

不溶性硫黄的分散性研究及其对钢丝带束层胶性能的影响

陈立, 黄大业, 陆晓祺, 王丹灵, 任福君

(中策橡胶集团有限公司, 浙江 杭州 310018)

摘要: 研究不同生产工艺的不溶性硫黄在钢丝带束层胶中的分散效果及其对胶料性能的影响。结果表明: 采用不同生产工艺的不溶性硫黄对胶料的加工性能和硫化胶的物理性能无明显影响, 但对不溶性硫黄的分散性及硫化胶的钢丝粘合剂影响较大; 采用连续法生产工艺的不溶性硫黄的热稳定性及其在胶料中的分散性较好, 可显著提高硫化胶的钢丝粘合力。

关键词: 不溶性硫黄; 钢丝带束层胶; 热稳定性; 分散性; 加工性能; 物理性能; 钢丝粘合力

中图分类号: TQ330.38⁺5/⁺9

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2021)10-0619-05

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2021.10.0619



OSID 开放科学标识码
(扫码与作者交流)

不溶性硫黄(IS)作为一种硫化剂,主要用于橡胶硫化,它不易发生迁移,可使硫化胶增粘、不喷霜,被广泛应用于轮胎及其他橡胶制品中。不溶性硫黄是普通工业硫黄的开环聚合物,是一种亚稳态物质,受热易返原成普通硫黄。目前国内外不溶性硫黄的生产工艺主要分为间歇法和连续法,连续法工艺生产的产品具有稳定性好、分散性优异的特点,可提高胶料的钢丝粘合力^[1-8]。

本工作主要研究采用不同生产工艺的不溶性硫黄在胶料中的分散效果及其对钢丝带束层胶性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),泰国产品;炭黑N326,上海卡博特化工有限公司产品;环保芳烃油,宁波汉圣化工有限公司产品;不溶性硫黄,牌号OT20,山东阳谷华泰化工股份有限公司产品。

1.2 试验配方

NR 100,炭黑N326 60,环保芳烃油 2,癸酸钴 1,不溶性硫黄 6,其他 18。

作者简介: 陈立(1993—),男,安徽安庆人,中策橡胶集团有限公司工程师,硕士,主要从事轮胎配方开发和技术管理工作。

E-mail: 1044217808@qq.com

1.3 主要设备和仪器

S(X)K-160型开炼机,上海市拓林轻化机械厂产品;F370型密炼机,美国法雷尔公司产品;GT-M2000型硫化仪和GT-TS-2000-M型电子拉力机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;VHX-7000型显微镜,基恩士(中国)有限公司产品;DSC1型差示扫描量热(DSC)仪,梅特勒-托利多国际有限公司产品。

1.4 混炼工艺

胶料采用3段混炼工艺,均在F370型密炼机中进行,填充因数为0.75,转子转速为 $50 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。一段混炼工艺为:加入NR、炭黑N326、环保芳烃油、癸酸钴等,混炼30 s→提压砣→压砣30 s→提压砣→压砣100 s→排胶;二段混炼工艺为:加入一段混炼胶→压砣至 $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ →提压砣→压砣至 $160 \text{ }^{\circ}\text{C}$ →排胶;三段混炼工艺为:加入二段混炼胶、硫黄等→压砣30 s→提压砣→压砣至 $95 \text{ }^{\circ}\text{C}$ →排胶。

1.5 性能测试

1.5.1 不溶性硫黄的热稳定性

(1)按照HG/T 2525—2011《橡胶用不溶性硫磺》测试不溶性硫黄的热稳定性($105 \text{ }^{\circ}\text{C}$)。

(2)利用DSC仪测定不同条件下不溶性硫黄的熔点和热焓。

程序1:以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 速率从 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升温至 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ →保持 5 min →降温至 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ →升温至 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$,全程氮气保护。

程序2:以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 速率从 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升温至 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ →保持 5 min →降温至 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ →升温至 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$,全程氮气保护。

1.5.2 胶料性能

各项性能均按照相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

两种不溶性硫黄的理化分析结果如表1所示,IS-1为连续法IS,IS-2为间歇法IS。

表1 两种不溶性硫黄的理化分析结果

| 项 目 | 实测值 | | 指标 ¹⁾ |
|------------------------|------|------|------------------|
| | IS-1 | IS-2 | |
| 外观 | 黄色粉末 | 黄色粉末 | 黄色粉末 |
| 不溶性硫质量分数 $\times 10^2$ | 97.0 | 92.4 | ≥ 90 |
| 灰分质量分数 $\times 10^2$ | 0.02 | 0.03 | ≤ 0.15 |
| 油质量分数 $\times 10^2$ | 20.0 | 20.1 | 17.5~20.5 |
| 硫酸质量分数 $\times 10^2$ | 0.01 | 0.01 | ≤ 0.05 |

