

ОЦЕНИВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БУТИЛКАУЧУКА МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Т.М. Халина (г. Барнаул, Россия)

Одним из способов повышения эффективности использования электрической энергии на предприятиях агропромышленного комплекса (АПК) является применение методов локального низкотемпературного обогрева. Для этих целей разработаны низкотемпературные многоэлектродные композиционные электрообогреватели (НТМКЭ) пластинчатого и объемного типов, обеспечивающие заданную температуру на поверхности [1]. Области применения НТМКЭ на предприятиях АПК разнообразны: от обогрева домашних животных и подогрева зерна при приемке до предотвращения обмерзания запорной арматуры на трубопроводах различного назначения. Для того, чтобы обеспечить выполнение этих задач НТМКЭ должны отвечать требованиям электробезопасности, надежности, стойкости к агрессивным средам и обладать необходимыми физико-механическими и электро-теплофизическими характеристиками.

Рассматриваемый композиционный материал (КМ) выполнен на основе кристаллизующихся бутилкаучуков (БК) промышленных марок в качестве основной связующей матрицы с наполнителями в виде технического углерода, который образует электропроводящую структуру. В композиционный материал также включены ряд ингредиентов для придания необходимых при переработке и эксплуатации пластических и эластических свойств.

Формирование электропроводящего слоя НТМКЭ включает две стадии смешения резиновых смесей, каландрование, сборку и вулканизацию. В ходе технологического процесса изготовления смеси дисперсный технический углерод (ТУ) вводится в каучуковую матрицу механическим смешением. Механическое воздействие на композиционный материал на различных этапах производства НТМКЭ обуславливает некоторую анизотропию свойств КМ. Характер этого явления зависит, в том числе от дисперсности и концентрации технического углерода, но не оказывает влияния на конечную однородность системы.

Разработка физико-химических принципов создания электропроводного КМ требует

анализа свойств ингредиентов композиции, степени диспергирования и однородности смеси, электропроводности, что делает необходимым исследование структуры материала.

Целью исследования являлся анализ структуры электропроводящего КМ с использованием методов оптической, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии для оценивания степени однородности системы.

Методами дифракционной электронной микроскопии проведены исследования морфологии, гранулометрии и фазового состава частиц порошков компонентов, входящих в композиционный материал, в целях их последующей идентификации при исследовании однородности КМ. В качестве образца технического углерода был взят ТУ марки П-234. В результате исследования получены следующие результаты [2]:

1. Морфология частиц порошков ингредиентов изменяется в широких пределах. Для частиц ТУ и фенолоформальдегидной смолы характерны частицы округлой формы; для барита – осколочной; для гексола и стеарина – глобулярной, для белил цинковых – пластинчатой. Однако следует обратить внимание, что только в порошке ТУ присутствуют частицы одного морфологического вида, в остальных порошках частицы имеют несколько морфологических разновидностей.

2. Данные проведенных гранулометрических исследований показывают, что средние размеры отдельно взятых порошков меняются в широких пределах от 64 нм до 4500 ÷ 5000 нм (таблица 1). Наиболее однородным по размерам является порошок ТУ, наименее однородным – барит и фенолоформальдегидная смола.

3. В результате исследования фазового состава выявлено, что порошки всех ингредиентов являются кристаллическими образованиями, на что указывает характерное строение микроэлектроннограмм. Индексирование микроэлектроннограмм выявило следующие фазы: в порошке ТУ – углерод с гексагональной кристаллической решеткой, в цинковых белилах – окиси цинка ZnO и час-

тицы цинка, в барите – сульфид бария Ba_2S_3 и серу, в стеарине – $C_4H_8O_4$ и $C_9H_{12}O_6$, в фе-

нолоформальдегидной $C_6H_4O_2/C_6H_4O_{12}$.

смоле –

Таблица 1

Наименование ингредиента	Морфология порошка	Средний размер частиц (D), нм.	Дисперсия, нм	Интервал изменения величин D, нм.
Технический углерод	Сферы	64	5,6	15 – 300
Смола	Сферы, осколки	250	23	100 – 5000
Гексол	Глобулы, сферы	310	21	100 – 4500
Цинковые белила	Пластинки, осколки	104	9,2	50 – 750
Стеарин	Глобулы, пластинки	220	12	50 – 1000
Барит	Осколки, сферы	450	21	100 – 4500

Объекты исследования для электронной просвечивающей микроскопии представляли собой экстрактивные реплики разрушенного в жидком азоте образца.

