

不溶性硫黄在轮胎胶料配合中的应用

Ingham F A A 等著 谭向东摘译 涂学忠校

橡胶配方中所用的普通硫黄是稳定的斜方晶体,在加工和硫化温度下的橡胶烃中具有中等溶解度。硫黄的溶解度水平随着混炼及加工温度的升高而提高。图 1 所示为硫黄在几种不同聚合物中的溶解度与温度的关系。然而,随着胶料在存放过程中的冷却,硫黄的溶解度水平会过剩,这样它就会迅速扩散到未硫化胶表面并结晶形成表面喷霜。此类喷霜会影响未硫化胶性能和硫化胶使用性能,如成型粘性和硫化后帘布层间粘合强度。

不溶性硫黄是一种高相对分子质量的聚合硫,顾名思义,它在橡胶中不溶解。不溶性硫黄主要用于替代普通硫黄防止硫黄从未硫化胶中喷出。

工业化生产的不溶性硫黄在外界温度下是稳定的,从生产之日起一年内基本上没有活性损失。但是将不溶性硫黄长时间置于高

温($>40\text{ }^{\circ}\text{C}$)下,它会转化成比较稳定的可溶性斜方硫。此外,不溶性硫黄与诸如胺类等碱性材料接触,也会转化为可溶性硫黄。

目前,FL EXSYS(惠利实)公司是世界不溶性硫黄的主要供应商,其生产厂分布在巴西、法国、德国、日本和美国,可生产 10 种不同类型的不溶性硫黄,这些产品及其特性列于表 1 中。

表 1 惠利实公司橡胶工业用不溶性硫黄产品和特性

商品牌号	特 性
Crystex HS OT 10	10 %油处理的高稳定性不溶性硫黄
Crystex HS OT 20	20 %油处理的高稳定性不溶性硫黄
Crystex HS OT 33	33 %油处理的高稳定性不溶性硫黄
Crystex HS OT 33 AS	25 %油处理不溶性硫黄和 8 %白炭黑的混合物
Crystex OT 10	10 %油处理的不溶性硫黄
Crystex OT 20	20 %油处理的不溶性硫黄
Crystex OT 25	25 %油处理的不溶性硫黄
Crystex OT 33	33 %油处理的不溶性硫黄
Crystex OT 55 AS	35 %油处理不溶性硫黄和 15 %白炭黑的混合物
Crystex 60 OT 10	10 %油处理不溶性硫黄和斜方硫的混合物

注:Crystex HS OT 10, Crystex HS OT 20 和 Crystex HS OT 33 是不饱和聚合物的硫化剂。在橡胶加工温度下具有高热稳定性和最佳的耐转化为斜方硫的性能。它们可延迟贮存焦烧,防止硫黄迁移,保护表面成型粘性。Crystex OT 10, Crystex OT 20 和 Crystex OT 33 是不饱和聚合物无喷霜硫化剂。它们在橡胶中不溶解,延迟贮存焦烧,防止硫黄迁移,保护表面成型粘性。Crystex 60 OT 10 是不饱和聚合物的硫化剂。由于它在聚合物中的溶解度有限,所以能延迟贮存焦烧,防止硫黄迁移,保护表面成型粘性。

1 不溶性硫黄的稳定性

1.1 不溶性硫黄的贮存稳定性

不溶性硫黄 Crystex 要贮存在仓库温度最低(低于 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$)的地方,并且要和次磺酰胺