注:1)GB/T 18952—2017《橡胶配合剂 硫磺及试验方法》。

从表1可以看出,与IS-2相比,IS-1的不溶性硫质量分数增大,灰分质量分数减小,说明采用连续法生产工艺的不溶性硫黄产品质量好,可以给胶料带来更好的物理性能和更大的钢丝粘合力。

2.2 热稳定性

根据GB/T 18952—2017测试IS-1和IS-2在 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的热稳定性分别为87.8%和85.2%,可以看出,IS-1的热稳定性优于IS-2。

为了对比两种不溶性硫黄的热稳定性,在测试 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热稳定性的基础上,利用DSC仪测试 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下热处理后两种不溶性硫黄的DSC曲线,如图1和2所示,DSC数据如表2所示。

从图1和2及表2也可以看出,IS-1的热稳定性优于IS-2。

2.3 分散性

为研究不溶性硫黄在胶料中的分散效果,取密炼机混炼后的胶料,在开炼机上外加一定量的不溶性硫黄出片,通过不溶性硫黄的掉落质量、在胶料中的溶解照片及完全溶解后的胶料断面来对比不溶性硫黄的分散性。

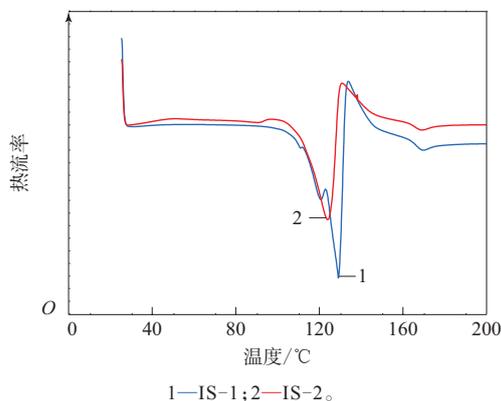


图1 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下热处理后不溶性硫黄的DSC曲线

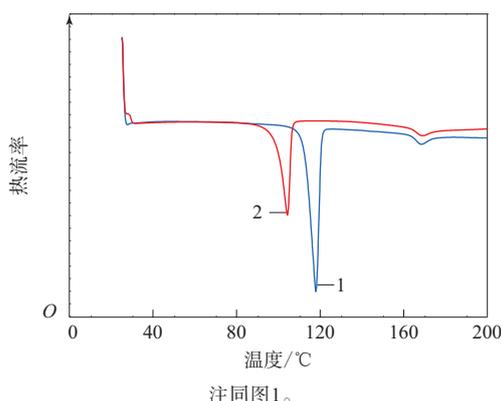


图2 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下热处理后不溶性硫黄的DSC曲线

表2 两种不溶性硫黄的DSC数据

| 项 目 | IS-1 | IS-2 |
|------------------------------------|-------|-------|
| 105 °C下热处理后 | | |
| 熔点/ $^{\circ}\text{C}$ | 128 | 124 |
| 热焓/ $(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$ | 34.83 | 32.60 |
| 120 °C下热处理后 | | |
| 熔点/ $^{\circ}\text{C}$ | 117 | 104 |
| 热焓/ $(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$ | 28.19 | 17.96 |

