

一种不溶性硫黄分散性等级评价方法及其应用

高 杨,张 进,王 浩,郭湘云,唐志民

(圣奥化学科技有限公司,上海 201203)

摘要:介绍一种不溶性硫黄分散性等级评价方法及其应用。采用特定的混炼工艺将含待评价不溶性硫黄的特定配方胶料混炼均匀,利用电子摄像机对胶料截面进行观察,统计不溶性硫黄颗粒尺寸大小和数目,依据不溶性硫黄分散性等级评价表对其分散性进行评定。将4种不溶性硫黄应用于带束层胶实际生产配方中,通过检测硫化胶的拉伸强度评价不溶性硫黄的分散性,结果表明不溶性硫黄在实际生产配方胶料中的分散性与此评价方法评价不溶性硫黄的分散性结果保持一致。

关键词:不溶性硫黄;分散性;等级评价;电子摄像机;颗粒尺寸

中图分类号:TQ330.38⁺5

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2024)01-0054-04

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2024.01.0054



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

在橡胶制品的生产加工过程中,胶料的均一性非常重要。相同的配方和原材料,不同的加工工艺,胶料的物理性能可能明显不同;在相同的配方和加工工艺条件下,填料和橡胶助剂本身的分散性也会对胶料性能产生重要影响。高分散性逐渐成为粉状橡胶助剂产品性能的重要衡量指标和改善方向。

作为重要的橡胶硫化剂,不溶性硫黄的性能对橡胶制品的加工性能和成品性能影响显著^[1-2]。不溶性硫黄的“三高”特性即高含量、高热稳定性、高分散性受到国内外生产企业和下游客户的普遍关注,成为其重要的性能指标^[3]。当前不溶性硫黄的高含量和高热稳定性有标准检测方法,可以进行有效的检测和控制,但高分散性由于生产企业缺乏统一、客观、有效和可量化的评价标准方法,更多是听取下游客户的反馈结果。下游客户的测试设备和评判方法各异,有直接观察生产胶料截面硫黄颗粒的分散情况、有通过硫化特性、物理性能、胶料密度等相关数据的离散程度间接评价硫黄分散性^[4-6],导致评判结果相差甚远,不利于生产企业对现有不溶性硫黄产品进行有效评判,也不利于进一步提高不溶性硫黄产品的分散性。因

此,不溶性硫黄高分散性急需统一、有效、非主观的评判标准^[7-10]。

胶料中不溶性硫黄的分散性除了与不溶性硫黄本身的分散性有关外,还受到胶料配方特性和加工工艺的影响,如胶料的门尼粘度、不溶性硫黄的用量、混炼设备和加工工艺等。本文主要介绍一种不溶性硫黄分散性等级评价方法及其应用。

1 实验

1.1 原材料

天然橡胶(NR)、顺丁橡胶(BR)、炭黑N550、芳烃油、氧化锌、硬脂酸和不溶性硫黄,均为普通市售工业级产品。

1.2 试验配方

NR 50, BR 50, 炭黑N550 40, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 芳烃油 10, 不溶性硫黄 20。

1.3 主要设备和仪器

BR1600型密炼机,美国法雷尔公司产品;S(X)K-160型开炼机,上海科创橡塑设备有限公司产品;UM-2050型门尼粘度仪,优肯科技股份有限公司产品;S9D型电子摄像机,徕卡显微系统上海贸易有限公司提供。

1.4 试样制备

1.4.1 混炼胶

胶料混炼按照GB/T 6038—2006《橡胶试验

作者简介:高杨,男,山东枣庄人,圣奥化学科技有限公司高级应用经理,学士,主要负责橡胶助剂产品的应用与开发工作。

E-mail:Yang.Gao@sennics.com

胶料 配料、混炼和硫化设备及操作程序》进行,采用两段混炼工艺。一段混炼采用密炼机,转子起始转速为 $60\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,密炼室温度为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$,混炼工艺为:NR→压压砣 60 s →BR→压压砣 40 s →1/2炭黑、芳烃油、氧化锌和硬脂酸→压压砣 80 s →剩余1/2炭黑→压压砣 90 s →清扫,排胶(90 s 或 $135\text{ }^{\circ}\text{C}$),胶料冷却停放,然后在开炼机上进一步混炼,调整胶料的门尼粘度ML[(1+4) $100\text{ }^{\circ}\text{C}$]在 $35\sim 40$ 范围内。二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶→过辊3次→包辊(确保堆积胶高度小于 5 mm)→左右割刀各2次(胶料混炼均匀,柔软,表面光滑平整)→不溶性硫黄(及时收集开炼机下方托盘中掉落下来的不溶性硫黄并重新加入到开炼机上,重复该过程数次,直至不溶性硫黄粉末不再掉落)→胶料出片(不溶性硫黄全部混入到胶料中、胶料表面颜色均匀),冷却停放。包辊时间控制在 $(120\pm 10)\text{ s}$,并及时调整开炼机两侧挡板紧固程度,避免在炼胶过程中出现溢胶、跑胶现象。

