

测试·分析

不溶性硫黄喷霜性能研究及评价方法

高 杨, 张 进, 唐志民

(圣奥化学科技有限公司, 上海 200126)

摘要:通过设定胶料的终炼工艺参数和停放条件,研究胶料中不溶性硫黄喷霜的原因。结果表明:胶料表面析出物基本为硫黄,由不溶性硫黄还原而来;采用所建立胶料的喷霜程度评价等级体系,包括各等级对应的照片,可以直观、快捷地表征不溶性硫黄的喷霜性能;适宜的终炼排胶温度和停放环境(温度)可以有效避免不溶性硫黄喷霜。

关键词:不溶性硫黄;喷霜;析出物;评价等级;终炼工艺;排胶温度;停放条件

中图分类号:TQ330.38⁺5;TQ330.7⁺2

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2022)03-0222-06

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2022.03.0222



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

普通硫黄作为应用最早、最广泛的硫化剂在轮胎及制品胶料中起到举足轻重的作用,具有极佳的性价比优势。不溶性硫黄作为普通硫黄的线性大分子聚合物在轮胎的关键部位(带束层、胎体、胎侧等)胶料中越来越多地取代普通硫黄,这是由于轮胎的生产设备和工艺对原材料性能的要求越来越高,普通硫黄易喷霜的缺点无法满足生产工艺和产品性能的要求,而不溶性硫黄与烯烃类弹性体具有良好的相容性,可以大幅减少胶料喷霜的现象^[1-10]。但随着停放时间的延长和温度的升高,不溶性硫黄会不可逆地还原成普通硫黄,这种热稳定性是不溶性硫黄的关键性能之一^[11-12]。

不溶性硫黄的热稳定性评价主要以受热条件下不溶硫质量分数的变化来表征。根据热传导介质等不同,不溶性硫黄的热稳定性评价方法分为烘箱法、油浴法和差示扫描热量仪(DSC)法。其中,烘箱法和油浴法较为普遍,但这两种方法由于采取受热、冷却后再洗涤的方式,存在不能完全洗出不溶性硫黄内部可溶硫的问题,导致测试结果

的误差较大;DSC法通过对不溶性硫黄的熔点、相变和热焓等参数进行分析,可以较全面地剖析不溶性硫黄的热稳定性。但这些方法都是直接评价不溶性硫黄的热稳定性,而未考虑和模拟胶料加工、停放、使用过程中不溶性硫黄的稳定性的实际表现^[13-15]。终炼胶在实际停放过程中的喷霜程度是不溶硫黄的实际稳定性最直接的表征。长期以来,对胶料喷霜程度的评估更多的是依赖于检测人员的主观评价,缺少判定喷霜等级的标准以及对析出物的准确判断。为此,我公司通过对一系列不同喷霜程度的胶料进行比对以及析出物进行元素测定,建立了胶料的喷霜程度评价等级体系,以方便检查人员快速、客观地判定胶料的喷霜程度;同时研究了胶料的混炼工艺参数和停放条件对不溶性硫黄喷霜性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

天然橡胶(NR),SCR5,中国化工橡胶有限公司产品;N375炭黑,美国卡博特公司产品;氧化锌,

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

引用本文: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.

Citation:GAO Yang, ZHANG Jin, TANG Zhimin. Study and evaluation method of insoluble sulfur blooming performance[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(3): 222-227.

永华化学科技(江苏)有限公司产品;不溶性硫黄 HD OT20, 圣奥化学科技有限公司产品。

1.2 试验配方

NR 100, 炭黑N375 43, 白炭黑 10, 氧化锌 8, 钴盐 1, 粘合剂RH 2, 粘合剂RA-65 5, 不溶性硫黄(或普通硫黄) 5, 其他 3.5。

1.3 主要设备和仪器

BR1600型密炼机, 英国法雷尔公司产品; XK-160型开炼机, 上海双翼橡塑机械设备有限公司产品; CLM-QLH-150型热空气老化箱, 无锡科来姆环境科技有限公司产品; 电子扫描电镜(SEM)-能谱仪(EDS), 英国牛津仪器公司产品。

