

利用拉伸强度分布检测橡胶中的未分散填料及其他裂纹前兆

章羽 编译

(全国橡塑机械信息中心, 北京 100143)

拉伸试验是橡胶实验室中最常见的物理测量方法之一。通过评估5个重复试品的平均或中位应力-应变行为,可以快速且全面地评估橡胶的力学性能。通过测试更多重复试品来表征拉伸强度分布或统计失效群体,拉伸测试可以提供更多关于橡胶配方效果、混炼质量及其对产品耐久性的影响的信息。本文旨在强调这种简单且有用的测试方法。

拉伸强度、疲劳寿命及其他与橡胶断裂相关的力学性能,会受到材料中裂纹前驱体大小和类型的显著影响。裂纹前驱体也称为缺陷、瑕疵或夹杂物。裂纹前驱体可能来自橡胶混炼过程中未完全分散的配方成分,例如填料团聚体。或者原材料中的杂质,例如天然橡胶中的灰尘或球焦中的筛余物、炭黑中的砂砾等,也可能成为导致橡胶出现裂纹的关键缺陷。近年来,对橡胶中裂纹前驱体的表征研究引起了广泛的科学兴趣,且这一研究趋势将持续下去,因为缺陷/夹杂物对橡胶制品的耐久性具有重要影响。

橡胶中的裂纹前驱体存在尺寸分布,这导致了拉伸强度和疲劳寿命的分布,缺陷越大,强度越低,寿命越短。熟悉橡胶疲劳测试的人士可能记得,有时试品会在显著较低的循环次数下失效,与多份试品测试的疲劳寿命中位数相比有时甚至低一个或两个数量级。这是因为该试品中的缺陷相对于中位数缺陷尺寸而言较大。在实验室测试中,当橡胶中的缺陷浓度较低时,检测那些会降低寿命的大型裂纹前驱体可能会面临挑战。因此,需要测试多个拉伸试品以采样足够的橡胶体积,从而定位这些大型缺陷。

拉伸测试和疲劳测试均可用于检测裂纹前兆的存在及其分布,其中拉伸测试因测量速度快而常被优先采用。

本文中,作者阐述了表征拉伸强度分布的具体方法,其中包括对测试重复次数(5、10、20和50)影响

的分析,这一内容此前未曾发表。本文还阐明了炭黑分散的影响,以强调该测试方法在评估填料分散方面的实际用途。然后,讨论了密炼机尺寸和转子类型对炭黑填充丁腈橡胶(NBR)配方混炼质量的影响的新结果,该结果通过拉伸强度分布进行分析,同时分别使用光学显微镜(Dispergrader)和X射线计算机断层扫描(μ CT)来量化炭黑分散和氧化锌分散以进行比较。

1 实验细节

本研究考虑的橡胶配方由100份/百份橡胶(phr)的丁腈橡胶(NBR)组成,其丙烯腈含量为28%,95份/百份N550炭黑(填充量为31%),5份/百份氧化锌以及硫基硫化体系。其他配方细节为专有信息。使用三种不同的密炼机,以相同的原料批次对填充炭黑的丁腈橡胶配方进行混炼。使用切向型转子式Proteo1.6L实验室密炼机,填充系数为0.75,所得胶料命名为LT(实验室切向型)。使用配备交错转子的Shaw4.7 L实验室密炼机,填充率为0.70,所得胶料命名为LI(实验室交错)。使用配备切向型转子的57 L生产密炼机,填充率为0.57,所得胶料命名为PT(生产切向型)。首先进行第一道(非生产性)混炼,直到温度下降到130~135 °C之间。其他混炼细节属于专有信息,但可以说明的是,混炼遵循了标准的两遍混炼方法,三台密炼机的混炼条件和原料添加顺序基本相似。

根据ASTMD7723标准,使用Alpha Technologies公司的AlphaView分散仪确定硫化橡胶刀片切割表面的炭黑分散情况。使用微米级分辨率X射线计算机断层扫描(μ CT)评估橡胶中氧化锌的分散情况。使用的 μ CT仪器是RX Solutions公司的Easytom型号,配有160 kVx射线管,测量参数如下:60 kV张力、200 μ A输入强度、焦点到目标的距离为20 mm、焦点到探测器的距离为318 mm、帧速率为每秒八幅图像、像素尺寸为

