

采用扫描电子显微镜分析硫化胶耐磨性能探索

郑善亮,郑丽娜,吴爱芹

(怡维怡橡胶研究院有限公司,山东 青岛 266045)

摘要:介绍一种硫化胶耐磨性能评价新方法。将硫化胶薄片在磨砂玻璃表面摩擦,然后对摩擦区域进行扫描电子显微镜微观成像,并对图像中的山脊状斑纹进行分析,发现平均山脊状斑纹间距与硫化胶耐磨性能存在一定相关性。一般来说,硫化胶耐磨性能越差,山脊状斑纹间距越大。该方法具有参考意义,但有待进一步完善。

关键词:硫化胶;耐磨性能;摩擦;山脊状斑纹;扫描电子显微镜

中图分类号:TQ330.7⁺3

文章编号:2095-5448(2019)09-0526-04

文献标志码:A

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2019.09.0526

耐磨性能是橡胶制品的重要物理性能之一,与橡胶材料的使用寿命、安全性和环保性密切相关。橡胶耐磨性能评价方法和耐磨性能机理研究始于20世纪50年代,已经取得了许多成果,对橡胶耐磨性能的认识也愈加深刻^[1-3]。

目前各大实验室评价橡胶耐磨性能使用较多的方法仍然是阿克隆磨耗和DIN磨耗。阿克隆磨耗量按照GB/T 1689—2014《硫化橡胶耐磨性能的测定(用阿克隆磨耗机)》测试。DIN磨耗量按照GB/T 9867—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶耐磨性能的测定(旋转辊筒式磨耗机法)》测试。有很多实验室自主开发了橡胶耐磨性能评价体系。但是以上所有方法一般都局限于耐磨性能的宏观评价,并且测试过程中因反复摩擦试样同一区域位置而在砂轮上形成一层包覆胶,从而影响后续测试的准确性,所以测试结果误差较大。成品轮胎道路试验可以比较准确地反映轮胎胎面胶的耐磨性能,但是测试周期长、投资大。

扫描电子显微镜(SEM)是材料微观形貌分析的常规仪器。本工作将SEM引入橡胶摩擦纹路分析中,对SEM在硫化胶耐磨性能评价中的应用进行了深入研究,首先将已知不同耐磨性能的硫化胶薄片在磨砂玻璃上沿着不同的路径进行摩擦,

以避免因反复摩擦同一区域而造成的橡胶残留问题,然后将摩擦过的区域进行SEM微观成像,发现了一些有参考价值的结果。

1 实验

1.1 主要原材料

炭黑,牌号为N134, N330, N660, N762和N990,美国卡博特公司产品。

1.2 配方

对比配方:天然橡胶(NR) 100,氧化锌 4,硬脂酸 2,防老剂6PPD 1,不溶性硫黄 1,促进剂TBBS 1.5。

5个试验配方在对比配方的基础上分别添加50份炭黑N134, N330, N660, N762和N990。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机,上海双翼橡胶机械厂产品;XSM-1/10~120型橡塑密炼机,上海科创橡塑机械有限公司产品;XLB-D600×600型平板硫化机,浙江湖州东方机械有限公司产品;Nova NanoSEM 450型SEM,美国FEI公司产品;磨砂玻璃(20 cm×20 cm);摩擦轮,自制。

1.4 试样制备

1.4.1 炭黑填充胶

NR在密炼机中混炼50 s,加25份炭黑,混炼1 min后加剩余25份炭黑和小料,混炼2 min后排胶,胶料在开炼机上混炼均匀,下片。

胶料在平板硫化机上硫化成厚度约为200 μm

作者简介:郑善亮(1981—),男,山东青岛人,怡维怡橡胶研究院有限公司工程师,硕士,主要从事橡胶材料的电子显微镜表征工作。

E-mail:zhengsl@stonelab.com.cn

的薄胶片。

1.4.2 无炭黑填充胶

NR在密炼机中混炼50 s,加入所有小料,混炼2 min后排胶,胶料在开炼机上混炼均匀,下片,在平板硫化机中硫化成厚度为200 μm 的薄胶片。该胶片不含炭黑。

1.5 摩擦试验

对6个硫化胶试片进行摩擦试验。首先在硫化胶试片上裁下20 mm(长度) $\times$ 5 mm(宽度)的胶条,并将胶条用双面胶带粘在自制的摩擦轮上(如图1所示),然后将摩擦轮置于20 cm $\times$ 20 cm磨砂玻璃上,使胶条与磨砂玻璃表面相接触(如图2所示),以10 cm $\cdot$ s $^{-1}$ 的速度向前拉动摩擦轮,移动中重复不同的路径使总移动距离达到0.2 m,试验结束后取下胶条并粘在SEM样品台上,使摩擦过的部位朝上放置。



