精炼和供胶机台的胶温控制在 85°C 以下,辊距 $7\text{--}8\text{mm}$ 左右,有利于散热,对抑制喷霜起到积极作用,并控制压延机四辊温度在 $75\text{--}80^{\circ}\text{C}$ 范围内。

随机抽取改进后 4 个月份(2,7,10 和 12)生产的胶帘布进行喷霜检验,在 30d 内均未发生喷霜,只有 7 月份生产的胶帘布 188d 后被手摸过的地方出现喷霜,继而面积扩大。

3 结论

(1)不溶性硫黄的转化与时间和温度成正比。

(2)密炼机加硫温度控制在 105°C 以下,并定期对密炼机冷却系统进行除垢处理,保持良好的冷却效果。

(3)开炼机胶温控制在 85°C 以下,压延机辊温在 $75\text{--}80^{\circ}\text{C}$ 范围内,与开炼机胶温匹配,既可满足压延工艺要求又能有效地抑制喷霜。

(4)胶片覆盖 PVC 薄膜能有效地减少喷霜。

收稿日期 1995-03-15

统计资料

世界最大的 50 家轮胎公司

按 1994 年轮胎销售额排名

位次	公司/总部	轮胎销售额,百万美元	占公司销售额比例, %	位次	公司/总部	轮胎销售额,百万美元	占公司销售额比例, %
1	米其林+/法国	10881*	90.0	30	诺基亚/芬兰	167	90.0
2	普利司通+/日本	10272*	66.0*	31	马达多尔/斯洛伐克共和国	166	89.0
3	固特异+/美国	9428	76.7	32	宇成/韩国	165	100.0
4	大陆+/德国	3902*	64.0		荣成市橡胶厂/中国	163	不详
5	住友+/日本	34263*	72.0	33	井上/日本	不详	不详
6	皮列里+/意大利	27.7	90.0	34	Tycon/韩国	不详	不详
7	横滨/日本	2651*	72.0		青岛二厂/中国	151	不详
8	东洋/日本	1410	57.7	35	斯托米尔-奥尔什丁/波兰	147	91.0
9	库珀/美国	1193	85.0		山东轮胎厂/中国	145	不详
10	韩国公司/韩国	997	95.0	36	Sava Semperit/斯洛文尼亚	144	99.0
11	锦湖/韩国	847	80.0	37	TC 登比查/波兰	141	99.0
12	大津/日本	784	96.0		桦林橡胶厂/中国	141	不详
13	南太平洋/澳大利亚	698*	90.0*	38	费茨/阿根廷	137	96.0
14	上海轮胎橡胶公司/中国	314	99.0	39	特雷勒堡/瑞典	137	27.0
15	CIL/墨西哥	285	100.0	40	通用轮胎/南非	129	80.0
16	正新/中国台湾	278	95.0		东风轮胎厂/中国	125	不详
17	MRF/印度	276	75.0	41	阿旺/英国	124	30.0
18	阿波罗/印度	239	100.0	42	建大/中国台湾	117	94.0
19	莫迪/印度	231	100.0	43	DMTB/马来西亚	114	92.0
20	费尔斯通南非公司/南非	不详	不详	44	Birla/印度	113	100.0
21	Ceat/印度	不详	不详	44	南港/中国台湾	113	100.0
22	中策轮胎/中国	210	99.0	46	阿莱恩斯/以色列	108	100.0
23	加查通加尔/印度尼西亚	204	99.0	47	维克兰特/印度	106	100.0
24	暹罗轮胎/泰国	192	96.0	48	Titan/美国	100	25.0
25	登录普印度公司/印度	179*	75.0*	49	Carlisle/美国	100*	14.0
26	布里萨/土耳其	178	10.00	50	Fidelity/美国	96	100.0
27	J. K. 工业公司/印度	不详	不详		小计	54560	
28	费雷德斯坦/荷兰	173	70.0		其它轮胎厂	2800	
29	BTR-登录普/英国	171	1.0		合计	57360	

注: * — 估计数; + — 不包括零售价。

王登祥译自美国“Rubber & Plastics News”, 1995, 8, 14, P22