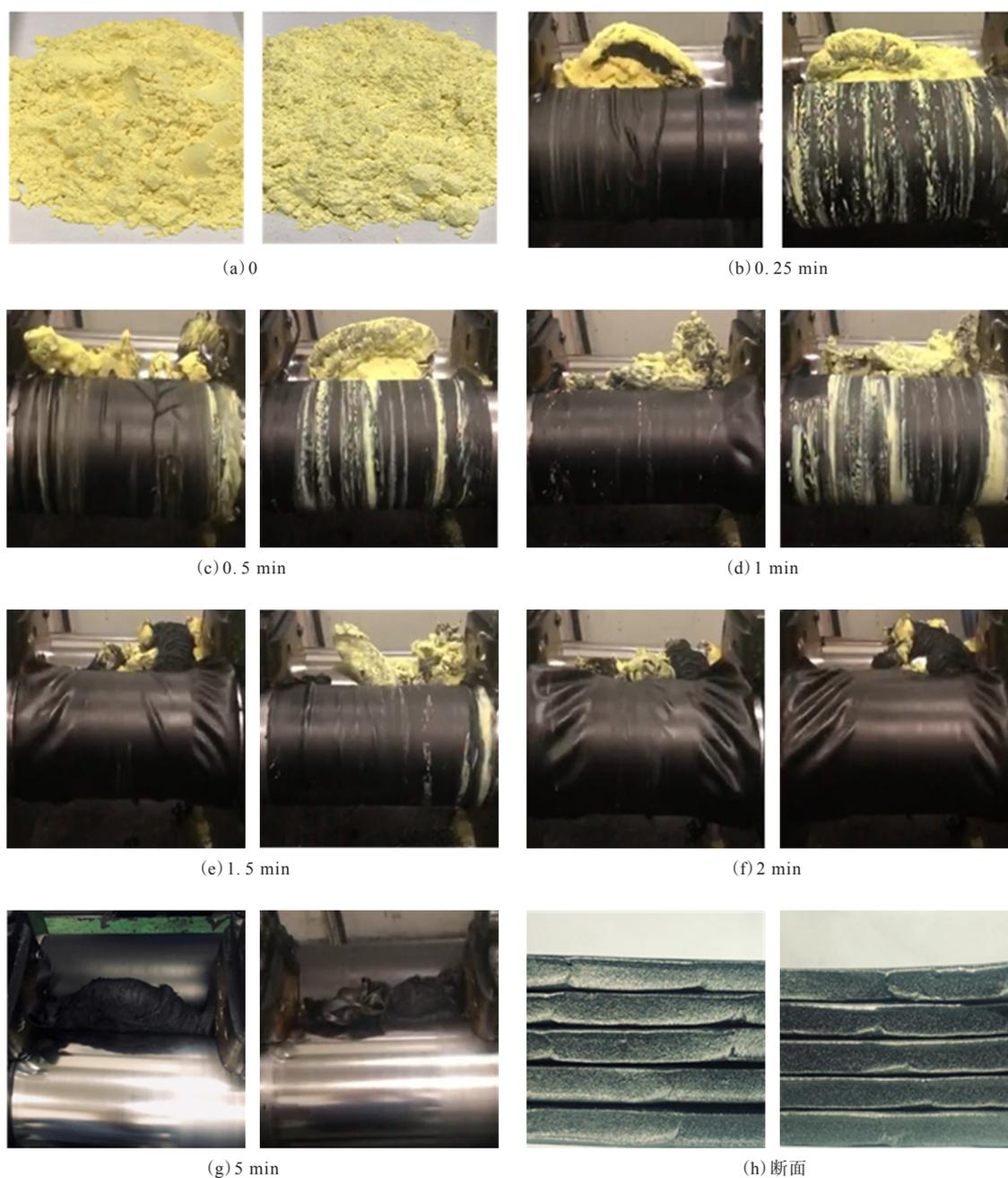
取胶料600 g,投入100 g不溶性硫黄,分别在不同时间(如0,0.25,0.5,1,1.5,2和5 min)下记录不溶性硫黄在胶料中的溶解情况、掉落在托盘中的不溶性硫黄质量及胶料断面情况,如图3所示,IS-1和IS-2分别掉落0.14和0.86 g。

