

应用理论

基于图像处理判定丁苯橡胶硫化胶中 炭黑分散等级

何 静¹, 谢 安^{1*}, 吴俊青¹, 陆祥安², 陈传忠³, 张 明¹

[1. 扬州大学 化学化工学院, 江苏 扬州 225002; 2. 扬州大学 广陵学院, 江苏 扬州 225002; 3. 中德(扬州)输送技术工程有限公司, 江苏 扬州 225009]

摘要:通过高分辨透射电子显微镜(HR-TEM)对丁苯橡胶(SBR)硫化胶中炭黑分散状况进行观测,结合mapping谱图定位HR-TEM图像中氧化锌颗粒位置,再依托Matlab软件和图像处理理论,开展图像之间的代数运算,得到仅含有炭黑颗粒的二值化图像,最后基于模糊综合评价理论建立定量评价HR-TEM图像中炭黑分散状况的方法,实现SBR硫化胶中炭黑分散等级的判定。研究表明,与传统的人工识别法相比,基于图像处理的方法判定SBR硫化胶中炭黑分散状况实现了定量分析,该方法在一定程度上提高了炭黑分散等级判定的准确性和可靠性。

关键词:图像处理; 炭黑; 分散等级; 丁苯橡胶; 透射电子显微镜; 模糊综合评价

中图分类号: TQ330.7⁺2/.38⁺1

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2022)03-0181-06

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2022.03.0181



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

作为一种常见的高分子材料,橡胶具有低密度、高弹性和良好绝缘性等特点,已被广泛应用于轮胎、密封件和输送带等制品中。炭黑作为橡胶制品至关重要的补强剂,其在胶料中的分散状况会对胶料的加工性能和物理性能产生重大影响,并最终影响橡胶制品的质量和使用寿命^[1-2]。因此,评价胶料中炭黑的分散状况尤为重要。

胶料中炭黑分散状况主要反映炭黑在胶料中的分散度和均一性。传统评价炭黑分散状况的方法是人工识别法。我国常用的人工识别法包括ASTM D2663中的A法(定性目测法)和B法(测量胶料中未分散炭黑颗粒的大小和数量)及GB/T 6030—2006中显微照相法等,判断依据是初级图像,并综合胶料配方及加工工艺^[3-4]。人工识别法依赖观察者自身经验,不仅效率低而且主观性强,可重复性和准确性都有限。而现阶段采用自动识别设备,并通过已知参数计算判断胶料中炭黑分

散状况,但是这仅能在胶料的局部范围内评价炭黑的分散程度,而不能在胶料的整体范围内评价炭黑的分散程度,而且设备的价格昂贵和使用成本高。因此,迫切需要一种准确度高、操作简单、成本低廉的胶料中炭黑分散状况的评价方法。

龚良文^[5]使用区域生长法对图像进行分割,并采用反向传播网络/径向基函数网络混合网络的神经网络作为图像识别的分类器对胶料中炭黑分散状况进行评价,该评价方法的建立是基于图像分割与神经网络,但分类器稍微复杂。I. A. MOROZOV等^[6]提出采用光学和原子力显微镜研究填料填充胶料的微观结构的综合方法,提出了基于数学形态学的光学图像处理算法(去除划痕、识别聚块),该方法虽然运用图像处理算法去除了胶料结构中的杂质,但是并未涉及到填料分散状况的评价。

本课题为分析丁苯橡胶(SBR)硫化胶中炭黑

作者简介:何静(1997—),女,贵州毕节人,扬州大学在读硕士研究生,主要从事高分子成型加工以及计算机图像处理等研究。

***通信联系人**(anxie@yzu.edu.cn)

引用本文:何静,谢安,吴俊青,等.基于图像处理判定丁苯橡胶硫化胶中炭黑分散等级[J].橡胶工业,2022,69(3):181-186.

Citation: HE Jing, XIE An, WU Junqing, et al. Determination of carbon black dispersion grade in SBR vulcanizate based on image processing[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(3): 181-186.

