

用场发射扫描电子显微镜-能谱仪分析胶料喷霜

付友健, 马秀菊, 倪淑杰

(三角轮胎股份有限公司, 山东 威海 264200)

摘要:用场发射扫描电子显微镜(SEM)-能谱仪(EDS)分析混炼胶和硫化胶的喷霜情况。结果表明:混炼胶中氧化锌和促进剂NS会导致不溶性硫黄转化为无定性结构而喷霜;随着停放时间延长,硫化胶中过量的促进剂NS以长方体规则结构喷霜。SEM-EDS可以分析喷霜物的结构、形貌和种类,为轮胎喷霜物的鉴定提供快捷、可靠的分析方法。

关键词:扫描电子显微镜;能谱;喷霜;不溶性硫黄;促进剂NS

中图分类号: O657.99/.62; TQ330.38⁺5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-8171(2018)00-0000-04

喷霜是配合剂由内向外迁移到胶料表面的现象,喷霜导致配合剂在胶料中分散不均匀,影响胶料甚至轮胎的性能^[1]。喷霜不仅影响胶料的工艺性能和物理性能,而且在一定程度上影响橡胶制品的外观、性能和寿命。

如果喷霜主要成分为硫化剂或促进剂,那么胶料在贮存和生产过程中很容易发生焦烧,且硫化时会造成硫化程度不均,表面硫化程度高,而内部硫化程度低,使胶料物理性能降低。如果橡胶制品喷霜的主要成分为硫黄,还会加速橡胶制品老化^[2-5]。

扫描电子显微镜(SEM)-能谱仪(EDS)是用非常细的聚焦高能电子束在试样上扫描,激发出如二次电子、背散射电子和特征X射线等物理信号,通过对这些信号的接收、放大和显像,获得试样表面形貌、结构和成分信息^[3-8]。

本工作采用场发射SEM-EDS分析混炼胶和硫化胶的喷霜情况,为轮胎喷霜物的鉴定提供可靠的分析方法。

1 实验

1.1 主要原材料

丁苯橡胶(SBR),牌号1712,中国石化齐鲁石化分公司产品;不溶性硫黄(IS),牌号HDOT-20,美国富莱克斯公司产品;炭黑N375,山西安伦化工

有限公司产品;促进剂NS,荣成化工总厂有限公司产品。

1.2 试验配方

1.2.1 混炼胶IS喷霜

A1配方:SBR 100,炭黑 50,氧化锌 3,硬脂酸 1,促进剂NS 2。

A2配方:SBR 100,炭黑 50,氧化锌 3,硬脂酸 1,IS 3。

A3配方:SBR 100,炭黑 50,硬脂酸 1,IS 3,促进剂NS 2。

A4配方:SBR 100,IS 3。

1.2.2 硫化胶促进剂NS喷霜

B1配方:SBR 100,炭黑 50,氧化锌 3,硬脂酸 1,普通硫黄 3,促进剂NS 1.5。

B2配方:SBR 100,炭黑 50,氧化锌 3,硬脂酸 1,普通硫黄 3,促进剂NS 3。

B3配方:SBR 100,炭黑 50,氧化锌 3,硬脂酸 1,普通硫黄 3,促进剂NS 4.5。

1.3 主要设备和仪器

LOH-9000型开炼机,泰国LabTech公司产品;GT-7014H型电热平板硫化机,高铁检测仪器有限公司产品;JSM-7610F型场发射SEM,日本电子公司产品;X-MAXTM型X射线EDS,英国牛津公司产品。

1.4 试样制备

按照GB/T 8656—1998《乳液和溶液聚合型苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)评价方法》在开炼机上混炼均匀出片。

作者简介:付友健(1988—),男,山东潍坊人,三角轮胎股份有限公司工程师,硕士,主要从事橡胶材料分析与性能研究工作。

E-mail: fuyoujian@triangle.com.cn

分析混炼胶IS喷霜时,混炼胶分别停放6和18 d后待测;分析硫化胶促进剂NS喷霜时,混炼胶停放24 h后返炼,然后在平板硫化机上硫化,硫化条件为 $145\text{ }^{\circ}\text{C}\times 35\text{ min}$,硫化胶分别停放10和20 d后待测。