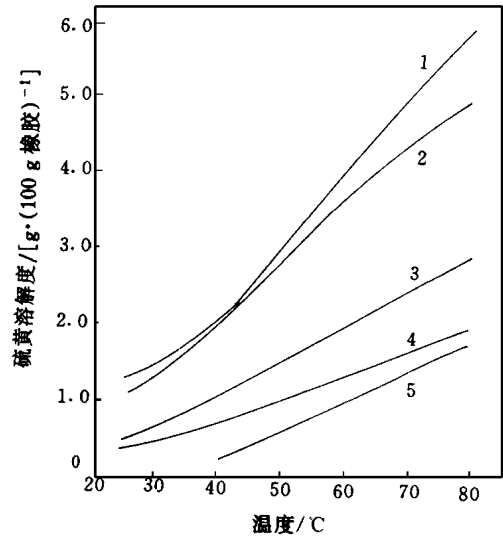


图 1 不溶性硫黄的稳定性

1—SBR;2—NR;3—NBR(低丙烯腈质量分数);4—NBR(中丙烯腈质量分数);5—IIR 或聚异丁烯橡胶

类促进剂等产品隔离。

温度超过 100 ℃ 时,不溶性硫黄迅速转化成可溶形式。贮存温度为 30 ℃ 时转化率很低,每月为 1 %,甚至更低。高温对不溶性硫黄稳定性的影响如表 2 所示。

表 2 不溶性硫黄的稳定性

贮存时间(50 ℃)/d	初始不溶性硫黄保持率/%
0	100
3	97
7	90

Crystex “HS”品级不溶性硫黄热稳定性较高,因此在加工及贮存温度下具有最佳的耐转化成斜方硫的性能。

不溶性硫黄与胺类等碱性材料接触比在环境条件下贮存对转化性的影响更明显。转化程度与材料碱性、接触程度及温度有关。例如,与在贮存过程中释放出胺的次磺酰胺类促进剂 CZ、NS 和 MBS[2-(吗啡啉硫代)苯并噻唑]接触,不溶性硫黄会迅速转化为可溶性硫黄。如果不溶性硫黄贮存在其它碱性或胺类衍生物(如六亚甲基四胺)和氨等附近也会发生转化现象。

因此,建议不溶性硫黄在运输时不要和次磺酰胺类促进剂以及其它碱性材料放在同一集装箱内。

为证实碱性材料的影响,做了下述试验:

将 50 g 的次磺酰胺类促进剂 NS 和不溶性硫黄分别装入不同的聚乙烯袋中,然后将袋密封并放入有出气孔的金属容器里,在 40 ℃ 的老化箱中老化 48 h 后,不溶性硫黄质量分数降到仅剩 4 %。

1.2 不溶性硫黄在硫化剂预混物中的稳定性

轮胎工业已采取使用硫化剂预混物的方法来尽量简化操作和减小称量误差。这些预混物可以含有 5 种配合剂,如硫黄、促进剂、氧化锌、硬脂酸和防老剂。采用此种方法所担心的,是在含有其它配合剂,特别是次磺酰

胺类促进剂的情况下不溶性硫黄的稳定性。

既然有碱性材料存在时不溶性硫黄不稳定,那么估计含有碱性材料的硫化剂预混物也会有类似的结果。下面制备了 6 种硫化剂预混物来说明这一点。

(1) 不溶性硫黄和商品级次磺酰胺类促进剂 NS;

(2) 不溶性硫黄和已分解的次磺酰胺类促进剂 NS;

(3) 不溶性硫黄/促进剂 NS/防焦剂 PVI;

(4) 不溶性硫黄/促进剂 NS/水杨酸;

(5) 不溶性硫黄和六亚甲基四胺;

(6) 不溶性硫黄和促进剂 M。

本次研究中所用的次磺酰胺类促进剂是促进剂 NS。通过向商品级 NS 试样中加入 5 % 的水并在 70 ℃ 下老化 50 h 制备分解的 NS 试样(质量分数 77 %)。

6 种预混物和不溶性硫黄试样在 50 ℃ 下进行老化,结果如图 2 所示。

单一的不溶性硫黄 7 d 后损失 10 % (转化为可溶性硫黄);和促进剂 NS(质量分数 96.5 %) 的混合物 7 d 后损失 30 %;和分解的促进剂 NS(质量分数 77 %) 或六亚甲基四胺的混合物,仅 3 d 就损失了 90 %;加入防焦剂可有效稳定不溶性硫黄/促进剂 NS/防焦剂 PVI 混合物。