的分散状况,针对上述方法的不足,依托Matlab软件并结合图像处理理论,对炭黑的识别、形态特征提取和分散状况评价体系建立进行了多层次的研究。通过综合考虑炭黑的分散度和均一性以及改进高分辨透射电子显微镜(HR-TEM)图像的取样方法,基于模糊综合评价理论,建立了定量评价炭黑分散状况的方法。该方法所得图像与标准图像对比分析,最终实现炭黑分散等级的判定。这可为建立全面的胶料中炭黑分散效果评价系统提供新思路,对研究胶料填料体系和胶料加工工艺具有重要意义。

1 实验

1.1 原材料

SBR, 牌号1502, 中国石油兰州石化公司产品;炭黑N330, 山西德信隆化工有限公司产品;氧化锌和硬脂酸, 国药集团化学试剂有限公司产品;防老剂RD, 上海成锦化工有限公司产品;硫黄, 上海青析化工科技有限公司产品;促进剂CBS, 石家庄恒勘化工有限公司产品;促进剂TMTD, 湖北鑫润德化工有限公司产品。

1.2 试验配方

SBR 100, 炭黑N330 10, 氧化锌 2, 硬脂酸 2, 防老剂RD 1, 硫黄 3, 促进剂CBS/TMTD 1.1

1.3 主要设备和仪器

XK160-320型开炼机, 无锡市西漳新华橡塑机械厂产品;MDR-2000E型无转子硫化仪, 上海祥微试验设备有限公司产品;QLB-25 T型平板硫化机, 余姚华城液压机电有限公司产品;CP-25型冲片机, 江苏新真威试验机械有限公司产品;Leica EMFC7型冷冻超薄切片机, 德国徕卡显微系统有限公司产品;FEI Tecnai G2 F30场发射透射电子显微镜, 北京最时科技发展有限公司提供。

1.4 试样制备

1.4.1 硫化胶制备

将SBR放入开炼机中塑炼5 min, 再依次加入组分1—3: 组分1为氧化锌、硬脂酸和防老剂RD, 组分2为炭黑N330, 组分3为硫黄、促进剂CZ和促进剂TMTD, 各组分加入的间隔时间为5 min, 每一组分混入后打三角包2次。胶料混炼均匀后将开

炼机的辊距调至2 mm, 出片, 胶料停放12 h。

混炼胶在平板硫化机上硫化, 硫化条件为 $160\text{ }^{\circ}\text{C}\times 10\text{ min}$ 。

1.4.2 冷冻超薄切片制备

分别将玻璃刀与钻石刀放入刀架内并拧紧螺丝, 硫化胶剪成金字塔状放入试样夹内, 降温至 $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后用玻璃刀将硫化胶修成光滑和平整的长方体凸台, 换用钻石刀将硫化胶切成连续薄片。

1.5 测试分析

用取样环将连续薄片从试样夹内取出, 从连续薄片上任取小部分放置在铜网上, 将铜网置于HR-TEM内进行观测, 加速电压为300 kV。

2 图像预处理

2.1 炭黑分散等级标准图像特征参数

GB/T 6030—2006中1—9级炭黑分散状况标准图像如图1所示, 其中第10级图像由于光照差异排除。

从图像中提取特征参数需全面考虑炭黑分散度与均一性, 分散度指炭黑颗粒的破碎情况, 均一性指炭黑浓度的分布, 故所提取的特征参数有3个: 剖面分形维数(SFD)、距离分布方差(DDV)和浓度分布方差(CDV)。

SFD是计算图像中炭黑颗粒的面积和周长^[7], 并将其取对数后进行线性拟合而得到的2倍直线斜率特征值。DDV是统计图像中每个炭黑颗粒到图像质心距离并计算距离方差得到的特征值。CDV是将图像分为4等分, 统计每一等分中炭黑颗粒的面积占这部分图像的面积比, 再计算4个面积比方差得到的特征值。炭黑分散度由SFD表示, 其反映图像的分形特征, 由炭黑颗粒的面积与周长计算得到, 其值越小, 炭黑分散性越好; DDV和CDV表征炭黑颗粒的均一性。1—9级炭黑分散状况标准图像的3个特征参数如表1所示。

2.2 排除氧化锌颗粒的干扰

在硫化胶的HR-TEM成像中氧化锌颗粒存在会干扰炭黑颗粒的识别, 故需预先排除氧化锌的干扰。氧化锌的相对分子质量远远大于炭黑, 所以推测氧化锌颗粒在HR-TEM成像中会反射更多电子束, 从而其最后成像颜色会远远深于炭黑^[8]。

