

不溶性硫黄Crystex Cure在钢丝粘合胶中的应用

李鹏¹, 王书栋², 林科¹, 董凌波¹

(1. 三角轮胎股份有限公司, 山东威海 264200; 2. 威海职业学院 生物与化学工程系, 山东威海 264210)

摘要: 研究不溶性硫黄Crystex Cure在钢丝粘合胶中的应用。结果表明, 与不溶性硫黄HDOT20相比, Crystex Cure的热稳定性较高, 分散性较好, 胶料的硫化特性、物理性能、粘合性能和动态力学性能相当, 能够满足生产工艺要求, 且具有更高的性价比。

关键词: 不溶性硫黄; 钢丝粘合胶; 热稳定性; 分散性; 粘合性能

中图分类号: TQ330.38⁺5; U463.341⁺.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-8171(2018)00-0000-05

硫黄是橡胶制品生产使用的主要硫化剂, 但由于其在橡胶中的溶解度随温度升高而增大, 致使其用量较大时, 随着温度的降低, 硫黄溶解度减小, 部分硫黄以结晶形式在胶料表面析出, 造成喷霜^[1-2]。在钢丝胶配方中, 硫黄对钢丝与橡胶的粘合起着关键的作用, 且用量较大, 而不溶性硫黄作为一种硫化剂, 不易发生迁移, 能够使硫化胶不喷霜, 提高粘合性能, 是公认的最佳硫化剂, 被广泛应用于轮胎钢丝粘合胶中^[3-4]。

不溶性硫黄的生产方法主要有接触法、气化法和熔融法, 是普通工业硫黄的开环聚合物, 是一种“亚稳态”物质, 在高温或碱性条件下易返原成普通硫黄^[5]。为了满足橡胶生产, 尤其是子午线轮胎的特殊要求, 不溶性硫黄应具有分散性好、热稳定性高等特点。本工作主要研究伊士曼化工公司采用新工艺技术生产的不溶性硫黄Crystex Cure在钢丝粘合胶中的应用, 并与同类产品HDOT20进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), STR20, 泰国产品; 炭黑N375, 山东贝斯特化工有限公司产品; 白炭黑, 山东振兴化工有限公司产品; 不溶性硫黄, 牌号Crystex Cure和HDOT20, 伊士曼化工公司产品。

作者简介: 李鹏(1986—), 男, 河南商丘人, 三角轮胎股份有限公司工程师, 硕士, 主要从事轮胎配方研究工作。

E-mail: lipeng@triangle.com.cn

1.2 配方

参比配方: NR 100, 炭黑N375 47, 白炭黑 15, 氧化锌 8, 防老剂4020 2, 莱茵蜡 1, B-20-S树脂 1, 粘合剂RA-65 4, 不溶性硫黄HDOT20 5, 促进剂NS 1.3。

试验配方中不溶性硫黄采用4.44份Crystex Cure替代5份HDOT20, 其余均同参比配方。

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; GK320型密炼机, 德国克虏伯公司产品; MDR2000型硫化仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; TS-2000M型电子拉力机, 中国台湾高铁检测仪器有限公司产品; JSM7610F型场发射扫描电子显微镜(SEM), 日本电子株式会社产品。

1.4 试样制备

小配合试验胶料分两段混炼, 一段混炼转子转速为45 r·min⁻¹, 混炼工艺为: 生胶→压压砣(25 s)→炭黑、白炭黑、小料→压压砣(35 s)→提压砣→压压砣→排胶(160 ℃); 二段混炼工艺为: 一段混炼胶包辊, 加硫黄、促进剂, 开炼机混炼3 min, 薄通5次下片。

大配合试验胶料分两段混炼, 一段混炼工艺同小配合试验胶料; 二段混炼转子转速为25 r·min⁻¹, 混炼工艺为: 一段混炼胶、硫黄、促进剂→压压砣(40 s)→提压砣→压压砣(30 s)→压压砣→排胶(105 ℃)→开炼机下片。