1.4 混炼工艺

胶料采用两段混炼工艺进行混炼。

一段混炼在密炼机中进行, 密炼室起始温度为60℃, 转子转速为60 r·min⁻¹, 混炼工艺为: 生胶→90 s→炭黑、白炭黑和小料→清扫(120℃)→清扫(135℃)→400 s或者140℃→排胶。

终炼在密炼机中进行, 并采用开炼机出片, 混炼工艺为: 一段混炼胶→60 s→硫黄和促进剂→120 s→清扫→排胶→开炼机出片(胶片厚度控制在2.5 mm左右)。胶料的终炼工艺参数见表1。

表1 胶料的终炼工艺参数
Tab.1 Final mixing process parameters of compounds

项 目	1 [#] 工艺	2 [#] 工艺	3 [#] 工艺
密炼室起始温度/℃	50	50	65
转子转速/(r·min ⁻¹)	50	60	60
排胶温度/℃	95	105	125
有效混炼总时间/s	200	200	200

1.5 喷霜程度评价等级

分别将上述3种不同终炼工艺的胶料(混炼胶)在4种条件, 即室温(23℃)、40℃×24 h烘箱老化后室温、120℃×1 h烘箱老化后室温和120℃×4 h烘箱老化后室温下停放1—4周, 模拟胶料在不同使用、停放条件下的喷霜程度。

根据大量试验胶料(试样为胶片)表面的喷霜情况建立了胶料喷霜程度评价体系, 可用以评定不溶性硫黄的喷霜性能, 具体评价指标为: 1级肉眼观察无喷霜, 2级肉眼能观察到多处有点状

析出, 3级局部轻微喷霜, 4级局部明显喷霜, 5等多处局部明显喷霜, 6级大范围明显喷霜, 7级整片严重喷霜。胶料的喷霜等级对应照片如图1—7所示。

2 结果与讨论

2.1 析出物的鉴定

对胶料表面的析出物进行SEM-EDS分析, 考察表面析出物的结晶形态并进行元素分析, 判定具体喷出物质。在胶料中, 除了不溶性硫黄外, 还有其他助剂存在喷霜的可能。