使用手术刀裁取停放后的混炼胶或硫化胶,用导电胶将试样固定在载物台上喷金。

1.5 性能测试

将处理好的试样置于SEM样品室内,抽真空,用场发射SEM-EDS在10 kV加速电压下进行分析。

2 结果与讨论

2.1 混炼胶IS喷霜

停放6和18 d混炼胶的SEM照片分别见图1

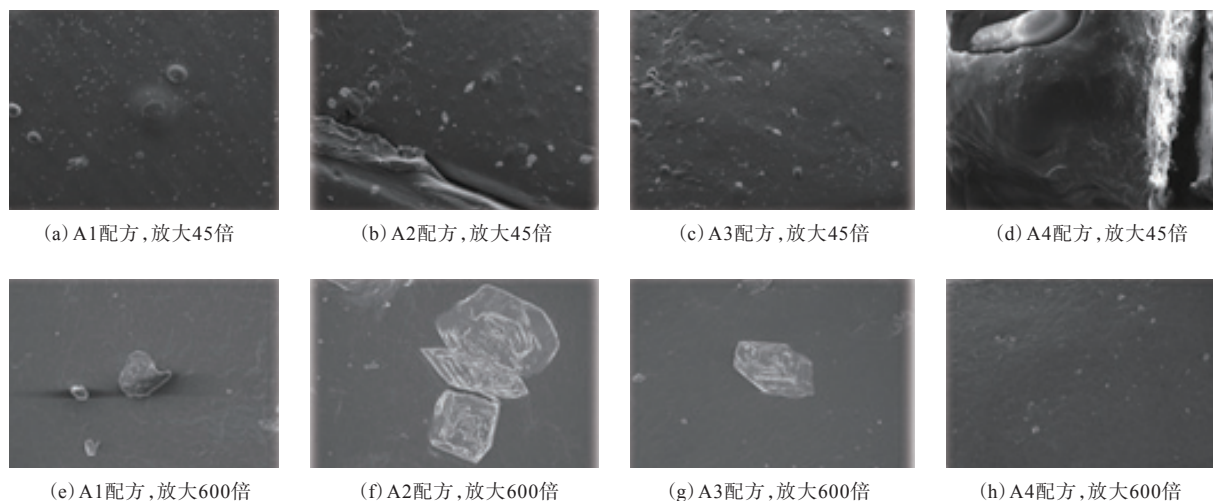


图1 停放6 d混炼胶的SEM照片

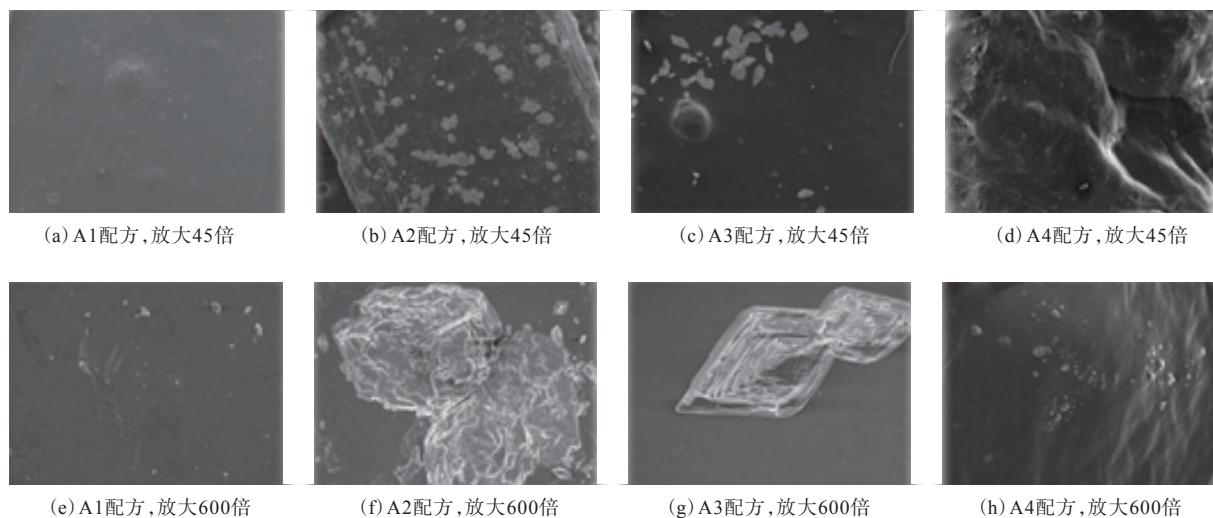


图2 停放18 d混炼胶的SEM照片

和2。

从图1和2可以看出,随着停放时间延长,A1和A4配方混炼胶基本无喷霜物,A2和A3配方混炼胶中无定型结构块状喷霜物增多。这是由于A1配方混炼胶无硫黄,不喷霜;A2和A3配方混炼胶分别添加了氧化锌和促进剂NS,IS分别受氧化锌和促进剂NS影响转化为可溶性硫黄喷出;A4配方混炼胶只含IS,不喷霜。