Медные сеточки с экстрактивными репликами помещались в колонну электронного микроскопа с помощью которого исследовали фазовый состав, морфологию, гранулометрию и дефектную структуру включений. Для

определения средних размеров частиц использовали методы планиметрии [3]. Индексирование микроэлектроннограмм проводили стандартным методом [4]. Наиболее характерные микрофотографии и микроэлектроннограммы идентифицированных в полученных репликах компонентов КМ приведены на рисунках 1,2.

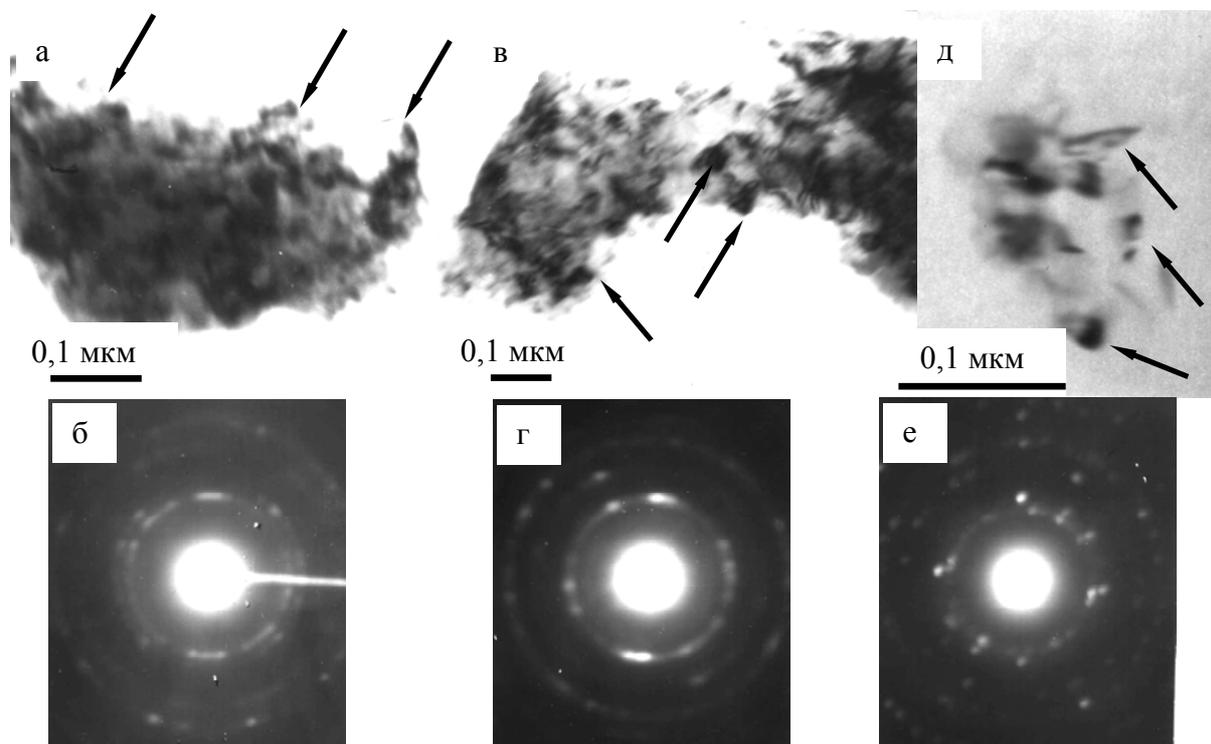


Рисунок 1 – Электронно-микроскопическое изображение структуры частиц, присутствующих в образцах. Метод угольных реплик. а, в, д – светлопольные изображения, б, г, е – микроэлектроннограммы к а, в, д соответственно. На а-г представлены частицы ТУ с гексагональной кристаллической решеткой, на д, е – с кубической (оцк) кристаллической решеткой. Стрелками указаны кристаллиты, формирующие данные частицы

ОЦЕНИВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БУТИЛКАУЧУКА МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