将胶料断面置于显微镜下,观察断面胶料中不溶性硫黄颗粒的分布情况,如图4所示。

从不溶性硫黄的掉落质量及图3和4可以看出,IS-1在胶料中的分散性优于IS-2。

2.4 加工性能

不溶性硫黄对胶料门尼粘度和门尼焦烧时间



各组图中左为IS-1,右为IS-2。

图3 不溶性硫黄在胶料中的溶解照片

的影响如表3所示。

从表3可以看出,两种不溶性硫黄胶料的加工性能无明显差别。

2.5 物理性能

不溶性硫黄对硫化胶物理性能的影响见表4。

从表4可以看出,两种不溶性硫黄硫化胶的物理性能无明显差异。

2.6 粘合性能

不溶性硫黄对硫化胶钢丝粘合力影响如表5所示。

从表5可以看出,老化前后IS-1胶料的钢丝粘合力均大于IS-2胶料,说明不溶性硫黄对钢丝粘合力有较大影响,这主要是由于不溶性硫黄的分散性和热稳定性存在差异所致。

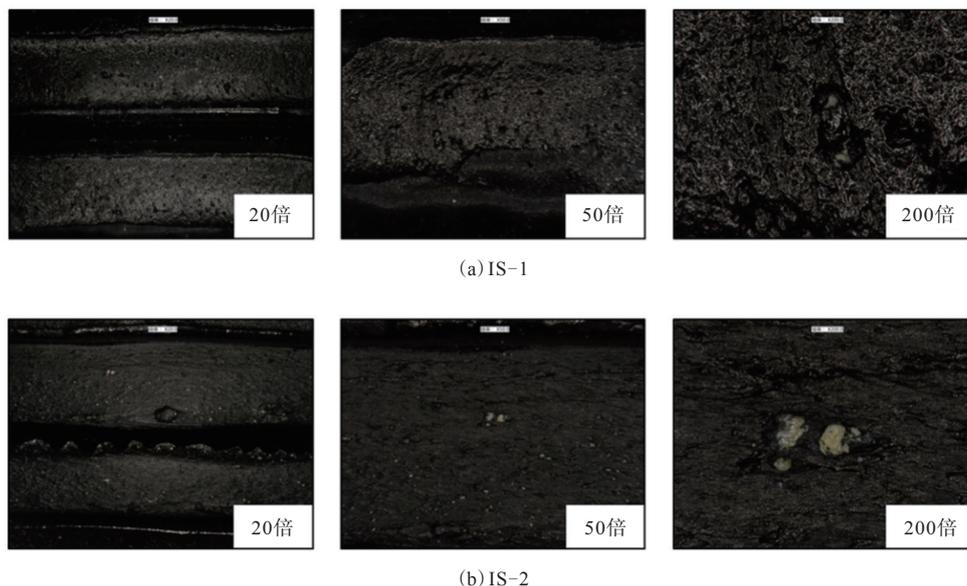


图4 断面胶料中不溶性硫黄的显微镜照片

表3 不溶性硫黄对胶料门尼粘度和门尼焦烧时间的影响

| 项 目 | IS-1 | IS-2 |
|---------------------------|-------|-------|
| 门尼粘度[ML(1+4) 100 °C] | 64 | 66 |
| 门尼焦烧时间 t_5 (127 °C)/min | 11.58 | 11.53 |

表4 不溶性硫黄对硫化胶物理性能的影响

| 项 目 | IS-1 | IS-2 |
|------------------------------|-------|-------|
| 硫化胶性能(160 °C × 15 min) | | |
| 邵尔A型硬度/度 | 78 | 79 |
| 100%定伸应力/MPa | 5.41 | 5.47 |
| 300%定伸应力/MPa | 19.52 | 19.27 |
| 拉伸强度/MPa | 20.76 | 20.92 |
| 拉断伸长率/% | 310 | 320 |
| 撕裂强度/(kN · m ⁻¹) | 72 | 66 |
| 100 °C × 48 h老化后 | | |
| 邵尔A型硬度/度 | 84 | 85 |
| 100%定伸应力/MPa | 9.80 | 9.49 |
| 拉伸强度/MPa | 14.86 | 13.67 |
| 拉断伸长率/% | 153 | 147 |
| 撕裂强度/(kN · m ⁻¹) | 54 | 50 |

3 结论

以上研究结果表明,IS-1和IS-2两种不同生产工艺的不溶性硫黄对带束层胶的加工性能和物理性能无明显影响,但对不溶性硫黄的分散性和硫化胶的钢丝粘合力影响较大,分散性好的不溶性硫黄在胶料中的溶解扩散速度较快,分散更均匀,可明显提高硫化胶的钢丝粘合力。

表5 两种不溶性硫黄胶料的钢丝粘合力 N

| 项 目 | IS-1 | IS-2 |
|---------------------------|--------|--------|
| 老化前 ¹⁾ | | |
| 第1次 | 775.33 | 635.52 |
| 第2次 | 758.52 | 646.28 |
| 第3次 | 764.73 | 674.20 |
| 第4次 | 756.56 | 689.32 |
| 第5次 | 774.32 | 702.18 |
| 平均值 | 765.89 | 669.50 |
| 100 °C × 48 h老化后 | | |
| 第1次 | 631.58 | 590.14 |
| 第2次 | 592.64 | 600.95 |
| 第3次 | 619.76 | 593.31 |
| 第4次 | 617.09 | 610.57 |
| 第5次 | 620.87 | 622.17 |
| 平均值 | 616.39 | 603.43 |
| 168 h盐水 ²⁾ 老化后 | | |
| 第1次 | 581.49 | 562.75 |
| 第2次 | 591.78 | 555.13 |
| 第3次 | 628.54 | 590.88 |
| 第4次 | 632.23 | 586.56 |
| 第5次 | 637.57 | 602.86 |
| 平均值 | 614.32 | 579.64 |