为了印证该推论, 使用mapping谱图定位SBR

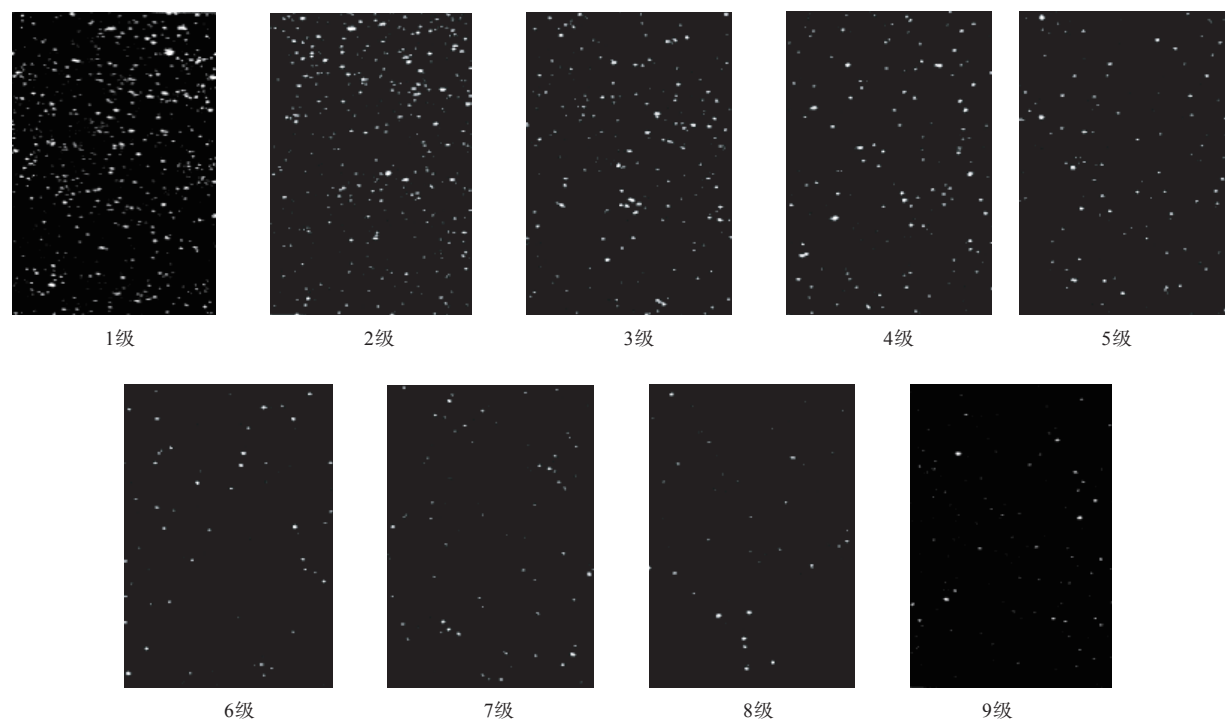


图1 1—9级炭黑分散状况标准图像

Fig.1 Standard images of 1—9 grade carbon black dispersion statuses

表1 1—9级炭黑分散状况标准图像的3个特征参数			
Tab.1 Three characteristic parameters of standard images of 1—9 grade carbon black dispersion statuses			
炭黑分散等级	特征参数		
	SFD	DDV	CDV
1	1.580 0	$3.010\ 2\times10^4$	$1.842\ 4\times10^{-4}$
2	1.590 4	$1.777\ 3\times10^4$	$5.894\ 5\times10^{-5}$
3	1.551 4	$1.426\ 7\times10^5$	$9.086\ 4\times10^{-6}$
4	1.557 8	$1.483\ 8\times10^4$	$1.530\ 0\times10^{-6}$
5	1.512 2	$5.366\ 2\times10^4$	$2.980\ 2\times10^{-6}$
6	1.538 2	$5.135\ 1\times10^4$	$2.676\ 1\times10^{-6}$
7	1.615 4	$1.632\ 6\times10^5$	$5.442\ 0\times10^{-7}$
8	1.525 4	$8.762\ 1\times10^4$	$2.536\ 8\times10^{-6}$
9	1.657 8	$1.632\ 3\times10^4$	$7.568\ 5\times10^{-8}$