8 μm 。对每种材料的总体积为0.9 cm^3 (900 mm^3)，使用五块堆叠的橡胶进行了 μCT 分析，每块橡胶的尺寸约为10 $\text{mm} \times 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 。

拉伸应力-应变测量使用 LabsCubed 公司的 CubeOne 自动拉伸试验机进行，测试遵循 ASTM D412 标准。使用的试品几何形状为 ASTM D412 C 型哑铃，其规格长度为 33 mm ，宽度为 6 mm ，厚度为 2.05 mm （测试材料的平均厚度）。本文稍后将讨论填充有 N550 炭黑（填充量为 20%）的丁苯橡胶（SBR）的拉伸测试，该测试使用了 50 个 DIN 53504-S2 型哑铃重复试品，其规格长度为 25 mm ，宽度为 4 mm ，厚度为 2.1 mm ，因此测试的材料总体积为 10.5 cm^3 （每个试品 0.21 cm^3 ）。

2 结果和讨论

Robertson、Tunnicliffe 及其同事在 2020 年的一项研究的结果可以说明如何根据测试数据构建抗拉强度分布，还可以说明添加更多的试品如何提高分布保真

度。之前的出版物报告了 50 个重复试品的强度分布，但访问这些原始数据后，本作者可以考虑前 5 个重复试品、前 10 个和前 20 个，以及总共 50 个重复试品的相关结论。表 1 报告了之前研究中用 N550 炭黑增强的两种 SBR 胶料的前 5 个复制试品的拉伸强度值（断裂时的工程应力， σ_b ），这里称为 MixA 和 MixB。第一步是简单地将重复强度从低到高排序，如表所示，这些是分布的 x 轴值。分布的 y 轴是失败分数 $F(\sigma_b)$ ，从 0（没有试品失败）到 1（所有试品都失败）。在失效分布中，当一个试品断裂时，失效的总体分数为 $1/n$ ，其中 n 是试品重复的数量。因此， $F(\sigma_b)$ 以 $1/n$ 的增量从 0 变为 1，对于 5 个重复的情况，等于 0.2（20%）。这一代 $F(\sigma_b)$ 用作分布的 y 轴，如表 1 最右侧列所示。

根据表 1 中的基本数据处理得出的 MixA 和 MixB 的强度分布如图 1(a) 所示。对 10 次重复、20 次重复和 50 次重复采用了同样的方法，得出的分布分别如图 1(b)、1(c) 和 1(d) 所示。

表 1 两种填充炭黑的丁腈橡胶的 5 个重复拉伸强度数据

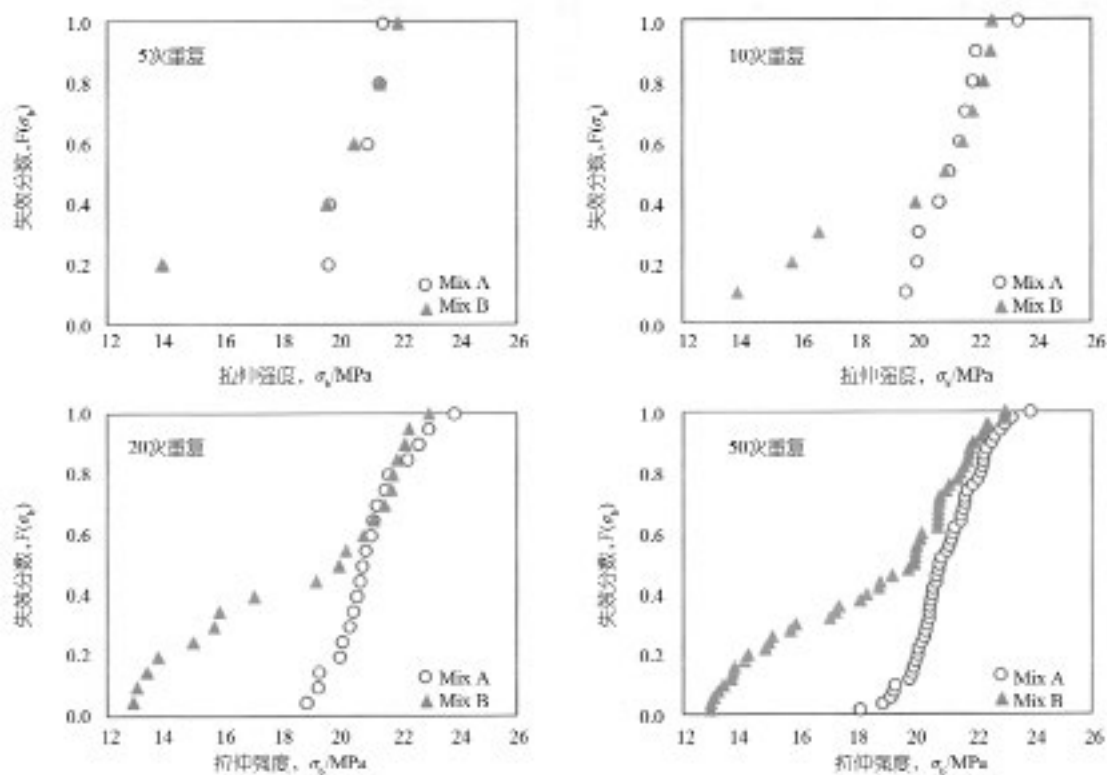
试品编号	未排序的 MixA. 的断裂应力 /MPa	未排序的 MixB. 的断裂应力 /MPa	排序的 MixA. 的断裂应力 /MPa	排序的 MixB. 的断裂应力 /MPa	失败率
1	20.81	19.43	19.48	13.86	0.2
2	21.33	13.86	19.53	19.43	0.4
3	19.53	20.36	20.81	20.36	0.6
4	19.48	21.83	21.22	21.23	0.8
5	21.22	21.23	21.33	21.83	1

