显微照相法测定炭黑分散度的研究

卢尚斌　王晓辉
[银川中策(长城)橡胶有限公司　750011]

摘要　RCTV LM 橡胶彩色电视显微镜系统和 DISPERGRADER 1000 型炭黑分散度仪均是根据光反射原理, 用显微照相法测定炭黑分散度的。通过测试结果的分析和比较得出, 对于未加硫黄和促进剂的混炼胶和硫化胶的炭黑分散度等级, 其测定结果基本准确; 对于加入硫黄和促进剂的混炼胶的炭黑分散度等级, 由于硫黄和促进剂的干扰, 其测定结果不太准确。

关键词　显微照相, 炭黑分散度, 反射法, 混炼胶, 硫化胶

由于混炼胶质量直接影响成品的使用性能, 因此胶料混炼是橡胶制品生产的重要工序。混炼过程中, 胶料的性能是随着配合剂的分散度而变化, 要在不过炼和尽可能节约能源的条件下使混炼胶的性能达到最佳, 就必须了解胶料中各种配合剂, 尤其是炭黑的分散性。

目前, 国内外比较通用的测定胶料中炭黑分散度的方法是 ASTM D 2663 标准中的 A 和 B 法, 其中 A 法是定性测量法, B 法是定量测量法; 在 A 法的基础上, 还形成了 R-S 法。我国橡胶行业参照 R-S 法, 制定了测定炭黑分散度的 GB 6030－85 标准《硫化橡胶中炭黑分散度的测定——显微照相法》)。该标准测试的基本原理是: 当一块硫化胶被切割而断裂时, 由于未分散的炭黑聚集体相对于周围的橡胶介质来说具有较高的硬度, 致使切割径迹偏离, 造成切割表面粗糙不平。炭黑分散性越差, 切割径迹偏离越严重, 表面粗糙度越大; 反之则小。因此, 根据标准照片, 借助低倍率显微镜观察, 就能按切割表面的粗糙度来分析和确定胶料中炭黑的分散度。

RCTV LM 橡胶彩色电视显微镜系统是根据光反射原理, 利用显微照相法测定炭黑分散度的。为探讨其测试效果, 利用 1997 年瑞典 OPTIGRADE 公司来我公司演示其 DISPERGRADER 1000 型炭黑分散度仪的机会, 我们对这两种测定炭黑分散度的显微照相仪器进行了对比试验, 并就发现的问题进行了深入研究。现将试验情况介绍如下。

作者简介　卢尚斌, 男, 1968 年出生。工程师。1990 年毕业于太原机械学院高分子材料专业。已在《轮胎工业》上发表论文 3 篇。

1　实验

1.1　试验配方

试验配方为: NR　100; 炭黑 N330　60; 氧化锌　10; 硬脂酸　2; 树脂　12; 分散剂　1; 防老剂　2; 软化剂　5; 硫黄和促进剂　6.3。

1.2　混炼胶制备

一段混炼胶: 在密炼机内加入已塑炼的 NR 和已塑化的树脂$\xrightarrow{4\ min}$2/3 炭黑、防老剂、氧化锌、硬脂酸和分散剂$\xrightarrow{3\ min}$软化剂$\xrightarrow{4\ min}$排料$\xrightarrow{1\ min}$在开炼机上翻炼$\xrightarrow{7\ min}$下片。

二段混炼胶: 在密炼机内加入一段混炼胶$\xrightarrow{4\ min}$1/3 炭黑$\xrightarrow{4\ min}$排料$\xrightarrow{1\ min}$在开炼机上翻炼$\xrightarrow{5\ min}$下片。

三段混炼胶: 在密炼机内加入二段混炼胶$\xrightarrow{3\ min}$促进剂$\xrightarrow{1\ min}$排料$\xrightarrow{1\ min}$在开炼机上翻炼(降低胶料温度)$\xrightarrow{2\ min}$硫黄$\xrightarrow{2\ min}$在开炼机上翻炼(提高硫黄的分散性)$\xrightarrow{8\ min}$下片。