停放18 d A3配方混炼胶喷霜明显,其喷霜物的EDS谱见图3。

从图3可以看出,A3配方混炼胶喷霜物含有大量硫元素,其他元素均未检出,进一步说明该喷霜物为硫黄。

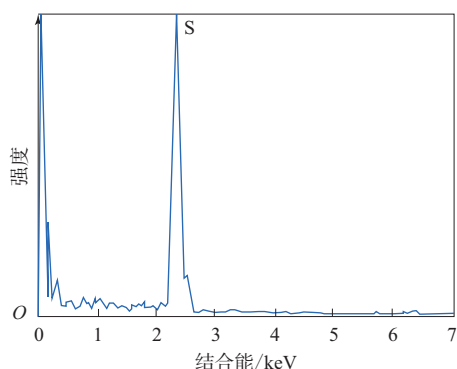


图3 停放18 d A3配方混炼胶喷霜物的EDS谱

2.2 硫化胶促进剂NS喷霜

停放10和20 d硫化胶的SEM照片见图4和5。

从图4和5可以看出:停放10 d硫化胶无明显喷霜物;停放20 d后,B1配方胶料基本无喷霜物,B2配方胶料长方体规则结构喷霜物较多,B3配方胶料喷霜物最多,这是由于促进剂NS用量增大所致。