硫化胶中氧化锌颗粒,如图2所示。

图2中颜色较深的区域是氧化锌颗粒。下一步将氧化锌颗粒从图像中除去。

拍摄设备和其他原因会带给HR-TEM图像噪声,噪声会造成图像上像素点的缺失,从而降低图像质量,故需进行滤波处理,过滤图像的噪声^[9]。图像滤波是在尽量保留图像细节特征条件下对目标图像进行噪声抑制^[10-11],是图像预处理中不可缺少的操作。滤波前后SBR硫化胶的HR-TEM图像如图3所示。

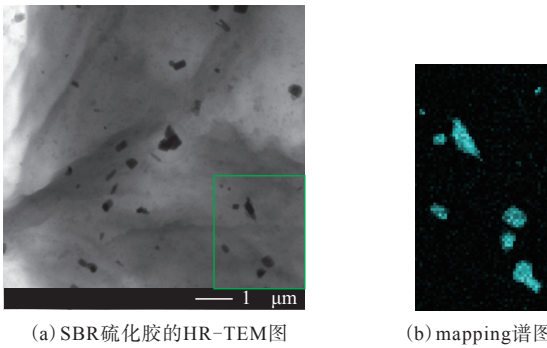


图2 mapping谱图定位SBR硫化胶中氧化锌颗粒

Fig.2 Localization of zinc oxide particles in SBR vulcanizate by mapping spectrogram

图像二值化^[12]是根据图像中灰度级的差异将图像设置成黑白两色,即只有两种像素的图像,这可节省图像存储空间,加快图像处理过程,提高图像处理效率。由于图像中氧化锌颗粒颜色远远深于炭黑,所以在图像二值化时选取不同的阈值可实现图像的选择性呈现,如图4所示。

对同时含有炭黑颗粒和氧化锌颗粒的4(a)图像和仅含氧化锌颗粒的4(b)图像进行代数运算(相减),得到仅含有炭黑颗粒的二值化4(c)图像。

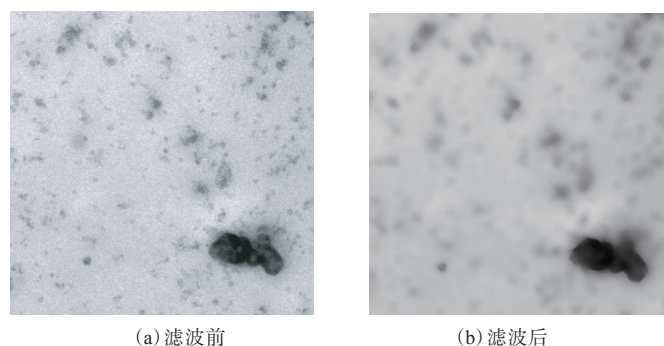


图3 滤波前后SBR硫化胶的HR-TEM图像

Fig. 3 HR-TEM images of SBR vulcanizate before and after filtering

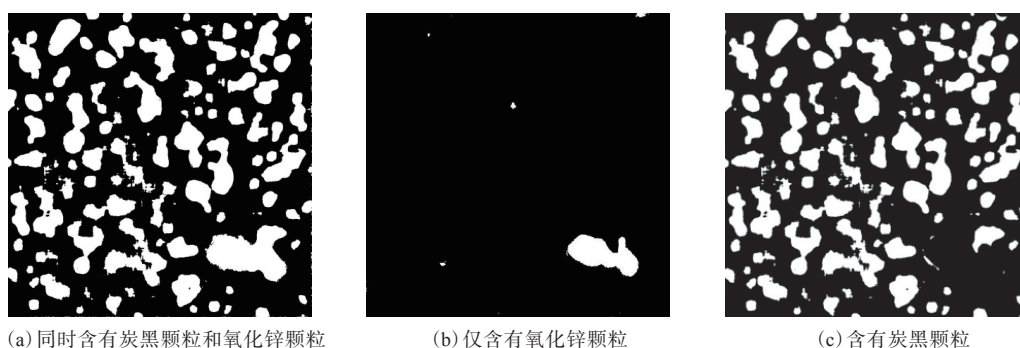


图4 SBR硫化胶的HR-TEM图像二值化

Fig. 4 Binarization of HR-TEM images of SBR vulcanizate

3 建立SBR硫化胶炭黑分散等级判别方法

3.1 模糊综合评价理论

模糊综合评价理论认为:对于一种事物的评价,往往涉及到多个方面即多个因素,不能以单一因素评价,而是以多个因素对其进行综合评价,这有利于提高评价结果的科学性与准确性。模糊综合评价过程分以下5步进行。