图1 1级喷霜
Fig.1 Level 1 blooming

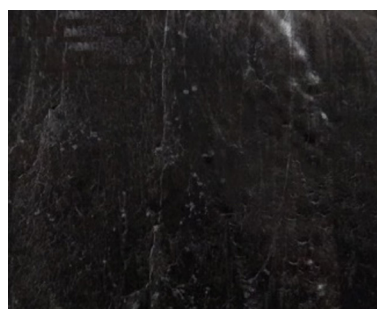


图2 2级喷霜
Fig.2 Level 2 blooming

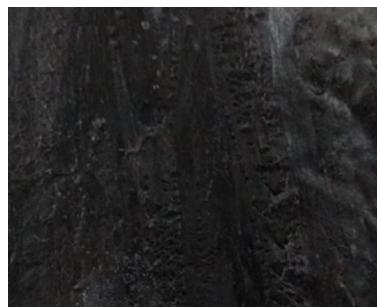


图3 3级喷霜
Fig.3 Level 3 blooming

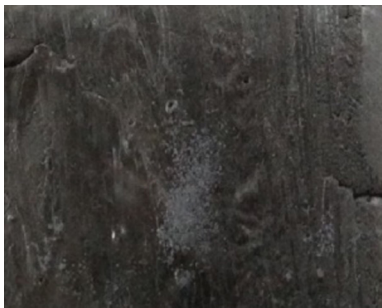


图4 4级喷霜示意
Fig. 4 Level 4 blooming



图5 5级喷霜示意
Fig. 5 Level 5 blooming



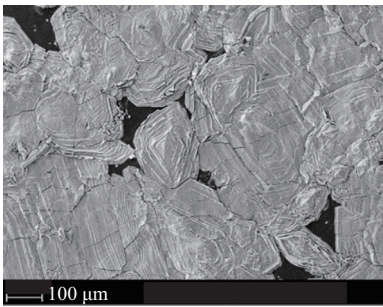
图6 6级喷霜示意
Fig. 6 Level 6 blooming



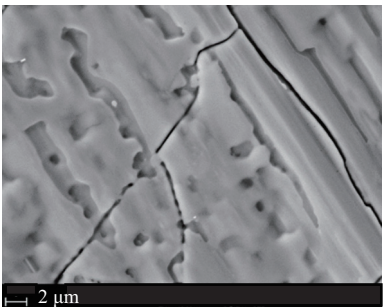
图7 7级喷霜示意
Fig. 7 Level 7 blooming

终炼排胶温度为95 ℃及停放4周后胶料表面的析出物的SEM-EDS照片如图8所示,析出物的

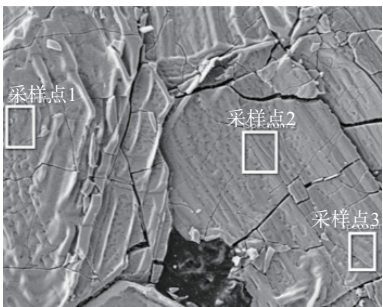
元素分析结果如表2所示。



(a)放大100倍



(b)放大300 000倍



(c)元素分析采样点

图8 终炼排胶温度为95 ℃及停放4周后胶料表面的析出物的SEM-EDS照片
Fig. 8 SEM-EDS photos of precipitates on surface of compound with final mixing discharge temperature of 95 ℃ and storage for 4 weeks

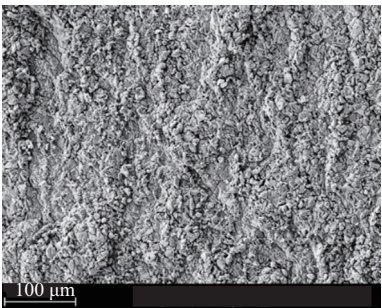
表2 终炼排胶温度为95 ℃及停放4周后胶料表面的析出物的元素分析结果

Tab. 2 Elemental analysis results of precipitates on surface of compound with final mixing discharge temperature of 95 ℃ and storage for 4 weeks

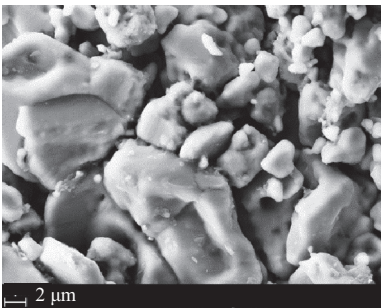
项 目	采样点1	采样点2	采样点3
碳元素占比/%	24. 29	26. 11	28. 31
硫元素占比/%	75. 71	73. 89	71. 69
合计	100. 00	100. 00	100. 00

终炼排胶温度为125 ℃及停放4周后胶料表面的析出物的SEM-EDS照片如图9所示,析出物的元素分析结果如表3所示。

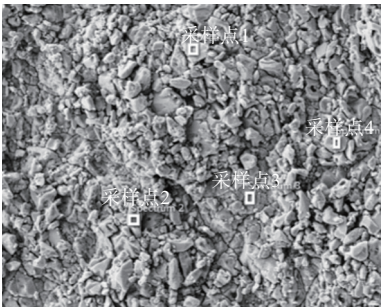
由图8和9可知:在不同的终炼排胶温度下,胶料表面的析出物的微观形态是有差异的,即在低温排胶条件下,胶料表面的析出物呈片状,表面平整,晶型比较完整;在高温排胶条件下,胶料表面的喷霜严重,析出物全面覆盖胶料表面,呈起伏不平的团簇状。