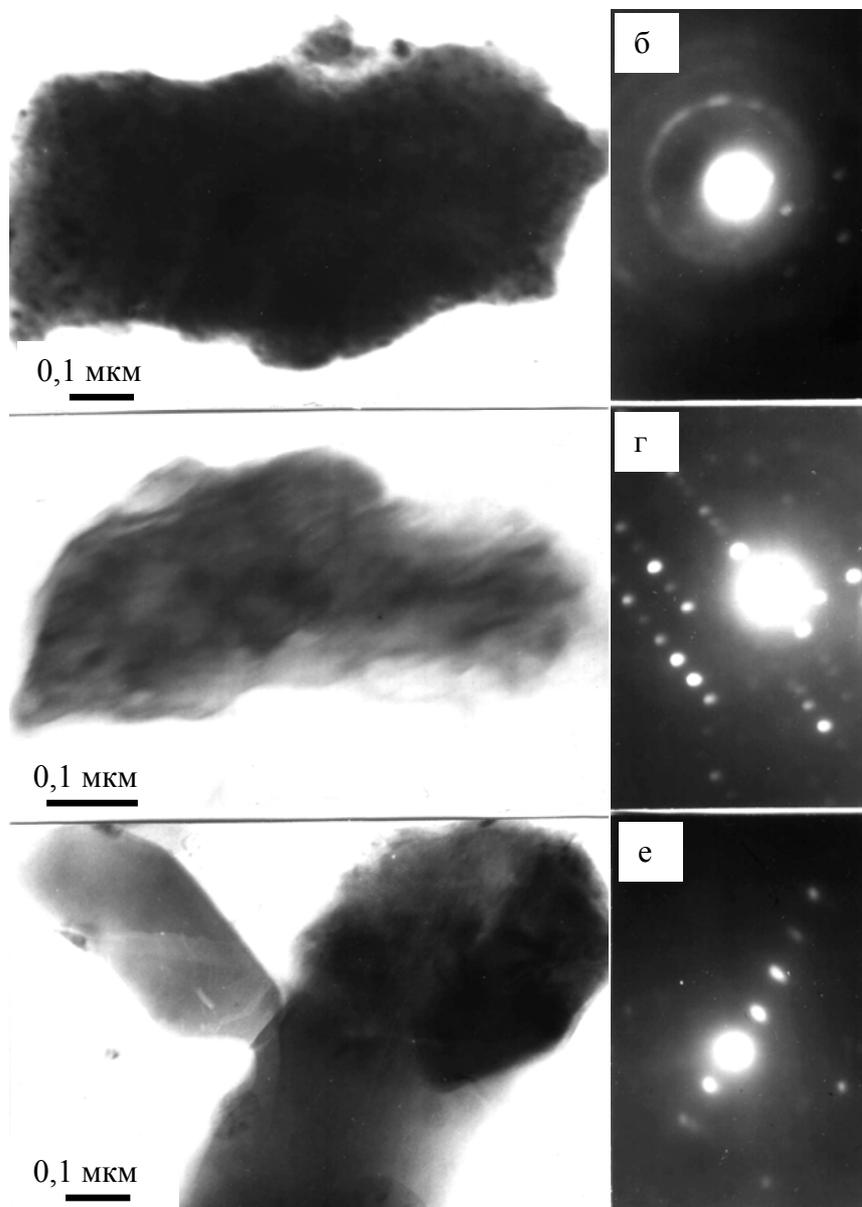


Рисунок 2 – Электронно-микроскопическое изображение структуры частиц, присутствующих в образцах вулканизата БК. Метод угольных реплик. а, в, д – светлопольные изображения, б, г, е – микроэлектронogramмы к а, в, д соответственно. На (а, б) представлены частицы ZnO, на (в, г) – BaSO₄, на (д, е) – серы

Исследования однородности электропроводящей структуры КМ методом растровой электронной микроскопии проводились на микроскопе Tesla BS 301 в режиме отраженных и вторичных электронов. Изучению подвергалась поверхность свежего скола, полученная разрушением образцов при температуре жидкого азота. Структура изучалась в широком диапазоне масштабов увеличения

от 50 до 20000 раз с максимальным разрешением 10 нм. Размеры частиц определялись методом случайно брошенной секущей путем исследования микрофотографий образца, полученных в сканирующем электронном микроскопе, и оцифрованных с помощью персонального компьютера.

Исследования проводились на образцах промышленных марок ТУ П-234, П-324, П-514

при четырех различных концентрациях наполнителя (45, 58, 75 и 145 м.д. на 100 м.д. полимера).