第1步,建立影响评价对象的 n 个因素 $u_1, u_2, u_3, \dots, u_n$ 组成的因素集(U)。

第2步,建立 m 个评价结果 $v_1, v_2, v_3, \dots, v_m$ 组成的评价集(V)。

第3步,由于 U 中各因素的地位未必相等,分别对各因素分配权值 $a_1, a_2, a_3, \dots, a_n$,建立权重集(A), a_i 为对第 i 个因素的权值,一般规定 $\sum_{i=1}^n a_i = 1$ 。

第4步,建立单因素评价矩阵(R),如式(1)。

$$R = \begin{pmatrix} R_1 \\ R_2 \\ \vdots \\ R_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} & \cdots & r_{1m} \\ r_{21} & r_{22} & \cdots & r_{2m} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ r_{n1} & r_{n2} & \cdots & r_{nm} \end{pmatrix} \quad (1)$$

R_i 表示仅从因素 u_i 考虑的评价结果; r_{ij} 表示对

因素 u_i 的评价结论为 v_j 的可能性分布,或者说表示 u_i 在抉择 v_j 上的可能性程度,即 u_i 对 v_j 的隶属程度。

第5步,将 A 与 R 相乘如式(2),得到模糊综合评价集(B)。

$$B = A \times R = (a_1 \ a_2 \ \cdots \ a_n) \begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} & \cdots & r_{1m} \\ r_{21} & r_{22} & \cdots & r_{2m} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ r_{n1} & r_{n2} & \cdots & r_{nm} \end{pmatrix} = (b_1 \ b_2 \ \cdots \ b_n) \quad (2)$$

$$b_j = \sum_{i=1}^n a_i r_{ij} \quad (3)$$

B 是 V 各种抉择的可能性因数,按最大隶属度原则选择最大 b_j 对应的 v_j 作为综合评价结果。

3.2 SBR硫化胶炭黑分散等级判别方法

针对所建立的SBR硫化胶中炭黑分散状况评价方法,对于模糊综合评价的第1步,评价对象的 U 为从HR-TEM图像中获取的表征炭黑分散状况的3个特征参数,即SFD,DDV和CDV。

对于模糊综合评价的第2步, V 是GB/T 6030—2006中炭黑分散状况,为1—9级。

对于模糊综合评价的第3步, $A = (0.5, 0.3, 0.2)$,其是由试验中多次尝试调整得到的最佳参

数。由于3个特征参数中只有SFD可以表征炭黑的分散度,其他2个特征参数都是表征炭黑均一性,所以SFD的权重较大为0.5。

对于模糊综合评价的第4步, R 需根据隶属函数来判断评价对象的 U 中每个因素属于 V 的可能性,隶属函数的确定有多种方法,如模糊统计法、指派法和二元对比排序法等。其中,指派法隶属函数是一种主观的方法,它根据问题的性质套用现成某些形式的模糊分布,然后根据测量数据确定分布中所含的参数。确定隶属函数时需考虑实