除了 MixB 的一个低强度数据点外，MixA 和 MixB 在 5 个重复样本中的强度分布相似图 1(a)。再增加 5 个重复样本，共 10 个重复样本图 1(b) 显示，MixB 在前 5 个重复样本中的低 σ_b 值并非离群值或错误的测试结果。在最初发表的论文中，MixA 被称为对照组。该论文将 MixB 称为珠低值，它与对照组完全相同，只是在双辊研磨机中加入了直径 (d) 为 0.5 mm 的固体玻璃珠，其含量为 0.09 份，作为模型缺陷。通过图 1 所示的拉伸强度分布可以检测到这种低含量的大型玻璃夹杂物的存在。即使只有五次重复，也有一个 MixB 试品因玻璃珠裂纹前兆而在低强度值下失效。这个低强度失效是一个非常重要的数据点，因为该试品的结果检测出了混炼物中玻璃珠的存在。然而，在五次重复的标准测试中，拉伸强度的单个低值可能一般不会被重视，尽管它对了解产品的可靠性非常重要。

根据作者的经验，对于 5 个重复试品的拉伸数据的统计处理，橡胶行业有两种常见的方法。一种方法

是剔除低值和高值，取其余三个值的平均值；另一种方法是只使用中值、使用表 1 中 5 个重复样本的数据来比较 MixA 和 MixB，会得出它们的抗拉强度基本相同的结论，而忽略了一个关键事实，即 MixB 的胶料中含有大量玻璃夹杂物。测试 5 个以上的重复样本会增加检测到低浓度大型裂纹前驱体的可能性，即使在标准的 5 次重复测试之外没有额外的重复测试，监测而不是丢弃 5 次重复测试中的低值仍然有助于跟踪混炼质量和原材料中是否存在污染物。在橡胶混炼过程中，采用统计过程控制方案，通过定期监测拉伸强度的中位数和最低值，将是一种行之有效的方法。

未分散的填料团聚体是橡胶中裂纹前兆的来源，因此拉伸强度分布对填料分散状态非常敏感。对一种与对照丁苯橡胶材料具有相同结构且 N550 炭黑的分散度较低的混炼物，也进行了拉伸测试，使用了 50 个重复样本。图 2 比较了对照组材料和低分散组材料的强度分布，包括图 2(a) 中已讨论过的失效分数 $F(b)$ 及其



(a) 5 次重复；(b) 10 次重复；(c) 20 次重复；(d) 50 次重复

图1 两种炭黑填充 SBR 胶料在不同试样重复次数下的拉伸强度分布

导数，即概率密度、图2(a)中的实线是Weibull统计分布函数对同一图中拉伸强度数据点的拟合、图2(a)中Weibull统计分布函数的导数用于生成图2(b)中的概率密度曲线。图2(b)中突出显示的一个重要影响是，由于贫分散材料的平均填料分散度降低，强度分布的主要部分向较低强度移动了约2.5 MPa。