(a)放大100倍



(b)放大300 000倍



(c)元素分析采样点

图9 终炼排胶温度为125 ℃及停放4周后胶料表面的析出物的SEM-EDS照片
Fig.9 SEM-EDS photos of precipitates on surface of compound with final mixing discharge temperature of 125 ℃ and storage for 4 weeks

表3 终炼排胶温度为125 ℃及停放4周后胶料表面的析出物的元素分析结果

Tab.3 Elemental analysis results of precipitates on surface of compound with final mixing discharge temperature of 125 ℃ and storage for 4 weeks

项 目	采样点1	采样点2	采样点3
碳元素占比/%	29.50	9.23	26.44
硫元素占比/%	70.10	90.77	73.35
氧元素占比/%	0.39	0.0	0.22
合计	99.99	100.00	100.01

从表2和3可知,在不同的终炼排胶温度下,不同微观形态的胶料表面的析出物中70%以上都是硫元素,20%左后为碳元素(配方中无蜡,推测可能来自炭黑或/和不溶硫黄填充油等物质)以及极微量的氧元素,没有对苯二胺类防老剂所特有的氮元素等其他元素,因此可以判定析出物基本为硫黄,由不溶性硫黄还原而来。

2.2 终炼排胶温度和停放条件对胶料喷霜等级的影响

终炼排胶温度和停放条件对胶料喷霜等级的影响见表4。

表4 终炼排胶温度和停放条件对胶料喷霜等级的影响

Tab.4 Effects of final mixing discharges temperatures and storage conditions on blooming levels of compounds

终炼排胶温度及停放条件	停放时间/d				
	3	7	14	21	28
终炼排胶温度95 ℃					
直接室温停放	1	1	1	1	1
40 ℃×24 h老化后室温停放	1	1	1	1	1
120 ℃×1 h老化后室温停放	1	1	1	1	1
120 ℃×4 h老化后室温停放	1	2	4	5	5
终炼排胶温度105 ℃					
直接室温停放	1	1	1	1	1
40 ℃×24 h老化后室温停放	1	1	1	3	3
120 ℃×1 h老化后室温停放	1	1	3	3	4
120 ℃×4 h老化后室温停放	1	3	5	6	6
终炼排胶温度125 ℃					
直接室温停放	1	3	5	6	7
40 ℃×24 h老化后室温停放	1	2	5	6	7
120 ℃×1 h老化后室温停放	1	2	5	5	6
120 ℃×4 h老化后室温停放	1	5	6	6	6

从表4可以看出:终炼排胶温度对不溶性硫黄的喷霜性能有着明显的影响,终炼排胶温度为95 ℃时,在室温环境下甚至在更高温度环境下停放4周,胶料均不会出现严重喷霜现象;终炼排胶温度提高至105 ℃时,在室温环境下停放4周,胶料仍不

会出现喷霜现象,但改变停放环境后胶料会发生喷霜现象,并随着停放条件的苛刻,喷霜程度也随之加剧;终炼排胶温度进一步提高至125℃时,在室温环境下停放1周胶料就发生喷霜,停放4周后喷霜等级达到7级,即整个胶片严重喷霜,这会严重影响半成品质量。综合来看,终炼排胶温度在95℃左右能够有效预防不溶性硫黄喷霜。

从表4还可以看出:胶料的停放环境(温度)对不溶性硫黄的喷霜性能有着明显的影响,即在相对适宜的终炼排胶温度(95℃)下,胶料直接在室温环境下停放不会出现喷霜现象,但随着停放温度升高,胶料会出现喷霜现象,并且随着停放环境的进一步苛刻,胶料喷霜程度加剧;在较高的终炼排胶温度(125℃)下,在室温下停放1周内胶料就会发生明显的喷霜。综合来看,良好的储存温度能有效避免不溶性硫黄喷霜。