1.3　仪器和设备

(1)RCTV LM 橡胶彩色电视显微镜系统: 由光学显微镜、摄像机、彩色电视机、聚光灯和照相机组成, 并配有特制制样刀具。该系统的基本工作原理及测试方法均依据 GB 6030－85 标准。当外界光源照在试样切割表面上时, 通过显微镜放大可直接观察其反射光, 也可以通过特殊的光学转换系统用摄像机显示在电视屏幕上。将照像机拍摄出的照片, 与 GB 6030－85 标准的 10 级照片对照, 判定出炭黑分散度

等级。该显微镜系统由北京橡胶工业研究设计院制造。

(2)DISPERGRADER 1000 型炭黑分散度仪:由内置显微镜、光源 、图像计算机处理系统构成的主机和计算机图像显示器及外接打印机组成,并配有特制制样刀具。该机根据菲利浦 10 级分级测定炭黑分散度标准,利用反射光和显微镜放大系统形成图像,通过计算机处理系统对图像进行扫描计数处理,与菲利浦 10 级标准对照,自动判定出炭黑分散度等级(X 值)和超大颗粒个数(Y 值),并提供颗粒粒径大小和面积分析图表,同时具有储存 90 张用户特定参考图片的功能。该分散度仪由瑞典 OPTIGRADE 公司制造。

(3)XHM-140 密炼机,大连橡胶塑料机械厂制造。

(4)Φ660×2130 开炼机,沈阳橡胶机械厂制造。

2 结果与讨论

2.1 DISPERGRADER 1000 型炭黑分散度仪的测试结果分析

DISPERGRADER 1000 型炭黑分散度仪对混炼胶炭黑分散度的测试结果见表 1~3。表中的白色亮点由试样切割表面炭黑聚集体(凸点)较强的反射光产生。分散度仪根据白色亮点个数和面积,自动判断出胶料的 X 和 Y 值。

从表 1~3 看出,直径越大的白色亮点,其个数越少,但面积却并不一定小;二段混炼胶的

表 1 一段混炼胶炭黑分散度的测试结果

项 目	白色亮点直径/μm									
	3	6	9	11	14	17	20	23	26	29
白色亮点个数	415	406	496	359	274	175	113	63	39	30
白色亮点面积/μm²	4 950	13 533	32 074	39 257	45 303	41 761	35 822	26 210	20 584	19 357
项 目	白色亮点直径/μm									
	32	34	37	40	43	46	49	52	55	≥57
白色亮点个数	13	6	6	0	1	1	1	0	1	0
白色亮点面积/μm²	10 140	5 667	6 565	0	1 524	1 631	1 853	0	2 463	0
白色亮点总面积比率 9.6%;X 值 6.60;Y 值 9.17										

表 2 二段混炼胶炭黑分散度的测试结果

项 目	白色亮点直径/μm									
	3	6	9	11	14	17	20	23	26	29
白色亮点个数	213	156	198	137	117	54	40	19	7	9
白色亮点面积/μm²	2 446	5 016	12 528	14 843	19 250	12 611	12 553	7 833	3 641	5 832
项 目	白色亮点直径/μm									
	32	34	37	40	43	46	49	52	55	≥57
白色亮点个数	4	2	3	1	2	0	1	0	0	0
白色亮点面积/μm²	3 212	1 919	3 188	1 285	2 833	0	1 886	0	0	0
白色亮点总面积比率 3.4%;X 值 8.38;Y 值 9.77										

表 3 三段混炼胶炭黑分散度的测试结果

项 目	白色亮点直径/μm									
	3	6	9	11	14	17	20	23	26	29
白色亮点个数	288	297	385	222	190	120	66	42	26	19
白色亮点面积/μm²	3 394	9 547	24 735	24 068	31 383	28 137	21 177	17 561	13 459	12 446
项 目	白色亮点直径/μm									
	32	34	37	40	43	46	49	52	55	≥57
白色亮点个数	10	9	3	6	5	2	1	3	0	4
白色亮点面积/μm²	7 825	8 468	3 385	7 669	7 290	3 278	1 927	6 552	0	12 240
白色亮点总面积比率 7.6%;X 值 5.85;Y 值 8.98										