停放20 d B3配方硫化胶喷霜明显,其喷霜物的EDS谱见图6。

从图6可以看出,B3配方硫化胶喷霜物主要含碳和硫元素,促进剂NS主要由碳和硫组成,说明该喷霜

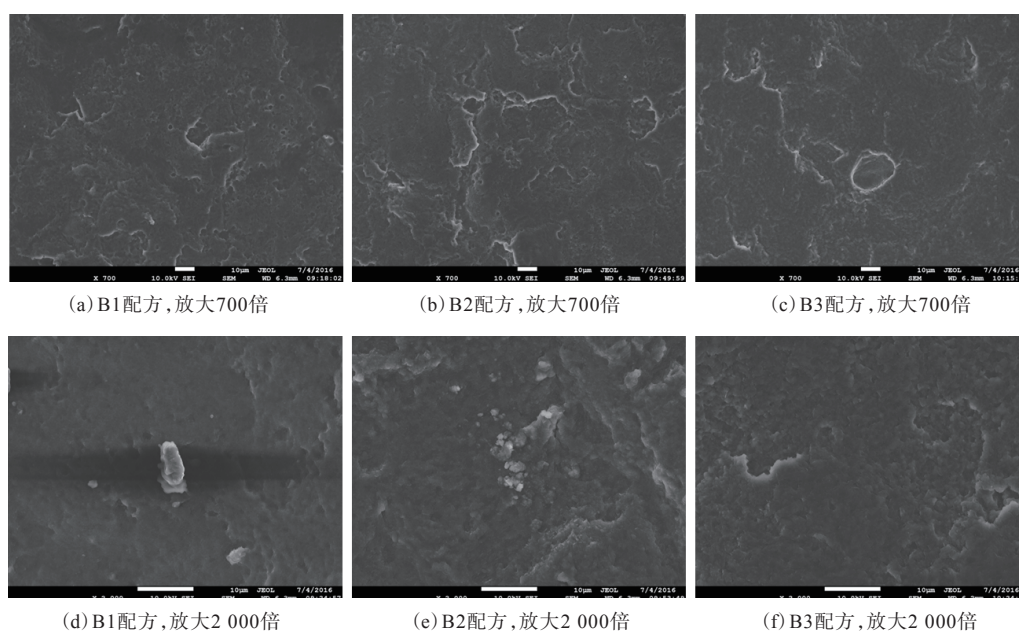


图4 停放10 d硫化胶的SEM照片

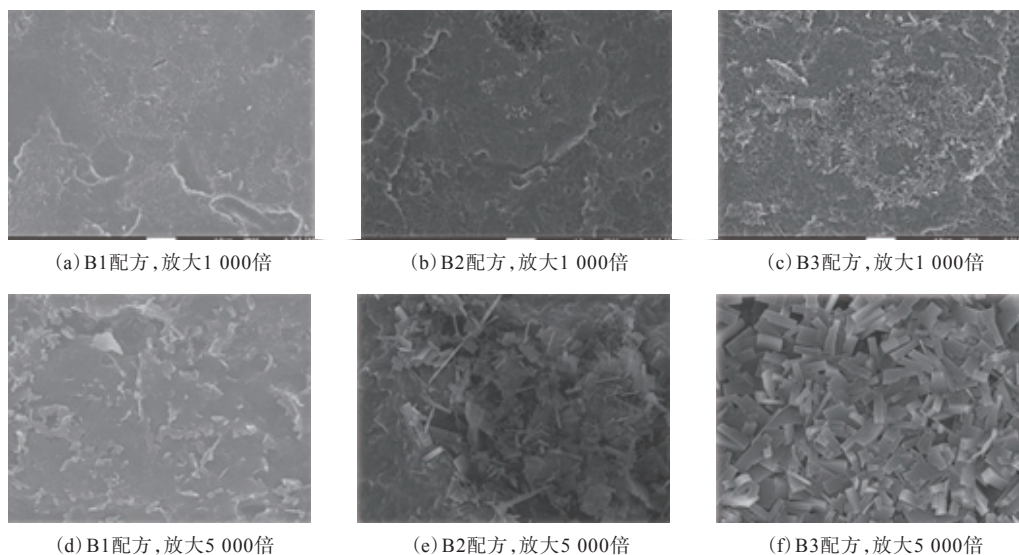


图5 停放20 d硫化胶的SEM照片

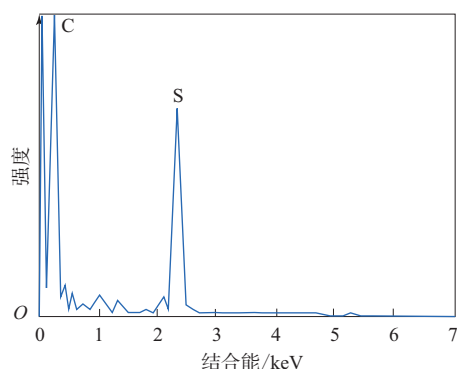


图6 停放20 d B3配方硫化胶喷霜物的EDS谱物为促进剂NS。

3 结语

用场发射SEM-EDS分析混炼胶和硫化胶的喷霜情况。混炼胶中氧化锌和促进剂NS会导致IS转化为无定性结构而喷霜;随着停放时间延长,硫化胶中过量的促进剂NS以长方体规则结构喷出。

SEM-EDS可以分析喷霜物的形貌和种类,为

轮胎喷霜物的鉴定提供了快捷、可靠的分析方法。

参考文献:

- [1] 刘洋.橡胶喷霜成因、危害及防治研究[J].弹性体,2016,26(1):77-81.
- [2] 李昂.橡胶制品表面喷霜物的鉴定[J].特种橡胶制品,2006,27(5):49-50.
- [3] 李小红,喻佑华.场发射扫描电子显微镜及能谱仪在材料科学类专业实验教学的探索[J].景德镇高专学报,2013,28(6):16-17.
- [4] 张丽丽,刘自光,周兵,等.电子放大器和扫描电子显微镜评价不溶性硫黄的分散性能[J].橡胶科技,2016,14(4):50-52.
- [5] 孟春财,陈建,伍雅峰,等.扫描探针显微镜在炭黑/苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物结合橡胶微观结构研究中的应用[J].橡胶工业,2012,59(6):362-367.
- [6] 侯永振.橡胶制品喷霜的原因分析及预防措施[J].橡塑资源利用,2007,38(1):18-21.
- [7] 董彩玉,朱凯,吕佳萍,等.气相色谱/质谱联用分析橡胶制品喷霜析出物[J].橡胶科技,2016,14(2):44-47.
- [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.

收稿日期:2018-02-26

Analysis of Compound Blooming by Field Emission Scanning Eletronic Microscope-Energy Dispersive Spectrometer

FU Youjian, MA Xiuju, NI Shujie

(Triangle Tire Co., Ltd, Weihai 264200, China)

Abstract: The blooming of mix and vulcanizate was analyzed by field emission scanning eletronic microscope (SEM)-energy dispersive spectrometer (EDS). The results showed that, zinc oxide and accelerator NS would cause the insoluble sulfur to transform into undefined structures and then bloom out. As the conditioning time prolonged, the excessed accelerator NS in the vulcanizate would bloom out with regular cuboid structure. SEM-EDS could be used to analyze the structure, morphology and type of the blooming material, which provided a quick and reliable analysis method for the identification of blooming material from tire.

Key words: SEM; EDS; blooming; insoluble sulfur; accelerator NS