此外,在终炼排胶温度和停放环境确定的情况下,随着胶料停放时间的延长,胶料的喷霜程度会相应地增大。

3 结论

(1) 通过SEM-EDS分析,确定了胶料表面的喷霜物质绝大部分为硫黄,由不溶性硫黄还原而来。

(2) 采用所建立的胶料喷霜程度评价等级体系,包括各等级对应的照片,可以直观、快捷地表征不溶性硫黄的喷霜性能。

(3) 混炼工艺对不溶性硫黄的喷霜性能有明显影响,适宜的终炼排胶温度可以防止不溶性硫黄喷霜。

(4) 胶料的停放环境对不溶性硫黄在胶料中的喷霜性能有明显影响,合适的停放环境(温度)能有效避免不溶性硫黄喷霜。

参考文献:

[1] 梁悦,许连,王凤祥,等. 橡胶喷霜的防护研究进展[J]. 广东化工, 2012,39(14):67-69.
LIANG Y, XU K, WANG F X, et al. The preventing research progresses of rubber blooming[J]. Guangdong Chemical Industry, 2012,39(14):67-69.

[2] 陈新民,邹飏,雍占福,等. 不溶性硫黄热稳定性试验研究[J]. 橡胶科技,2017,15(7):48-51.
CHEN X M, ZOU B, YONG Z F, et al. Experimental study on thermal stability of insoluble sulfur[J]. Rubber Science and Technology, 2017, 15(7):48-51.

[3] 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.

[4] 盛丽萍,吴爱芹,郑丽娜,等. 不溶性硫黄的粒度分布测试方法研究[J]. 橡胶科技,2019,17(6):339-343.
SHENG L P, WU A Q, ZHENG L N, et al. Study on test method for particle size distribution of insoluble sulfur[J]. Rubber Science and Technology, 2019, 17(6):339-343.

[5] 周建功,王延臻,宋春敏,等. 不溶性硫黄高温稳定性测定专用液体石蜡性能研究[J]. 橡胶工业,2019,66(8):627-629.
ZHOU J G, WANG Y Z, SONG C M, et al. Property of special liquid paraffin for high temperature stability test of insoluble sulfur[J]. China Rubber Industry, 2019, 66(8):627-629.

[6] 刘庆生. 原位硫黄改性橡胶技术制备宽温域阻尼聚合物梯度材料[D]. 北京:北京化工大学,2010.

[7] 李鹏,王书栋,林科,等. 不溶性硫黄Crystex Cure在钢丝粘合剂中的应用[J]. 轮胎工业,2018,38(10):612-616.
LI P, WANG S D, LIN K, et al. Application of insoluble sulfur Crystex Cure in adhesive compound for steel wire[J]. Tire Industry, 2018, 38(10):612-616.

[8] 雍占福,高杨,何有圣,等. 胶料混炼过程中不溶性硫黄熔融与分解协调控制的研究[J]. 橡胶工业,2018,65(12):1349-1354.
YONG Z F, GAO Y, HE Y S, et al. Coordinated control of melting reaction and decomposing reaction of insoluble sulfur during compound mixing[J]. China Rubber Industry, 2018, 65(12):1349-1354.

[9] 陶磊. 硫黄微胶囊的制备、表征及应用性能研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2016.

[10] 廉成波,马岩,李京民,等. 硫黄用量对橡胶/尼龙帘线动态粘合性能的影响[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版),2016,37(5):539-544.
LIAN C B, MA Y, LI J M, et al. Effect of sulfur content on dynamic adhesion properties of rubber/nylon cord composites[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2016, 37(5):539-544.

[11] 皮月,郭湘云,张家强,等. 基于热稳定性的几种不溶性硫黄产品表征研究[J]. 应用化工,2020,49(7):1606-1610.
PI Y, GUO X Y, ZHANG J Q, et al. Characterization of several insoluble sulfur products based on thermal stability[J]. Applied Chemical Industry, 2020, 49(7):1606-1610.