白色亮点个数和超大颗粒个数较一段混炼胶明显减少,白色亮点面积明显减小;三段混炼胶的白色亮点个数虽少于和面积虽小于一段混炼胶,但其超大颗粒个数却明显多于和直径明显大于一段混炼胶;与二段混炼胶相比,三段混炼胶的白色亮点个数和超大颗粒个数都有较大幅度增多,白色亮点面积有较大幅度增大。基于以上数据判定的一段混炼胶、二段混炼胶和三段混炼胶的炭黑分散度等级分别为 6.60,8.38 和 5.85。

从理论上讲,随着混炼时间的延长和混炼次数的增多,胶料中炭黑的分散性应越好,分散度等级也应越高,这从一段混炼胶和二段混炼胶测试数据可以得到证实。但在二段混炼胶基础上并未再加入炭黑混炼出的三段混炼胶的分散度等级却远小于一段混炼胶和二段混炼胶,这在理论上是讲不通的,因为炭黑在胶料中的分散性是不可逆的。

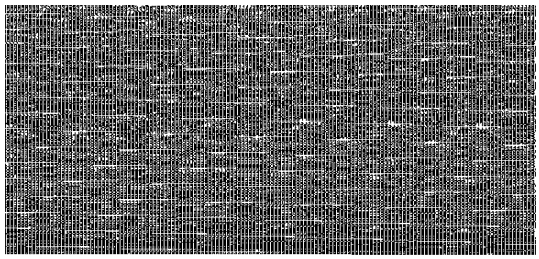
2.2　RCTVLM 橡胶彩色电视显微镜系统的测试结果分析

在发现 DISPERGRADER 1000 型炭黑分散度仪测试结果的疑点后,又用相同的胶料试样在 RCTVLM 彩色电视显微镜系统上进行了测试,其显微照片见图 1。

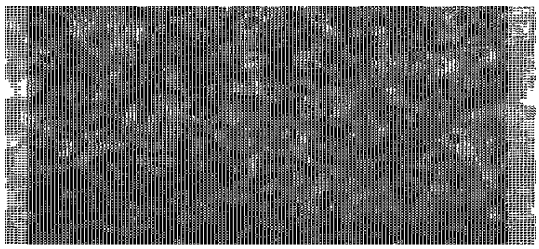
从图 1 看出,试样切割表面既有白色亮点又有凹凸不平点。与 GB 6030—85 标准的 10 级照片对比得出,一段混炼胶、二段混炼胶和三段混炼胶的分散度等级分别为 6~7,8~9 和 5~6,这一结果与 DISPERGRADER 1000 型炭黑分散度仪测试的结果基本一致。

从显微镜下直接观察发现,一段混炼胶和二段混炼胶试样切割表面凹凸不平的状况在照片上基本上得到显示,照片上的一些白色亮点在显镜下观看是一些浅色配合剂颗粒,但其数量较少,对判断炭黑分散度等级影响不大。而在显微镜下观察三段混炼胶时却发现,其切割表面上有很多浅色配合剂,如硫黄和促进剂等颗粒。与炭黑相比,这些配合剂颗粒的反射光十分强烈,它们在图像上表现为白色亮点;同时,胶料切割表面的这些硫黄和促进剂颗粒附近形成的凹点和凸点,也严重影响了测定结果的准确性。

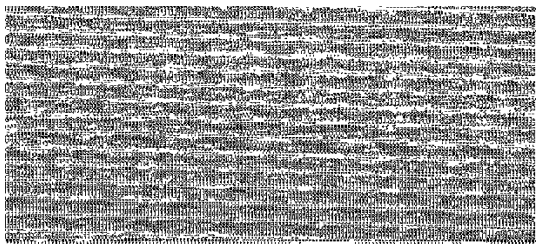
对于上述现象,经分析认为,对于一段混炼胶和二段混炼胶,由于混炼温度较高(一般为 140 ℃),一些浅色配合剂,如树脂、硬脂酸、防老剂等的颗粒会熔化,并分散在胶料中,而不熔化的氧化锌等无机配合剂,由于数量较少,同时又有分散剂的作用,基本上都分散开了,因此一段混炼胶和二段混炼胶的浅色配合剂极少聚集成颗粒,基本不会影响胶料炭黑分散度等级的判定。而在三段混炼时,为了防止不溶性硫黄降解,加硫黄温度一般控制在 105 ℃以下,这样硫黄和促进剂不会熔化,而会以小颗粒的形式分散在胶料中,这些小颗粒与炭黑聚集体一样,会造成胶料切割表面的凹凸不平,在这种情况下,就很难准确判断胶料中炭黑的分散度等级。