注:1)硫化条件为160 °C × 15 min;2)氯化钠溶液质量分数为0.05。

参考文献:

- [1] 杜孟成,王维民,孙庆刚.不溶性硫黄生产现状和发展趋势[C].“圣奥杯”第九届全国橡胶助剂生产和应用技术研讨会论文集.北京:中国化工学会橡胶专业委员会,全国橡胶工业信息中心,2013:85-91.

- [2] 中国化工学会橡胶专业委员会. 橡胶助剂手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [3] 单鑫. 不溶性硫黄的连续气化溶剂法生产工艺[J]. 橡胶工业, 2019, 66(4): 304-306.
- [4] 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): 1605-1608, 1612.
- [5] 王梦蛟, 龚怀耀, 薛广智. 橡胶工业手册(修订版) 第二分册 配合[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989.
- [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] 孙庆刚, 武继睿, 赵振伟, 等. 连续法不溶性硫黄在钢丝粘合胶料中的应用研究[J]. 橡胶科技, 2021, 19(6): 276-279.
- [8] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京: 中国石化出版社, 2004.

收稿日期: 2021-08-04

Study on Dispersion of Insoluble Sulfur and Its Effect on Properties of Steel Belt Compound

CHEN Li, HUANG Daye, LU Xiaoqi, WANG Danling, REN Fujun

(Zhongce Rubber Group Co., Ltd, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The dispersion effect of insoluble sulfur produced by different production processes in the steel belt compound and its effect on the properties of the compound were studied. The results showed that the insoluble sulfur production process had no significant effect on the processability of the compound and the physical properties of the vulcanizate. However, it had a great influence on the dispersion of the insoluble sulfur and the steel adhesion of the vulcanizate. It was found that the thermal stability of the insoluble sulfur produced by continuous production process was better, its dispersion in the compound was good, and the adhesion of the vulcanizate with steel cords had greatly improved.

Key words: insoluble sulfur; steel belt compound; thermal stability; dispersion; processability; physical property; steel adhesion

玲珑轮胎连续两年获上交所信息披露 最高评级

日前, 山东玲珑轮胎股份有限公司(简称玲珑轮胎)在上海证券交易所(简称上交所)2020—2021年度信息披露工作评价中获得最高评级A级。这是继2020年获此殊荣后, 玲珑轮胎第2次获评A级, 成为沪市公司轮胎板块中唯一一个连续两年获A级的企业。

据了解, 上交所每年根据《上市公司信息披露工作评价办法》, 评价上市公司的信息披露工作, 评价维度包括信息披露的合规性、有效性、分行业信息披露情况、信息披露制度建设、董事会秘书日常信息披露履职、投资者关系管理等, 评价结果分为A, B, C和D四个等级。

根据上交所数据统计, 2020—2021年度沪市上市公司信息披露工作参与考评的沪市上市公司共计1 574家, 其中, 评价结果为A级的上市公司只有

307家, 而连续两年被评为A级的企业更是稀少。

玲珑轮胎两年蝉联信息披露最高评级A级, 既是监管机构对玲珑轮胎证券事务工作的充分肯定, 也是公司经营质地优良、规范化运作持续良好的客观反映。上交所将根据评价结果等对上市公司进行分类监管。按证监会规定, 最近连续两个考评期评价结果为A级的上市公司, 非公开发行股票申请将归入快速审核类, 更大力度支持上市公司利用资本市场做优、做强。

未来, 玲珑轮胎将继续严格按照证券监管相关要求, 不断提高规范运作、信息披露和投资者关系管理水平, 搭建公司与投资者之间沟通的桥梁, 更好地为投资者服务, 以负责任的态度讲好企业故事, 传递企业价值, 展示企业形象, 努力将玲珑轮胎打造成为监管机构认可、资本市场欢迎、广大投资者信赖的优质A股上市公司。

(本刊编辑部)