将不溶性硫黄、促进剂 NS 和水杨酸制成预混物测定酸能否中和和自由胺,从而稳定预混物。但结果表明水杨酸不能有效防止不溶性硫黄的降解。

鉴于已提出巯基苯并噻唑对不溶性硫黄的稳定性不利,因而将不溶性硫黄和不会产生胺的促进剂 M 制成预混物。结果表明促进剂 M 对不溶性硫黄没有不良影响。

总之,如果将硫化剂和不溶性硫化进行预混合应小心谨慎,预混物贮存时间不能过长,最好是随用随制。

其它碱性材料或带胺的材料对不溶性硫

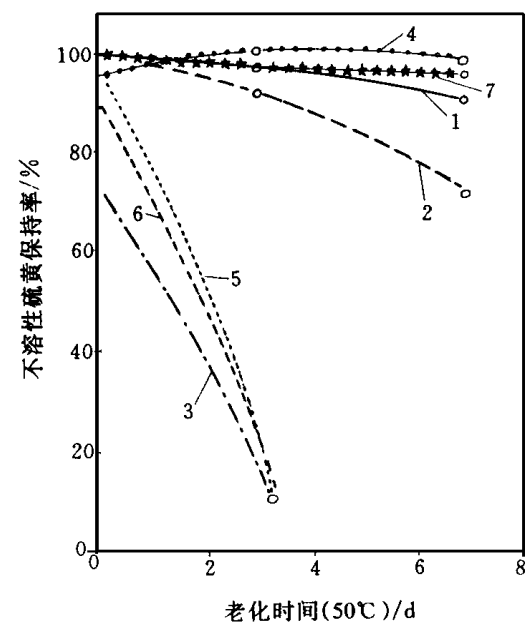


图 2 不溶性硫黄/促进剂预混物的稳定性
—不溶性硫黄;2—不溶性硫黄/促进剂 NS(纯度 96.5%)
并用比为 2/1;3—不溶性硫黄/促进剂 NS(纯度 77%)并
用比为 1/2;4—不溶性硫黄/促进剂 NS(纯度 96.5%)/
防焦剂 PVI 并用比为 5/2.5/1;5—不溶性硫黄/促
进剂 NS(纯度 77%)/水杨酸并用比为 25/12.5/1;
6—不溶性硫黄/六亚甲基四胺并用比为 2/1;
7—不溶性硫黄/促进剂 M 并用比为 2/1

黄的稳定性会有副作用,这些材料包括胺类抗降解剂。因此,当这些材料和不溶性硫黄在一起加工时应特别小心。

1.3 不溶性硫黄在胶料中的稳定性

带胺的配合剂对不溶性硫黄的不利影响已得到证实。一个明显的问题是:这些材料混入到胶料中后与不溶性硫黄的反应速度究竟有多快?为弄清这一问题,对如下配方的 NR 胶料作了鉴定试验。试验配方: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。

将不溶性硫黄和普通硫黄分别与各种次磺酰胺类促进剂并用,并进行比较。所有胶料均在实验室密炼机中采用两段法混炼。为防止不溶性硫黄热转化,第二段排胶温度低于 90 。所有未硫化胶料均压制成 0.6 cm

厚的胶片并在室温下停放 30 d。含不溶性硫黄的胶料还在 50 热老化箱中老化 7 d。根据观察到的喷霜程度来估计不溶性硫黄的转化程度。

含普通硫黄的胶料混炼后 24 h 内就会发生严重的喷霜,在室温下随着时间的延长喷霜加剧。相比之下,含不溶性硫黄的胶料在室温下数星期后或 50 下一个星期后根本不发生喷霜。试验结果如表 3 所示。

表 3 胶料中的不溶性硫黄								
项 目	配方编号							
	1	2	3	4	5	6	7	8
硫黄/份	4	4	4	4	0	0	0	0
不溶性硫黄/份	0	0	0	0	4	4	4	4
促进剂 CZ/份	0	0.7	0	0	0	0.7	0	0
促进剂 NS/份	0	0	0.7	0	0	0	0.7	0
促进剂 MBS/份	0	0	0	0.7	0	0	0	0.7
喷霜指数*								
30 d(密炼)	5	5	5	5	1	1	1	1
7 d(45~50)	—	—	—	—	1	1	1	1