1.5 测试分析

(1) 物理性能: 按相应的国家标准进行测试。

(2) 动态力学性能: 测试条件为频率 10 Hz, 静态应变 1%, 动态应变 0.2%, 升温速率 $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 温度范围 $-10\sim+80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(3) 粘合性能: 选用 $3+9+15\times 0.175+0.15$ 钢丝帘线, 按GB/T 3513—2001《硫化橡胶与单根钢丝粘合力的测定》进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

不溶性硫黄Crystex Cure和HDOT20的理化分析结果如表1所示。

表1 两种不溶性硫黄的理化性能

项 目	实测值		HDOT20 企业标准
	Crystex Cure	HDOT20	
外观	黄色粉末	黄色粉末	黄色粉末
元素硫总质量分数	0.891 0	0.805 2	≥ 0.79
不溶性硫质量分数	0.861 8	0.766 7	≥ 0.70
油质量分数	0.109 0	0.194 8	0.18~0.21
酸度/%	0.004	0.01	≤ 0.05
灰分质量分数	0.000 2	0.000 2	≤ 0.003
加热减量(80 $^{\circ}\text{C}$)/%	0.12	0.03	≤ 0.50
75 μm 筛余物质量分数	0.001	0.001	≤ 0.003
热稳定性/%			
105 $^{\circ}\text{C}\times 15\text{ min}$	96	94	≥ 90
120 $^{\circ}\text{C}\times 15\text{ min}$	83	78	
视密度/($\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	0.816	0.643	≥ 0.550

两种不溶性硫黄均按照HDOT20的测试方法进行检测, 从表1可以看出, 不溶性硫黄Crystex Cure的有效硫质量分数约为0.90, 油质量分数约为0.10, 其在120 $^{\circ}\text{C}$ 的热稳定性优于不溶性硫黄HDOT20。

2.2 SEM分析

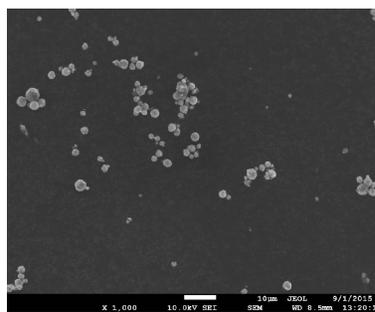
2.2.1 表面形貌

SEM可以直观地反映粒子形貌和尺寸, 不溶性硫黄HDOT20和Crystex Cure的SEM照片见图1。

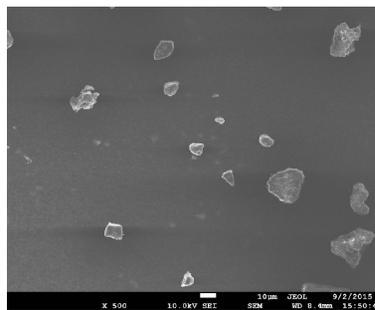
从图1可以看出: 不溶性硫黄HDOT20的粒子形状较为规则, 粒径较小; 不溶性硫黄Crystex Cure的粒径更大, 粒子形状不规则, 两种不溶性硫黄形状的差异可能与其生产方式不同有关。

2.2.2 分散性

通过SEM观察同一放大倍数的混炼胶表面来评价不溶性硫黄Crystex Cure的分散效果。为方便对比, NR首先在开炼机上塑炼均匀, 等质量平分为



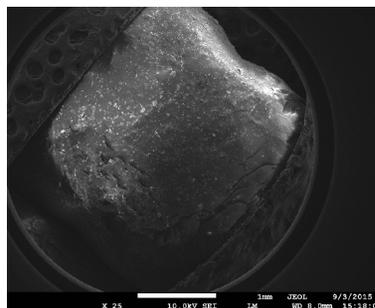
(a) HDOT20



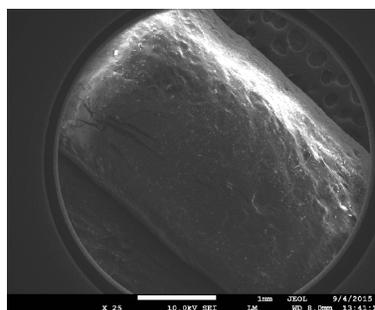
(b) Crystex Cure

图1 两种不溶性硫黄的SEM照片

A和B, A中加入9份HDOT20, B中加入8份Crystex Cure, 以确保硫含量一致, 在开炼机上混炼200 s, 下片冷却。两种不溶性硫黄混炼胶的SEM照片如图2所示。