图1 胶条粘结在摩擦轮上



图2 胶条朝下置于磨砂玻璃上

1.6 SEM表征条件

SEM着陆电压为1 kV,并开启样品台减速功能,束斑尺寸(spot)为2.0,放大倍数为2 000,信号检测器选用环形背散射(CBS)探头。

6个硫化胶试片都选择在摩擦区域成像。

2 结果与讨论

2.1 摩擦前胶条的SEM分析

图3为摩擦前炭黑N134填充胶条的SEM照片。从图3可以看出,胶条表面平坦,只有少数填料裸露在表面。其他5个胶条摩擦前形貌与之相似。

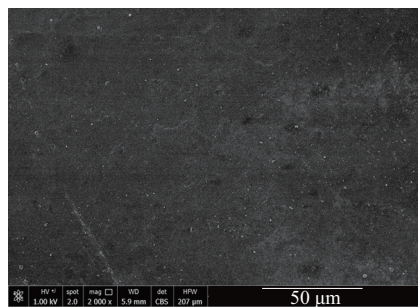


图3 摩擦前炭黑N134填充胶条的SEM照片

2.2 摩擦后胶条的SEM分析

图4—8分别为摩擦后炭黑N134, N330, N660, N762和N990填充胶条的SEM照片。图9为摩擦后不含炭黑的胶条的SEM照片。

由图4—9可以看出,6个胶片在磨砂玻璃摩擦后,表面都形成了与摩擦方向垂直的山脊状斑纹,并且在同一图像中的山脊斑纹间距基本相等,高

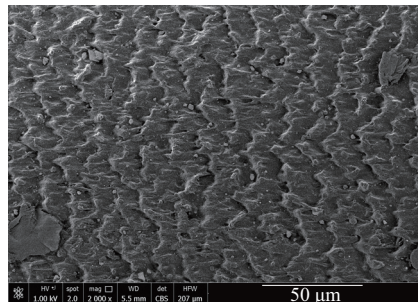


图4 摩擦后炭黑N134填充胶条的SEM照片

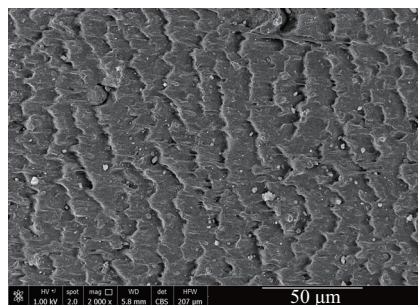


图5 摩擦后炭黑N330填充胶条的SEM照片

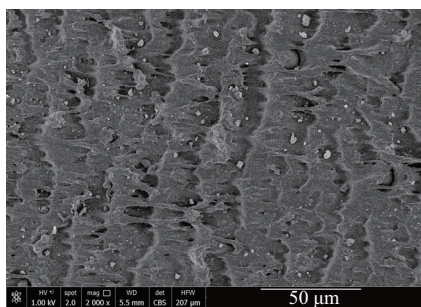


图6 摩擦后炭黑N660填充胶条的SEM照片

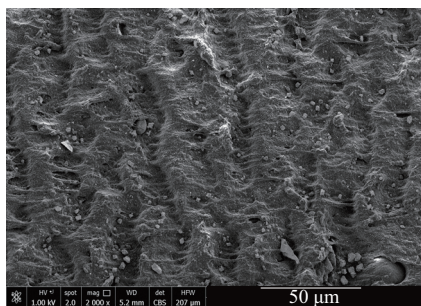


图7 摩擦后炭黑N762填充胶条的SEM照片

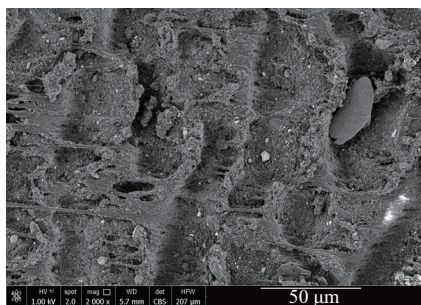


图8 摩擦后炭黑N990填充胶条的SEM照片

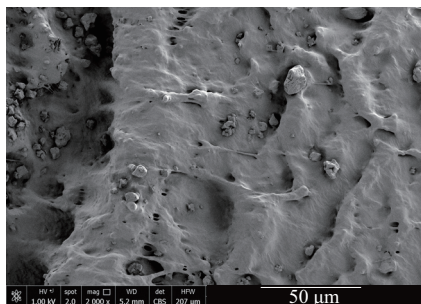


图9 摩擦后不含炭黑的胶条的SEM照片

度相同。据文献[4]报道,山脊斑纹形成的原因为:在垂直与切向双重力的作用下,橡胶表面发生周期性撕裂,并导致舌状物生成,然后在切向力作用下舌状物根部发生断裂而逐渐形成山脊状斑纹突起。S. W. Zhang等^[2]也介绍了影响山脊状斑纹间

距的因素,但未说明山脊斑纹间距与橡胶耐磨性能的关系。

本工作中使用了5种标准炭黑(炭黑N134, N330, N660, N762和N990),其比表面积和结构度依次降低,炭黑填充胶条的耐磨性能也依次降低,主要原因是随着炭黑比表面积和结构度的降低,结合胶逐渐减少,而橡胶耐磨性能与结合胶存在正相关性,一般结合胶越多,橡胶的耐磨性能越好^[5]。因此本试验中图4—8所对应的炭黑填充胶条的耐磨性能逐渐降低。仔细观察图4—9可发现山脊状斑纹间距逐渐增大,由于6个胶条的摩擦试验条件完全一致,所以不难推断橡胶耐磨性能与摩擦后胶条表面的山脊状斑纹间距存在一定相关性,即橡胶耐磨性能越差,胶条表面的山脊状斑纹间距越大。