1.4.2 测试胶块

将混炼胶切割成宽度为 4 cm 的胶条,然后将胶条平整地贴合成厚度约为 1 cm 的胶块,最后将其切割成不少于10个长 4 cm 左右的小胶块,随机选取其中5个胶块作为测试样品。

1.5 不溶性硫黄颗粒尺寸的测定及分散性等级评价

通过电子摄像机观察最后切面处的胶块截面不溶性硫黄的分散情况,选择10倍的放大倍率,调整焦距,确保观察画面清晰。步骤如下:(a)选取不溶性硫黄颗粒尺寸最大处,以最大颗粒为中心,拍照截取画面,利用摄像机的标距功能测量出画面内不溶性硫黄颗粒的最大尺寸,统计颗粒尺寸 $\geq 0.2\text{ mm}$ 的不溶性硫黄颗粒数目,输成照片,保存;(b)选取不溶性硫黄颗粒最密集的区域,拍照截取画面,利用电子摄像机的标距功能测量出画面内不溶性硫黄颗粒的最大尺寸,统计颗粒尺寸 $\geq 0.2\text{ mm}$ 的不溶性硫黄颗粒数目,最后输成照片,保存。取步骤(a)和(b)测定结果的最大值为一组胶块的最终结果。例如:(a) $0.35, 5$;(b) $0.23, 15$,则选取最大值分别为 0.35 和 15 。

重复上述试验步骤,依次对所选5个胶块进行不溶性硫黄颗粒尺寸和数量测定,选取检测结果的最大值进行最终的不溶性硫黄分散性等级评价。不溶性硫黄分散性等级共7个,分散等级1表示分散性最优,分散等级7表示分散性最差,如表1所示。不同分散性等级的不溶性硫黄对应的参考照片如图1—7所示。

表1 不溶性硫黄分散性等级评价表

分散性等级	最大颗粒尺寸/mm	颗粒($\geq 0.2\text{ mm}$)数目/个
1	<0.2	不统计数量
2	$0.2\sim 0.3$	<10
3	$0.2\sim 0.3$	≥ 10
4	$0.3\sim 0.4$	<10
5	$0.3\sim 0.4$	≥ 10
6	$0.4\sim 0.6$	不统计数量
7	≥ 0.6	不统计数量

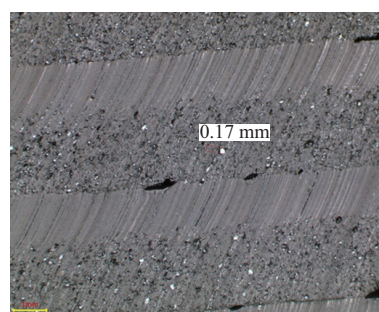


图1 分散性等级1(无大于 0.2 mm 的不溶性硫黄颗粒)

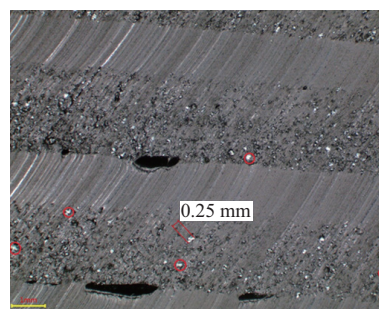


图2 分散性等级2(有少于10个的尺寸在 $0.2\sim 0.3\text{ mm}$ 不溶性硫黄颗粒)