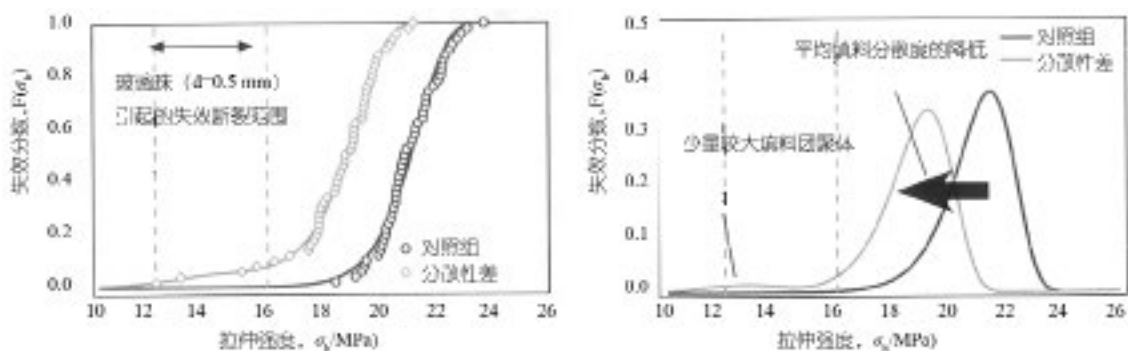
这与干涉显微镜技术（ASTMD2663，方法D）的填料分散结果一致，该技术产生的差分散度的分散指数为88.3%，而对照组为99.5%。在50个12~16 MPa范围内失效的试品中，分散性较差的胶料的 σ_b 群体也包括一个低强度尾部。这与含有 $d=0.5$ mm玻璃珠的其他胶料的试品失效的较低强度范围相同。这意味着在与0.5 mm玻璃珠夹杂物相同的强度范围内，有少量的炭黑团，其尺寸足够大，可以产生失效。干涉显微镜色散分析未检测到这些超大填料团聚体：它们仅通过抗拉强度分布显示出来。

针对采用N550炭黑增强的丁腈橡胶（NBR）配方，在31%（体积分数）这一相对较高的填料负载条件下，我们进一步探究了强度分布在量化填料分散效果方面的作用。实验中，我们采用了一台57 L的生产型切向型密炼机，以及两台实验室密炼机：一台1.6 L

的切向型密炼机和一台4.7 L的啮合型式密炼机。将工厂用于生产批量胶料混炼的同一批原材料送往实验室进行小规模混炼试验，旨在最大限度减少橡胶成分的差异，以便将研究重点集中在密炼机的尺寸和类型上。我们采用了自动拉伸试验机（即LabsCubed公司的CubeOne机型），以最大限度地减少测试中的不一致性，从而确保复制试品的任何强度变化均可归因于材料内部裂纹前驱体的真实异质性。根据实验细节部分的描述，我们对每种材料均测试了36个ASTMD412C型哑铃试品的复制品，这些试品的橡胶总体积达到了14.6 cm³。

在36个试品的拉伸试验中取样的橡胶总体积比之前使用CB填充SBR的50个试品取样的10.5 cm³体积大39%，因为之前的研究使用了较小的DIN53504-S2型哑铃。之所以提出这一点，是因为在寻找低浓度下存在的裂纹前驱体时，相关的不是拉伸试品的数量，而是测试的橡胶体积。考虑到本工作中混炼的NBR胶料的生产批次大小为32.5 L（32 500立方厘米），在轮胎胶料等批次的行业中可能会大10倍，即使测试了数百个标准哑铃试品，也仍将抽样不到该批次的1%。

图3显示了CB填充NBR配方与三种不同密炼机混



(a) 不合格分数结果(符号)和 Weibull 函数拟合结果(线条); (b) 根据 Weibull 函数拟合确定的概率密度
图2 对照组炭黑填充 SBR 胶料与配方相同, 但炭黑分散性较差的胶料的拉伸强度分布比较

炼的强度分布。该图显示了前5个重复试品图3(a)、前10个重复试品的强度分布图3(b)和总共36个试品的强度分布图(3c)。总体观察结果是, 与36个样本的高分辨率视图相比, 5个样本没有为不同密炼机的相对分布提供足够的清晰度。然而, 用10个样本表征分布, 得到的分布与用36个样本评估的分布基本相同。根据这些发现, 可以解释密炼机提供的相对胶料混炼质量(填料宏观分散)为: 1.6 L切线>4.7 L啮合型~57 L切