(a) HDOT20混炼胶



(b) Crystex Cure混炼胶

图2 两种不溶性硫黄混炼胶的SEM照片

从图2可以看出,在不溶性硫黄Crystex Cure混炼胶表面观察到的硫黄颗粒很少,在HDOT20混炼胶表面上观察到的硫黄颗粒较多,说明不溶性硫黄Crystex Cure的分散性较好,这应与两种硫黄的粒径分布和充油油品含量不同有关。

2.3 小配合试验

2.3.1 硫化特性

小配合试验胶料的硫化特性如表2所示。

表2 小配合试验胶料的硫化特性 (150 °C)

项 目	试验配方	参比配方
$F_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	10.31	10.23
$F_{\max} / (\text{dN} \cdot \text{m})$	65.49	64.25
t_{s1} / min	2.64	2.81
t_{10} / min	4.39	4.69
t_{90} / min	14.57	14.53

从表2可以看出:与参比配方胶料相比,试验配方胶料的 F_{\max} 略有增大, t_{10} 略有缩短, t_{90} 相当,说明在确保有效硫含量一样的情况下,使用不溶性硫黄Crystex Cure对胶料的硫化特性影响不大。

2.3.2 物理性能

小配合试验胶料的物理性能如表3所示。

表3 小配合试验胶料的物理性能

项 目	试验配方			参比配方		
硫化时间(150 °C)/min	20	30	60	20	30	60
邵尔A型硬度/度	72	72	72	72	71	71
100%定伸应力/MPa	4.5	4.5	4.3	4.0	4.1	4.2
300%定伸应力/MPa	17.6	18.1	18.5	17.6	17.2	17.2
拉伸强度/MPa	24.4	22.7	22.6	24.9	23.2	22.4
拉断伸长率/%	422	400	386	428	404	392
拉断永久变形/%	22	24	22	24	22	22
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	66			62		
回弹值/%	50			50		
100 °C × 48 h老化后						
邵尔A型硬度/度	78			76		
100%定伸应力/MPa	6.9			6.5		
拉伸强度/MPa	16.5			16.7		
拉断伸长率/%	220			232		
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	42			42		

从表3可以看出:与参比配方胶料相比,试验配方胶料的硬度和300%定伸应力增大,拉断伸长率、撕裂强度和回弹值等性能相当,热空气老化前后性能变化趋势基本一致。总体来看,在两组配方保证有效硫含量一致的情况下,由于不溶性硫黄Crystex Cure中油含量比HDOT20低,因此试

验配方胶料老化前后的硬度略高,使用不溶性硫黄Crystex Cure与HDOT20的胶料物理性能相差不大。

2.3.3 粘合性能

小配合试验胶料的钢丝H抽出力测试结果如表4所示。

表4 小配合试验胶料的钢丝H抽出力 N

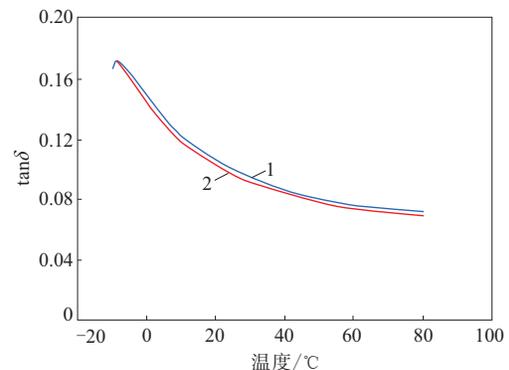
项 目	试验配方	参比配方
老化前	1 231	1 170
100 °C × 4 d热空气老化后	1 012	999
100 °C × 8 d热空气老化后	803	802
盐水 ¹⁾ 老化7 d后	986	988