践经验,即先根据统计试验,然后利用理论来综合确定^[13-16]。本研究所使用的隶属函数为梯形模糊分布函数 $f(x)$,如图5所示。

根据图5可计算出 R 为一个三行九列的因素集,每一行表示每个因素属于9个等级的可能性。

对于模糊综合评价的第5步,将 A 与 R 相乘得到 B ,根据最大隶属度原则,可判定图像的炭黑分散状况所属等级。

SBR硫化胶的HR-TEM图像中炭黑分散等级判定的演示,如图6所示。

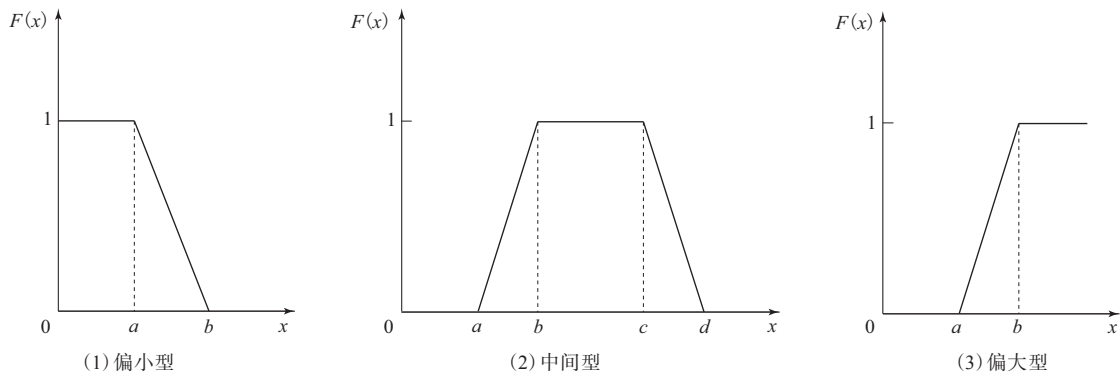


图5 梯形模糊分布函数

Fig. 5 Trapezoidal fuzzy distribution functions

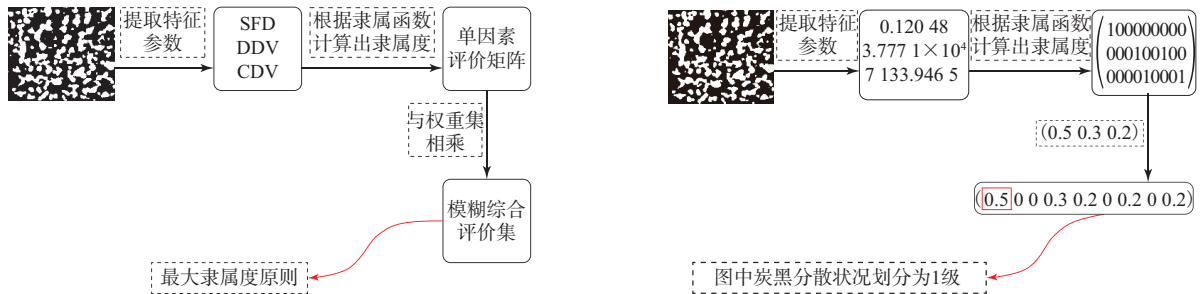


图6 SBR硫化胶的HR-TEM图像中炭黑分散等级判定的演示

Fig. 6 Demonstration of determination of carbon black dispersion grade in HR-TEM image of SBR vulcanizate

从图6可以看出,通过提取HR-TEM图像的特征参数SFD,DDV和CDV(特征参数的提取可对炭黑的分散状况做定量描述),再通过隶属函数计算出每个特征参数属于每个等级的可能性(每一行代表对应特征参数属于每个等级的可能性即单因素评价矩阵),最后单因素评价矩阵与权重集相乘得到模糊综合评价集,该集合表示图像的炭黑分散状况属于每个等级的可能性,找到集合中最大值所属等级,以确定提取图像的炭黑分散状况所属等级。

4 结论

(1) 区别于传统的人工识别法,使用图像处理结合模糊综合评价理论建立SBR硫化胶炭黑分散等级判别方法,可实现SBR硫化胶中炭黑分散等级的确定。

(2) 提取HR-TEM图像的特征参数SFD, DDV和CDV,根据隶属函数计算出 R , R 与 A 相乘得到 B ,根据最大隶属度原则判定所测SBR硫化胶炭黑分散等级。

参考文献:

- [1] 钟立才. 不同炭黑分散度胶料的拉伸力学性能的实验研究[J]. 环海经济展望, 2018 (2): 192.
ZHONG L C. Experimental study on the tensile mechanical properties of compounds with different carbon black dispersions[J]. Economic Outlook of the Bohai Sea Rim, 2018 (2): 192.
- [2] 那洪东. 关于炭黑分散性之评价[J]. 世界橡胶工业, 2017, 44 (5): 36-40.
NA H D. Evaluation of the dispersibility of carbon black[J]. World Rubber Industry, 2017, 44 (5): 36-40.
- [3] GALLOWAY J A, MONTMINY M D, MACOSKO C W. Image analysis for interfacial area and cocontinuity detection in polymer blends[J]. Polymer, 2002, 43 (17): 4715-4722.
- [4] 田春燕, 邱磊, 张静. 球磨处理炭黑对PMMA复合材料性能的影响[J]. 塑料科技, 2021, 49 (5): 20-23.
TIAN C Y, QIU L, ZHANG J. Effect of ball milling carbon black on properties of PMMA composites[J]. Plastics Science and Technology, 2021, 49 (5): 20-23.
- [5] 龚良文. 基于图像处理的橡胶中炭黑分散度评价方法研究[J]. 数字技术与应用, 2016 (7): 65-67.
GONG L W. Research on evaluation method of carbon black dispersion in rubber based on image processing[J]. Digital Technology and Application, 2016 (7): 65-67.
- [6] MOROZOV I A, SOLODKO V N, KURAKIN A. Quantitative study of filled rubber microstructure by optical and atomic force microscopy[J]. Polymer Testing, 2015 (44): 197-207.
- [7] ANAND P, RADEK S, SANTANU C, et al. Understanding fracture of a carbon black filled rubber compound using material force theory[J]. Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 2020, 108: 102649-102653.
- [8] KOHJIYA S, KATOH A, SHIMANUKI J, et al. Three-dimensional nano-structure of in situ silica in natural rubber as revealed by 3D-TEM/electron tomography[J]. Polymer, 2005, 46 (12): 4440-4446.
- [9] OHSER J, LACAYO-PINEDA J, PUTMAN M, et al. Estimation of filler macro-dispersion in rubber matrix by radiometric stereo microscopy[J]. Journal of Microscopy, 2019, 274 (1): 32-44.
- [10] LAW T, ITOH H, SEKI H. Image filtering, edge detection, and edge tracing using fuzzy reasoning[J]. Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence, 1996, 18 (5): 481-491.
- [11] WAQUIER L, MYLES B S, HENRARD L, et al. Quantitative measurement of nanoparticle release from rubber composites during: Fabrication and testing[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2020, 22 (9): 1-10.
- [12] DEMIRKAYA O, ASYALI M, SAHOO P. Image processing with Matlab: Applications in medicine and biology[M]. Los Angeles, CRC Press, 2008.
- [13] 李士勇. 工程模糊数学及应用[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2004.
- [14] HASSINGER I, LI X L, ZHAO H, et al. Toward the development of a quantitative tool for predicting dispersion of nanocomposites under non-equilibrium processing conditions[J]. Journal of Materials Science, 2016, 51 (9): 4238-4239.
- [15] 李显丽. 橡胶炭黑分散度等级测定系统的设计与开发[D]. 北京: 北京交通大学, 2004.
- [16] 季廷伟. 板料成形工艺智能设计关键技术研究[D]. 济南: 山东大学, 2008.

收稿日期: 2021-09-16

Determination of Carbon Black Dispersion Grade in SBR Vulcanizate Based on Image Processing

HE Jing¹, XIE An¹, WU Junqing¹, LU Xiang'an², CHEN Chuanzhong³, ZHANG Ming¹

[1. Yangzhou University, Yangzhou 225002, China; 2. Guangling College of Yangzhou University, Yangzhou 225002, China; 3. China (Yangzhou) Material Handling Tech-Engineering Ltd, Yangzhou 225009, China]

Abstract: The dispersion of carbon black in styrene-butadiene rubber (SBR) vulcanizates was obtained by high-resolution transmission electron microscope (HR-TEM), and the position of zinc oxide particles in the HR-TEM image was located combined with the mapping spectrum. The binary image containing only carbon black particles was then obtained by algebraic operations between images based on the image processing theory using Matlab. Finally, a quantitative evaluation method of carbon black dispersion in HR-TEM images was established based on the fuzzy comprehensive evaluation theory, and the determination of the carbon black dispersion grade was achieved. The results showed that, compared with the traditional manual identification method, the method based on image processing could achieve quantitative analysis of the dispersion status of carbon black in SBR vulcanizate, and this method improved the accuracy and reliability of the determination of carbon black dispersion grade to a certain extent.

Key words: image processing; carbon black; dispersion grade; SBR; HR-TEM; fuzzy comprehensive evaluation