注: *1—不喷霜;5—严重喷霜。

将硫黄用量增至 6 份或用噻唑类促进剂替代次磺酰胺类促进剂,结果不会改变。在含有不溶性硫黄和促进剂 NS 的胶料中加入 2 份六亚甲基四胺或六羟甲基三聚氰胺,在室温下 20 d 后或 50 下 3 d 后会产生轻微喷霜(2 级)。

显而易见,胶料是一种防止不溶性硫黄和带胺类配合剂充分接触的有效隔离剂。因此,在混炼充分的胶料中不溶性硫黄无转化之虞。

2 不溶性硫黄的混炼与加工

在不溶性硫黄的混炼以及随后的胶料加工过程中,应保持尽可能低的温度,以避免不溶性硫黄发生转化。混炼装置应能保证充分冷却。合理控制混炼温度可以使不溶性硫黄保持最高的聚合硫质量分数,从而有效防止喷霜。

虽然在混炼过程中不溶性硫黄转化为可

溶性硫黄的速度主要与时间和温度有关,但是胶料中的促进剂在一定程度上会影响转化速度。表 4 列出了不溶性硫黄和各种促进剂混炼时所观察到的最高加工温度。

表 4 促进剂的影响

促进剂	最高温度/
TMTD	94
CZ, DPG	99
NS, MBTS	108
TBSI(N-叔丁基-2-苯并 噻唑次磺酰胺)	110
DCBS, TMTM	110

3 不溶性硫黄的分散

不溶性硫黄是一种细粉末,在胶料中分散时存在一定困难。在混炼过程中一部分不溶性硫黄熔融生成难以分散的小硬团。混炼室壁温度应相对稍低一些,最好在 60 以下,以免发生熔融。

降低操作温度和迅速投入不溶性硫黄是获得良好分散的关键。有时可以将不溶性硫黄和其它可起加工助剂作用的固体配合剂进行预混合,从而使分散性得到改善。

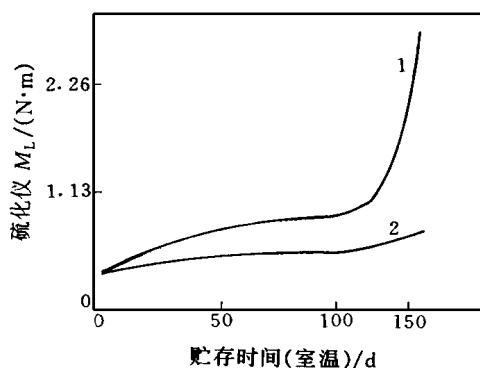
把不溶性硫黄洒在胶片之间再投到密炼机中也能改善分散性。

惠利实公司已研制出 Crystex “AS” 品级的不溶性硫黄,即 Crystex HS OT 33 AS 和 Crystex OT 50 AS,在所要求的分散性难以达到时,使用它们来改善不溶性硫黄在胶料中的分散性。

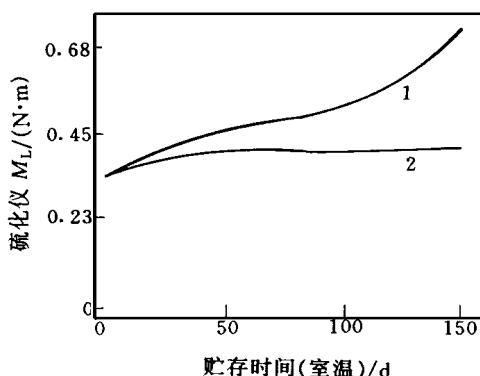
4 不溶性硫黄贮存稳定性的改善

混炼后的胶料在硫化前通常要停放一段时间,在停放过程中会发生早期硫化,即所谓的贮存焦烧。焦烧导致胶料粘度增高,流动性下降。此外,焦烧的胶料会失去成型粘性,从而影响轮胎的加工工艺。