注:1)质量分数为0.10的氯化钠溶液。

从表4可以看出:老化前试验配方胶料的抽出力大于参比配方胶料,这可能与胶料初期试验配方胶料的模量略高有关,热空气老化和盐水老化后两个配方胶料的抽出力基本一致;从钢丝抽出后钢丝覆胶状况看,两种配方胶料与钢丝的粘附较好,未出现露铜现象。综合来看,两种不溶性硫黄胶料的粘合性能接近,能够满足生产要求。

2.3.4 动态力学性能

胶料的温度扫描曲线如图3所示,其中 $\tan\delta$ 为损耗因子。



1—参比配方;2—试验配方。

图3 胶料的温度扫描曲线

从图3可以看出:两种配方胶料在60 °C时的 $\tan\delta$ 非常接近,说明使用两种不溶性硫黄对胶料生热性能没有影响。

2.4 大配合试验

2.4.1 硫化特性

大配合试验胶料的硫化特性如表5所示。

表5 大配合试验胶料的硫化特性(150 °C)

项 目	试验配方	参比配方
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	69	63
门尼焦烧时间 t_5 (127 °C)/min	15.97	16.18
F_L /(dN·m)	10.02	10.00
F_{max} /(dN·m)	66.56	65.96
t_{10} /min	3.34	3.35
t_{90} /min	14.58	15.39

从表5可以看出,与参比配方胶料相比,试验配方胶料的门尼粘度增大,焦烧时间基本不变,最大和最小转矩略有增大,交联密度($F_{max}-F_L$)基本不变,正硫化时间缩短,硫化速度加快。

2.4.2 物理性能

大配合试验胶料的物理性能如表6所示。

从表6可以看出:与参比配方胶料相比,试验配方胶料的100%和300%定伸应力稍有增大,拉伸强度和拉伸伸长率相当;热空气老化后的物理性

表6 大配合试验胶料的物理性能

项 目	试验配方			参比配方		
	20	30	60	20	30	60
硫化时间(150 °C)/min	20	30	60	20	30	60
邵尔A型硬度/度	73	74	73	73	73	73
100%定伸应力/MPa	5.2	4.8	4.1	4.8	4.9	4.0
300%定伸应力/MPa	19.9	19.1	16.7	19.2	19.4	16.7
拉伸强度/MPa	23.3	23.3	20.5	22.7	22.9	21.3
拉伸伸长率/%	355	375	357	358	352	374
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)		59			55	
回弹值/%		46			47	
100 °C×48 h老化后						
邵尔A型硬度/度		80			79	
100%定伸应力/MPa		8.2			7.7	
拉伸强度/MPa		13.7			13.2	
拉伸伸长率/%		168			161	

能变化趋势与老化前一致。

2.4.3 粘合性能

大配合试验胶料的钢丝H抽出力测试结果如表7所示。

表7 大配合试验胶料的钢丝H抽出力 N

项 目	试验配方	参比配方
老化前	1 198	1 156
100 °C×4 d热空气老化后	1 001	1 010
100 °C×8 d热空气老化后	825	815
盐水 ¹⁾ 老化7 d后	923	925

注:同表4。

从表7可以看出:试验配方胶料与参比配方胶料的老化前、热老化和盐水老化后的抽出力差异很小;从钢丝抽出后钢丝覆胶状况看,两种配方胶料与钢丝的粘附较好,未出现露铜现象。

2.4.4 分散性

从参比配方和试验配方胶料中分别随机取10个试样进行硫化特性测试,结果如表8所示。

从表8可以看出:两种配方胶料的硫化特性数据稳定性都很高,表明两种不溶性硫黄的分散性都较好,从标准偏差进行比较,试验配方胶料的偏差更小,分散性更优,这可能与充油油品含量不同有关;而试验配方胶料的最大转矩略高于参比配方胶料,这与小配合试验结果一致。