2 结果与讨论

2.1 不溶性硫黄分散性评价

对4种不溶性硫黄(1#不溶性硫黄HDOT20为国外知名A厂家产品,2#不溶性硫黄HDOT20为国

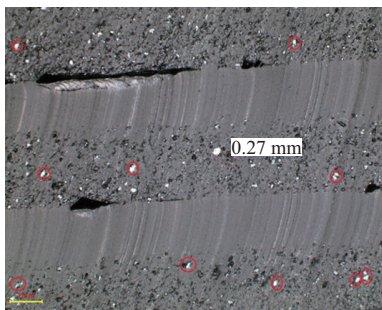


图3 分散性等级3(不溶性硫黄颗粒最大尺寸为0.27 mm,并且有10个以上尺寸不小于0.2 mm的不溶性硫黄颗粒)

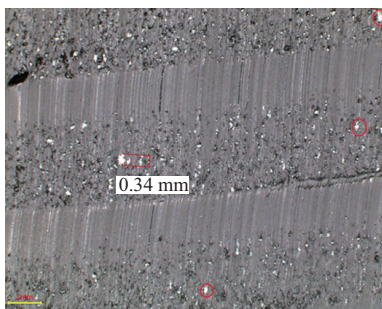


图4 分散性等级4(不溶性硫黄颗粒最大尺寸为0.34 mm,并且有少于10个的尺寸不小于0.2 mm的不溶性硫黄颗粒)

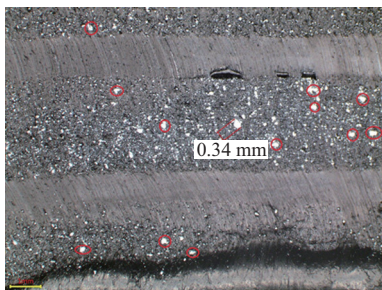


图5 分散性等级5(不溶性硫黄颗粒最大尺寸为0.34 mm,并且有10个以上的尺寸不小于0.2 mm的不溶性硫黄颗粒)

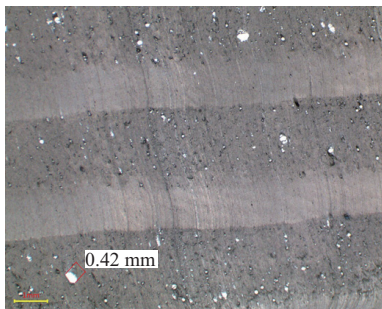


图6 分散性等级6(不溶性硫黄颗粒最大尺寸为0.42 mm)

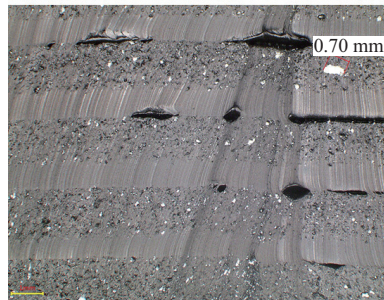


图7 分散性等级7(不溶性硫黄颗粒最大尺寸为0.70 mm)

内知名B厂家产品,3[#]不溶性硫黄HDOT20为国内C厂家新工艺中试产品;4[#]不溶性硫黄7020为国内D厂家产品)分别进行分散性等级评价,结果见表2。

表2 不溶性硫黄的分散性等级评价结果

不溶性硫黄 编号	分散性等级	最大颗粒 尺寸/mm	颗粒(≥ 0.2 mm) 数目/个
1 [#]	2	0.24	3
2 [#]	2	0.27	7
3 [#]	6	0.52	不统计
4 [#]	4	0.33	8

从表2可以看出,4种不同厂家、生产工艺以及牌号的不溶性硫黄的分散性存在明显差异,其中1[#]和2[#]不溶性硫黄的分散性等级为2,胶料截面中不溶性硫黄最大颗粒尺寸范围在0.2~0.3 mm内,且不小于0.2 mm的不溶性硫黄颗粒少于10个,显示出较好的分散性能;4[#]不溶性硫黄的分散性等级为4,胶料截面中不溶性硫黄最大颗粒尺寸范围在0.3~0.4 mm,且不小于0.2 mm的不溶性硫黄颗粒少于10个;3[#]不溶性硫黄由于工艺处于调试期,分散性最差,分散性等级达到6,胶料截面中不溶性硫黄颗粒尺寸达到0.52 mm。

2.2 不溶性硫黄分散性评价方法验证

为了进一步验证本评价方法的准确性,将上述4种不溶性硫黄应用于带束层胶实际生产配方中,胶料混炼均匀后进行硫化制片,检测硫化胶片的拉伸性能,考察数据的稳定性,结果见表3。