线。

与用4.7 L相互啮合型的密炼机(LI胶料)混炼相比, 用1.6 L切向型密炼机(LT胶料)混炼的NBR配方的所述混炼改进, 如从相对强度分布表征的, 与这些胶料的炭黑分散和氧化锌分散的单独分析一致。应用 Dispersgrader 光学显微镜方法可以量化炭黑分散(表2, 图4), 与LI相比, LT的平均团聚体尺寸更小(6.2 μm对10.8 μm), Z值分散度更高(94.4%对61.1%)。

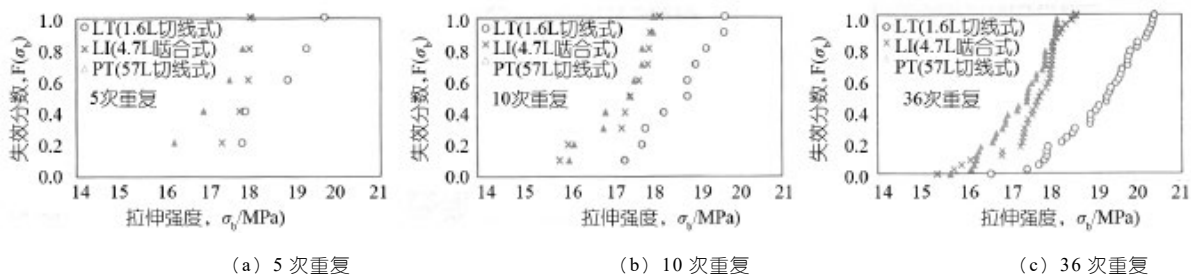
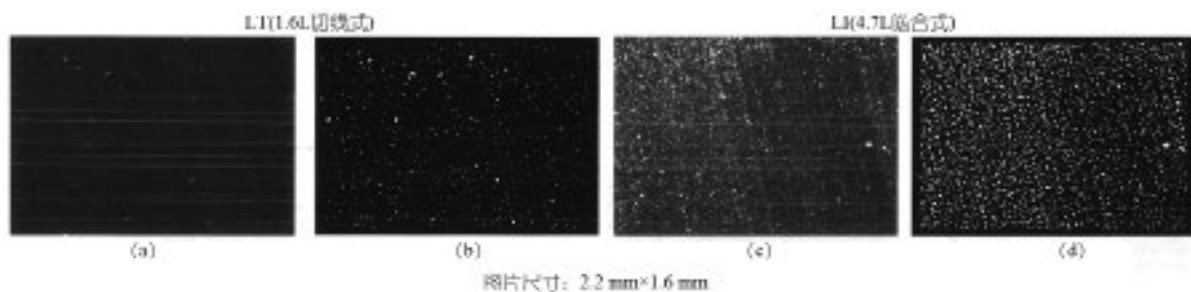


图3 使用三种指定密炼机混炼的炭黑填充 NBR 配方的拉伸强度分布



(a) 采集的光学图像; (b) 经过黑白阈值处理后的光学图像, 胶料 LI (4.7L 啮合型);
(c) 采集的光学图像; (d) 经过黑白阈值处理后的光学图像

图4 用于量化两种不同密炼机混炼的炭黑填充丁腈橡胶配方的炭黑分散(表2)的粒度仪图像, 胶料 LT(1.6 L 切向型)

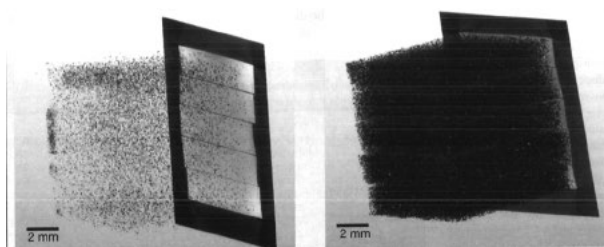
还使用微米级分辨率的X射线计算机断层扫描(μCT)来分析尺寸大于10 μm的夹杂物/颗粒的材料体积。μCT技术需要电子密度对比来检测夹杂物。沉淀二氧化硅

团聚体或氧化锌团聚体的尺寸和数量可以使用μCT在橡胶中定量, 但炭黑团聚体通常无法在标准μCT测量中检测到。图5和表2中的μCT结果表明, 与4.7 L相互啮合型