[12] 马跃彬,张颂,樊廷涛,等. 用差示扫描量热仪测试不溶性硫黄热稳定性[J]. 中国橡胶,2016,32(17):41-43.
MA Y B, ZHANG S, FAN T T, et al. Determination of thermal stability of insoluble sulfur by DSC[J]. China Rubber, 2016, 32(17):

- 41-43.
- [13] 王荣杰, 沈本贤, 马健, 等. 基于密度泛函的硫黄 S_8 开环裂解机理[J]. 化工学报, 2016, 14(8): 50-52.
- WANG R J, SHEN B X, MA J, et al. Ring-open reaction mechanism of sulfur S_8 based on density functional theory[J]. CIESC Journal, 2016, 14(8): 50-52.
- [14] 欧阳福生, 郝涛远, 李跃, 等. 不溶性硫黄的制备技术[J]. 化工进展, 2015(5): 1389-1394, 1400.
- OUYANG F S, HAO T Y, LI Y, et al. Preparation of insoluble sulfur[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2015(5): 1389-1394, 1400.
- [15] 吴明生, 赵振丰. 不溶性硫黄改性及其在天然橡胶中的应用[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2017(s2): 82-85.
- WU M S, ZHAO Z F. Modification of insoluble sulfur and its application in natural rubber[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2017(s2): 82-85.

收稿日期: 2021-09-28

Study and Evaluation Method of Insoluble Sulfur Blooming Performance

GAO Yang, ZHANG Jin, TANG Zhimin

(Sennics Co., Ltd, Shanghai 200126, China)

Abstract: The causes of insoluble sulfur blooming in the compound were studied by setting the final mixing process parameters and storage conditions of the compound. The results showed that the precipitates on the compound surface were basically sulfur, which were generated by the reduction of insoluble sulfur. A grading system of the compound blooming degree was established with the reference photos corresponding to each grade, and the blooming performance of insoluble sulfur could be characterized intuitively and quickly. Selection of appropriate final mixing discharge temperature and storage environment (temperature) could effectively avoid insoluble sulfur blooming.

Key words: insoluble sulfur; blooming; precipitate; evaluation grade; final mixing process; discharge temperature; storage condition

专利2则

由江苏绿源橡胶资源循环利用创新中心有限公司申请的专利(公布号 CN 113635489A, 公布日期 2021-11-12)“一种橡胶回收造粒设备螺杆输送装置的传动机构”, 涉及的传动机构的箱体侧壁通过折杆固定连接电动机, 电动机的输出端同轴固定切碎部件, 切碎部件包括与电动机同轴固定的转轴; 箱体内壁贯穿转动, 连接转杆和圆杆, 转杆侧壁固定第一齿轮, 转轴侧壁固定第二齿轮, 转轴和转杆侧壁均固定连接切割辊, 圆杆侧壁固定凸轮, 圆杆和转轴上共同设有传送部件。该发明利用电动机带动转轴转动, 在多个齿轮和同步带等作用下, 带动转杆和螺杆等转动, 完成动力传递, 进而完成废旧橡胶的回收造粒和螺杆送料过程, 避免设置多个动力输入设备, 减少生产成本和使用成本。

由深圳先进技术研究院申请的专利(公布号 CN 113637173A, 公布日期 2021-11-12)“一类改性含巯基液体硅树脂和无毒、无色、无味光固化液体硅橡胶及其制备方法和应用”, 提供了用改性含巯基液体硅树脂制备液体硅橡胶的方法: (1) 制备乙烯基改性的白炭黑; (2) 将巯丙基硅烷偶联剂、二甲基二烷氧基硅烷、三烷氧基硅烷、封端剂、溶剂和酸催化剂在加热条件下搅拌反应后, 得到改性含巯基液体硅树脂, 再将光引发剂、乙烯基改性的白炭黑、改性含巯基液体硅树脂等混合。该发明通过将引发剂、填料、交联剂等组分通过化学反应与改性含巯基液体硅树脂成键连接而制得液体硅橡胶, 从根源上解决了传统光固化硅橡胶在固化前有难闻气味, 且小分子组分易逸出等问题, 该液体硅橡胶可以用于医用光固化材料中。

(本刊编辑部 赵 敏)