分析认为,随着结合胶的减少,橡胶与炭黑之间的相互作用依次降低,舌根断裂长度依次增大,进而导致山脊斑纹间距依次变大。

本工作在完全相同的摩擦试验条件下,通过测量摩擦后胶条表面的山脊状斑纹间距来反映橡胶的耐磨性能,这是一种快捷有效的方法。此方法的可靠性如在后期得到进一步证实,在橡胶耐磨性能评价方面将获得很大的应用前景。

3 结语

如何快速准确地对硫化胶耐磨性能进行评估是橡胶行业所面临的一大挑战。本工作利用先进的SEM对摩擦后胶条的微观形貌进行分析,获得了具有参考意义的结果。在试验条件完全相同的情况下,随着硫化胶耐磨性能的降低,山脊状斑纹间距逐渐增大,这是以前的文献没有报道过的,对硫化胶耐磨性能评价方法的探索和改进具有重要意义,但此方法可靠性仍需大量实验进行论证,争取早日将此方法推向实际应用。

参考文献:

- [1] Schallamach A. Abrasion of Rubber by a Needle[J]. Journal of Polymer Science, 1952, 9(5): 385-404.
- [2] Zhang S W. Mechanisms of Rubber Abrasion in Unsteady State[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1984, 57(4): 755-768.
- [3] Ettles C M, Shen J H. The Influence of Frictional Heating on the

Sliding Friction of Elastomers and Polymers[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1988, 61(1): 119-136.
[4] 吕仁国, 李同生, 刘旭军. 橡胶摩擦磨损特性的研究进展[J]. 高分

子材料科学与工程, 2002, 18(5): 12-15.
[5] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.

收稿日期: 2019-03-30

Study on Method of Analyzing Wear Resistance of Vulcanizate by Scanning Electron Microscope

ZHENG Shanliang, ZHENG Li'na, WU Aiqin

(EVE Rubber Institute Co., Ltd., Qindao 266045, China)

Abstract: A new evaluation method for the wear resistance of vulcanizate was introduced. The vulcanized sheet was rubbed on the surface of frosted glass. Then the friction region was imaged by scanning electron microscopy (SEM), and the ridge marking appeared in the images was analyzed. It was found that there was a certain correlation between the average ridge spacing and the wear resistance of vulcanizate. In general, the worse the wear resistance of vulcanizate was, the larger the average ridge spacing was. This method could be used for evaluation of the wear resistance but needed further study.

Key words: vulcanizate; wear resistance; friction; ridge marking; scanning electron microscopy

米其林集团发布2019年上半年财报

日前, 米其林集团正式公布2019年上半年财报。2019年上半年米其林销售额达117.81亿欧元, 同比增长11%。这主要得益于强劲的价格组合效应、积极的货币效应及新收购业务的出色表现。

财报显示, 市场环境比预期更为严峻, 但米其林集团仍获得不凡的业绩, 2019年上半年业务线营业利润同比增长8%, 达14.38亿欧元。但是轮胎销量同比下降0.9%。在乘用车和轻卡轮胎业务方面, 米其林继续保持市场地位, 但原配轮胎需求下降导致整体销量下降2%。卡车轮胎销量同比降低1%, 总体保持稳定, 主要得益于服务和解决方案的落实。矿用轮胎业务进一步增长, 有助于抵消农业轮胎销量急剧下降的不利影响。

得益于持续的价格管理和产品组合价值的提升, 价格组合和原材料效应产生了7 900万欧元净增长, 扣除通胀因素带来的影响后, 竞争力管控使利润增长4 000万欧元。此外, 收购芬纳和卡摩速

带来了1.01亿欧元的贡献。

米其林集团首席执行官Florent Menegaux表示: “在剧烈动荡的市场中, 米其林通过严格的价格管理和竞争力计划, 证明了其保持盈利的能力。近期的收购项目也带来了强劲的贡献。商业环境在不断变化, 而集团将稳步实施其竞争力计划和严格的定价政策, 以保持轮胎业务中的领先地位, 并继续落实增长战略。”

根据米其林集团2019年度指导方针, 乘用车和轻卡轮胎市场全年预计将下降1%, 替换轮胎市场1%的微弱增长无法抵消原配轮胎市场4.4%的急剧收缩。2019年下半年卡车轮胎市场预计将进一步萎缩, 全年将下降2%。矿用轮胎和飞机轮胎市场会继续扩大, 抵消农业轮胎和建筑轮胎市场原配轮胎需求的急剧下降。

米其林表示, 其2019年销量增长符合全球市场趋势; 在恒定汇率下, 业务线营业利润将超越2018年(不包括芬纳和卡摩速预期贡献的1.5亿欧元); 结构性自由现金流将突破14.5亿欧元。

(本刊编辑部)

欢迎向《橡胶科技》《橡胶工业》《轮胎工业》投稿