2.5 工艺性能

采用车间正常胶片挤出工艺,分别使用参比配方胶料和试验配方胶料压延胶片,控制压延温度不高于105 °C,胶片在室温下停放7 d后的电子

表8 两个大料的硫化特性

项 目	试验配方				参比配方			
	F_L /(dN·m)	F_{max} /(dN·m)	t_{30} /min	t_{60} /min	F_L /(dN·m)	F_{max} /(dN·m)	t_{30} /min	t_{60} /min
测试值								
1	2.41	24.56	0.51	1.09	2.42	24.12	0.49	1.06
2	2.43	24.67	0.51	1.08	2.37	24.14	0.49	1.07
3	2.49	24.43	0.50	1.07	2.37	24.54	0.48	1.05
4	2.40	24.53	0.50	1.07	2.40	24.09	0.49	1.07
5	2.41	24.55	0.50	1.07	2.42	24.05	0.49	1.06
6	2.44	24.03	0.50	1.09	2.43	23.77	0.49	1.07
7	2.42	24.60	0.50	1.07	2.41	23.59	0.49	1.07
8	2.46	24.37	0.50	1.08	2.41	23.77	0.49	1.07
9	2.42	24.35	0.50	1.07	2.37	24.01	0.48	1.05
10	2.45	24.29	0.50	1.08	2.37	24.04	0.48	1.05
平均值	2.43	24.44	0.50	1.08	2.40	24.01	0.49	1.06
标准偏差	0.024	0.177	0.005	0.075	0.024	0.217	0.005	0.079

照片如图4所示。

从图4可以看出:两种配方胶料在压延胶片正常停放状态下均未出现喷霜现象,说明使用不溶性硫黄Crystex Cure的热稳定性良好,能够满足车间生产工艺要求。



图4 压延胶片表面状态

3 结论

(1) 不溶性硫黄Crystex Cure的粒径较大,粒子形状不规则,热稳定性高,在胶料中分散均匀。

(2) 不溶性硫黄Crystex Cure的理化性能与

HDOT20相当;在焦烧时间、硫化速度、抗喷霜性能及动态力学性能等方面接近HDOT20。

(3) 不溶性硫黄Crystex Cure的整体性能与HDOT20相当,可满足工业生产大配合应用要求。

(4) 在确保配方有效硫含量一样的情况下,由于不溶性硫黄Crystex Cure的硫含量更高,因此可减小配方中的用量,且采用新工艺制备,Crystex Cure的成本更具优势,具有更高的性价比。

参考文献:

- [1] 汪家铭. 不溶性硫磺产需现状与市场前景[J]. 精细化工原料及中间体, 2010(4): 18-21.
- [2] 何井武, 邱立武. 国产不溶性硫磺OT-20在全钢载重子午线轮胎中的应用[J]. 轮胎工业, 2009, 29(9): 550-553.
- [3] 冯俊婷. 不溶性硫磺总硫含量和热稳定性测定方法概述[J]. 硫酸工业, 2011(3): 20-23.
- [4] 李雅彬, 李云庆, 甄闻远, 等. 不溶性硫磺热稳定性测试分析[J]. 橡胶工业, 2008, 55(11): 685-688.
- [5] 胡伟庆, 黄婉利, 吴立报, 等. 不溶性硫磺应用性能研究[J]. 当代化工, 2015, 44(3): 473-476.

收稿日期: 2017-10-09

Application of Insoluble Sulfur Crystex Cure in Steel Adhesive Compound

LI Peng¹, WANG Shudong², LIN Ke¹, DONG Lingbo¹

(1. Triangle Tire Co., Ltd, Weihai 264200, China; 2. Weihai Vocational College, Weihai 264210, China)

Abstract: The application of insoluble sulfur Crystex Cure in the steel adhesive compound was investigated. The results showed that, compared with insoluble sulfur HDOT20, the thermal stability of Crystex Cure was higher, the dispersion was better, the curing characteristics, physical properties, adhesion and dynamic mechanical property of the compound were similar, it could meet the requirements of production process and had a higher cost performance.

Key words: insoluble sulfur; steel adhesive compound; thermal stability; dispersion; adhesion