从表3可知:3[#]不溶性硫黄胶料的拉伸强度数据的相对标准偏差最大,显示出较大的数据离散程度,间接地显示出不溶性硫黄在胶料中分散性较差,可能存在个别的不溶性硫黄聚集现象,导致胶料的拉伸强度波动较大;其次为4[#]不溶性硫黄胶

表3 带束层胶的拉伸强度

项 目	不溶性硫黄编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
试样1	22.41	22.45	22.43	22.34
试样2	22.25	22.44	23.32	23.00
试样3	22.34	22.65	22.12	22.14
试样4	22.18	22.19	21.58	22.65
试样5	22.78	22.23	23.00	22.98
试样6	22.56	22.40	22.65	22.34
试样7	22.76	22.78	22.10	22.02
试样8	22.54	22.15	23.13	22.33
试样9	22.65	22.37	23.34	22.45
试样10	22.24	22.70	22.43	22.95
平均值	22.47	22.44	22.61	22.52
标准偏差	0.219	0.217	0.586	0.357
相对标准偏差 ¹⁾ /%	1.0	1.0	2.6	1.6

注:1) 相对标准偏差 = (标准偏差/平均值) × 100%。

料;1[#]和2[#]不溶性硫黄胶料的拉伸强度数据相对标准偏差最小且接近,显示其在胶料中分散均匀。

通过对比表2和3可知,采用本方法评价不溶性硫黄的分散性结果与实际生产中不溶性硫黄在胶料中的分散性保持一致。

3 结 语

采用本检测方法评价不溶性硫黄的分散性结果与不溶性硫黄在实际生产配方胶料中的分散性保持一致。本检测方法是一种快速、准确、非主观

的不溶性硫黄分散性评价方法,可以成为不溶性硫黄生产企业以及下游用户共同的不溶性硫黄分散性评价方法,从而有助于提升不溶性硫黄的分散水平。

参考文献:

- [1] 孙靖先,黄婉利,吴立报,等. 不溶性硫黄在橡胶中的应用研究[J]. 橡胶工业,2017,64(2):104-108.
- [2] 袁亚东,张进生,宋婷婷,等. 不溶性硫黄Crystex Cure Pro在全钢子午线轮胎中的应用[J]. 橡胶科技,2022,20(2):75-78.
- [3] 吴明生,赵振丰,周海妮. 不溶性硫黄IS7020在NR中的分散性研究[J]. 山东化工,2017,46(10):32-34.
- [4] 高杨,张进,唐志民. 不溶性硫黄喷霜性能研究及评价方法[J]. 橡胶工业,2022,69(3):222-227.
- [5] 王荣杰,沈本贤,刘纪昌,等. 清洁工艺不溶性硫黄生产全钢胎带束层性能[J]. 化工进展,2018,37(6):2432-2437.
- [6] 赵振丰. 天然橡胶中不溶性硫黄喷霜性预测及分散性研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2018.
- [7] 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.
- [8] 杜孟成,王维民. 不溶性硫黄的发展现状及评价方法[J]. 橡胶工业,2015,62(5):312-317.
- [9] 朱晓,徐丽红,牟守勇,等. 绿色产品的评价标准及其在轮胎产品中的应用[J]. 橡胶科技,2020,18(11):651-654.
- [10] 皮月,郭湘云,张家强,等. 基于热稳性能的几种不溶性硫黄产品表征研究[J]. 应用化工,2020,49(7):1606-1610.

收稿日期:2023-10-12

A Method for Evaluating Dispersibility of Insoluble Sulfur and Its Application

GAO Yang, ZHANG Jin, WANG Hao, GUO Xiangyun, TANG Zhimin

(Sennics Co., Ltd, Shanghai 201203, China)

Abstract: A method for evaluating the dispersibility of insoluble sulfur and its application were introduced. The specific formula compound containing insoluble sulfur to be evaluated were homogeneously mixed by a specific mixing process, the compound cross-section was observed with an electronic camera, the size and number of insoluble sulfur particles were counted, and the dispersibility of insoluble sulfur was evaluated according to the evaluation grade table of its dispersion. Four kinds of insoluble sulfur were applied to the actual production formula of the belt compound. The dispersion of insoluble sulfur was evaluated by testing the tensile strength of the vulcanizate. The results showed that the dispersibility of insoluble sulfur in the actual production formula was consistent with the dispersibility of insoluble sulfur evaluated by this evaluation method.

Key words: insoluble sulfur; dispersion; grade evaluation; electron camera; particle size