表2 炭黑填充 NBR 胶料的炭黑分散体和氧化锌分散体的结果

	胶料 ID :	LT	LI
	密炼机尺寸和转子类型	1.6 L 切线式	4.7 L 啮合型
分散剂 (CB 分散)	平均团聚粒度 / μm	6.2	10.8
	分散度 /%	99.5	91.1
	Z 值	94.4	61.1
	最小直径 r (分析用) / μm	10	10
uCT (ZnO 分散体)	最大直径 / μm	155	250
	平均直径 / μm	18	20
	颗粒体积百分比 /%	0.037	2.95
	单位橡胶体积颗粒数 ($\text{个} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1.22×10^5	1.45×10^6

的密炼机(胶料LI)相比,在1.6 L切向型密炼机(胶料LT)中混炼的氧化锌更好地分散。与LT相比,LI检测到的最大氧化锌团聚体大61% (250 μm 对155 μm), LI胶料每体积的颗粒(团聚体)数量是LT胶料的10倍以上。炭黑和氧化锌分散特性的这些结果支持了图3(c)中LT与LI相比拉伸强度分布改善的解释,即来自更好的填料分散(更小的裂纹前驱体)。



(a) LT(1.6L切线式)

(b) LI(4.7L啮合式)

图5 pCT 图像(分析体积=900 mm³),用于量化使用两种不同密炼机混炼的炭黑填充丁腈橡胶配方的氧化锌分散情况(表2)

1.6 L切向型式密炼机提供了丁腈橡胶配方的最佳混炼质量,由于炭黑和氧化锌的分散性更好,裂纹前驱体更小,因此拉伸强度更高。这种小型实验室密炼机在橡胶行业被广泛用于研发目的,通常可提供最佳的填料分散性,但在放大到生产混炼时,这种分散性通常会变差。由于只使用了三台密炼机,其中只有一台密炼机的转子是啮合型的,因此在研究中无法确定密炼机大小(体积)与转子类型对分散的影响。研究的重点是展示如何利用强度分布轻松比较不同密炼机的混炼质量,同样的方法也可用于研究新配方、改变混炼程序或评估替代原料来源。

3 结论

表征抗拉强度分布已被证实是一种简单而有效的手段,可用于量化填料的分散效果,并诊断橡胶中是否存在缺陷或夹杂物。以炭黑增强的SBR和NBR胶料为例,通过增加重复测试的次数,强度分布的分辨率得到了提升。然而,研究表明,只有10个ASTMD412C

型试品的测试可以区分用于配制相同NBR配方的不同密炼机的混炼质量影响,混炼质量(填料分散)遵循以下趋势:1.6 L切线>4.7 L啮合型≈5.7 L切线。与4.7 L啮合型式密炼机相比,采用1.6 L切线密炼机进行混炼时,混炼强度分布的改善效果与Dispersigrader光学显微镜测得的炭黑分散度以及X射线计算机断层扫描(X-CT)分析的氧化锌分散结果相一致。

作为最后的评论,应该强调的是,一组复制试品的低抗拉强度值是一个值得重视的数据点,而不是丢弃的数据点。与其他重复试品相比,试品的抗拉强度明显较低,这意味着在该试品的材料中发现了明显较大的裂纹前驱体,这可以通过使用含有低水平玻璃珠的SBR胶料来证明,其中 $d=0.5 \text{ mm}$ 被引入作为模型缺陷。生产可靠橡胶产品的一个关键部分是能够通过使用本文回顾的抗拉强度分布方法检测橡胶中的大裂纹前驱体,然后提高原材料的质量和混炼,以消除这些耐久性限制缺陷。

最后需要强调的是,如果一组重复试品的抗拉强度值较低,则应重视该数据点,而不是放弃该数据点。与其他重复试品相比,某个试品的拉伸强度明显偏低,这意味着在该试品的材料中发现了明显较大的裂纹前驱体,使用含有少量玻璃珠($d=0.5 \text{ mm}$)的SBR胶料作为模型缺陷,就证明了这一点。生产可靠橡胶产品的一个关键部分是能够通过使用本文讨论的拉伸强度分布方法等检测出橡胶中的大裂纹前驱体,然后改进原材料和混炼质量,消除这些限制耐久性的缺陷。

译者:章羽

原文: RUBBER WORLD No.1/2024, by Chris Robertson, Polymer Technology Services LLC; Clement Robin, Hutchinson Research and Innovation Center; and Eric Britton, ACE Laboratories