(a)一段混炼胶



(b)二段混炼胶



(c)三段混炼胶

图 1　混炼胶的 RCTVLM 彩色电视显微镜系统的显微镜照片
显微镜放大倍率为 40

经以上分析,再反过来看 DISPERGRAD-

ER 1000 型炭黑分散度仪的测试结果，其单纯以图像上白色亮点的个数和面积来判定的炭黑分散度等级，显然是忽略了胶料中浅色配合剂颗粒及胶料表面反光极弱的凹点部分的影响，从而造成了对三段混炼胶料炭黑分散度等级判断不准确的现象。

2.3 硫化胶炭黑分散度的测试分析

由于 GB 6030—85 是硫化胶中炭黑分散度的测定方法，它主要是针对硫化胶制定的，并适用于混炼胶和未硫化胶；本课题主要是针对混炼胶炭黑分散度测定进行讨论的，因此在发现前面所提的疑点后，为进一步研究，进行了硫化胶炭黑分散度的测定。测定用硫化胶为前面的三段混炼胶经 143 ℃× 30 min 硫化后的硫化胶，其显微镜照片如图 2 所示。从图 2 看出，

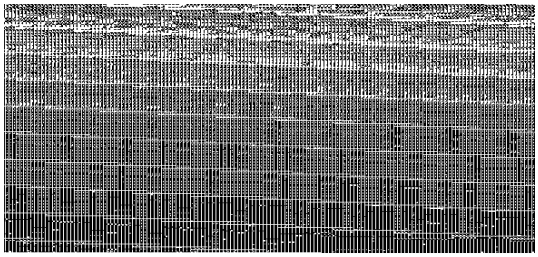


图 2 硫化胶的 RCTVLM 彩色电视显微系统的显微镜照片

注同图 1

硫化胶的分散性较未硫化胶有较大提高，与标准照片相比，其分散度等级为 8～9。在显微镜下看，与未硫化胶相同状况的浅色配合剂颗粒基本没有。经分析认为，在 143 ℃下硫化，硫黄和促进剂颗粒都熔化，并参加了交联反应，因此浅色配合剂颗粒基本不会影响硫化胶中炭黑分散度的测定。

3 结论

(1)DISPERGRADER 1000 型炭黑分散度仪采用特殊的图像数据处理系统和标准图片测定胶料炭黑分散度，其测试准确快捷，图表分析全面，操作简便。

(2)RCTVLM 橡胶彩色电视显微镜系统采用目视和照相方式测定炭黑分散度，受操作方法和人为因素的影响较大，但其在区分浅色配合剂和炭黑聚集体等方面更为准确。

(3)DISPERGRADER 1000 型炭黑分散度仪和 RCTVLM 橡胶彩色电视显微镜系统，都是根据光反射原理测定炭黑分散度的，对于未加硫黄的混炼胶和硫化胶的炭黑分散度等级，它们的测定结果基本准确；对于加入硫黄和促进剂的混炼胶的炭黑分散度，由于硫黄和促进剂的干扰，它们的测定结果不太准确。

收稿日期 1999-01-12

Determination of Carbon Black Dispersity with Microscopic Photography

Lu Shangbin and Wang Xiaohui

[Yinchuan China Strategy (Great Wall) Rubber Co., Ltd 750011]

Abstract The carbon black dispersity was determined by the microscopic photography on RCTVLM rubber colour television microscopy system and DISPERGRADER 1000 carbon black dispersity tester based on the light reflection principle. It was found from the analysis and comparison of the test results that the test results of carbon black dispersity grades for the mixes without sulfur and accelerator were basically correct; and those for the mixes with sulfur and accelerator were not so correct because of the interference of sulfur and accelerator.

Keywords microscopic photography, carbon black dispersity, light reflection, mix, vulcanizate

启事 编辑部尚有剩余《1999 年中国轮胎市场研讨会论文集》出售。每本收工本费 200 元，有需要者请与张川同志联系，电话：(010)68156717。