如图 3 所示,含有不溶性硫黄的胶料在环境温度下贮存时,具有延迟焦烧的优点。



(a) 贮存焦烧—IR



(b) 贮存焦烧—SBR1500

图 3 不溶性硫黄的贮存稳定性

1—普通硫黄;2—不溶性硫黄 Crystex

图示数据表明含有不溶性硫黄的胶料粘度基本未增高,而含有普通硫黄的胶料停放中粘度明显增高。

5 不溶性硫黄的加工安全性

制成细粉末状的不溶性硫黄有可能引起粉尘爆炸。不溶性硫黄最好在惰性气体环境中操作,但是,如果不可能在惰性气体环境中操作,就必须十分小心,避免尘雾的形成。

商品级不溶性硫黄如 Crystex “OT”,是经过油处理的,因而降低了粉尘爆炸的危险性。图 4 说明油的存在大大降低了粉尘生成的可能。此外,油处理可以减少在硫黄粒子表面所产生的静电。这种静电足以引爆粉尘。油处理的材料驱散静电的时间比未处理的材料快 1 000 倍。

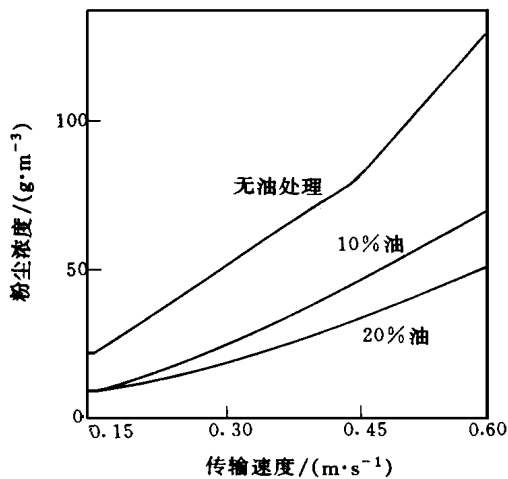


图 4 粉尘产生

确保不溶性硫黄安全操作的几点建议如下：

和不溶性硫黄接触的设备要能导电并接地；

暴露于粉尘中的设备应适用于易燃粉尘环境；

向密闭设备操作环境充入惰性气体,使氧质量分数降至 7 % 以下；

在使用不溶性硫黄的操作环境中不允许吸烟或见明火；

尽量缩小滑槽和投料口垂直投料距离，

这样可以减少粉尘的产生,减小静电产生的可能性；

注意车间保洁清理,以降低粉尘积聚。

6 结语

不溶性硫黄的主要用途是避免胶料硫化前表面喷霜。

不溶性硫黄如果贮存、操作或混炼不当,会缓慢转化为可溶性硫黄。为此,建议采取以下几点预防措施：

- (1) 避免贮存温度高于 40 。
- (2) 不要贮存在碱性材料附近。
- (3) 尽可能降低混炼温度,特别是在配方中含有碱性材料时更要注意。
- (4) 如果采用袋装预混硫化剂,要使用优质次磺酰胺类促进剂,并贮存在温度较低的地方,以尽可能减少促进剂降解,因为促进剂降解后会加快不溶性硫黄的转化。加入防焦剂如 PVI,可以稳定这些硫化剂并用物。应尽量减少不溶性硫黄和预混物的库存量,并执行先进先出的使用原则。
- (5) 不溶性硫黄有引起粉尘爆炸的可能性,因此必须阅读制造商所推荐的安全操作方法。

译自“ Tyre Tech. Asia 96 ”,No. 20

日本轮胎行业的一些统计数字

年	直接生产人员数/ 人	产量(按耗胶量计)/ 万 t	生产能力利用率/ %	子午线轮胎占轮胎产量比例/ %
1980	16 650	78. 4	91. 8	43. 7
1985	14 620	87. 4	85. 1	62. 6
1990	14 205	103. 1	94. 2	80. 4
1991	14 865	101. 9	91. 9	82. 3
1992	14 670	101. 05	91. 1	86
1993	14 840	92. 2	83. 1	87. 3
1994	14 220	93. 2	84	88. 1
1995	14 065	103. 7	91. 9	89. 1
1996	13 970	107. 5	92	90
1997(预计)	13 490	110	92	91

相 泰摘自日本“月刊 タイヤ”,[5],24(1997)