При исследовании структуры поверхности скола методом растровой электронной микроскопии при увеличениях от 500 до 5000 раз наблюдается большая плотность отдельных частиц. Наиболее информативными являются масштабные уровни с увеличением 1000 и 2000 раз. Идентификация данных частиц возможна только при применении комплексных методов оптической, сканирующей и просвечивающей микроскопии на одном образце [3,5,6].

На рис. 3,4,5 приведены характерные темнопольные микрофотографии вулканизатов БК с ТУ различных марок при концентрациях 75 м.д. ТУ на 100 м.д. полимера.

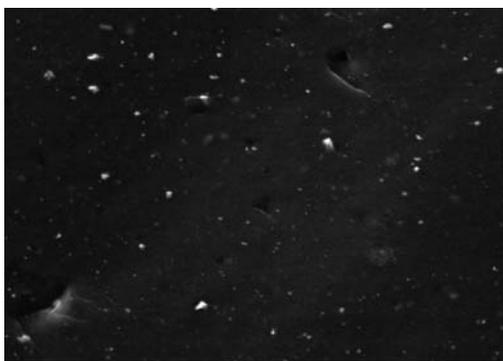


Рисунок 3 – Вулканизат с ТУ П-324, концентрация 75 м.д. на 100 м. д. полимера, увеличение 1000 раз

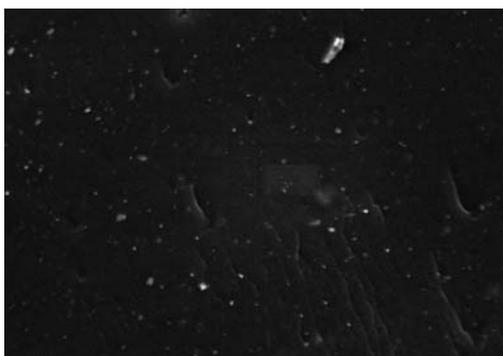


Рисунок 4 – Вулканизат с ТУ П-234, концентрация 75 м.д. на 100 м. д. полимера, увеличение 1000 раз

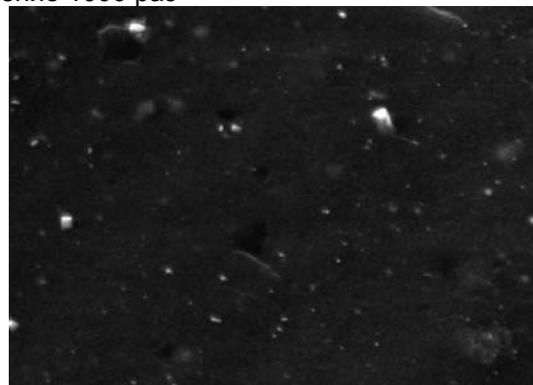


Рисунок 5 – Вулканизат с ТУ П-324, концентрация 75 м.д. на 100 м. д. полимера, увеличение 2000 раз

Абсолютное большинство частиц на рис. 3,4,5 по морфологическим признакам можно разбить на две группы. К первой группе отнесем частицы с правильной поверхностной огранкой и четким изображением, как правило, осколочной формы, ко второй – частицы округлой формы, изображения которых аморфны и не имеет четко выраженных границ.

Следует отметить, что рассматриваемые частицы не являются первичными элементами электропроводящей структуры, образованной в композите частицами ТУ, а представляют собой агрегаты вторичной структуры ТУ или другие ингредиенты резиновой смеси.

Для каждой группы определены средние расстояния, диаметр и поверхностная плотность частиц. Для оценки однородности распределения частиц в каучуковой матрице были рассчитаны средний диаметр частиц, среднее расстояние между ними, поверхностная плотность частиц, дисперсия и среднеквадратичное отклонение расстояния частиц соответствующих групп друг от друга (таблица 2) [2].

Таблица 2

Группа	Рассчитываемый параметр	Вулканизат с ТУ П-234, концентрация 75 м.д.	Вулканизат с ТУ П-324, концентрация 75 м.д.
1	Средний диаметр частиц $d_{ср}$, мкм	2,158	0,943
	Среднее расстояние $L_{ср}$, мкм	10,299	8,890
	Поверхностная плотность частиц, $мм^{-2}$	9426	12651
	Дисперсия L	21,498	12,628
	Среднеквадратичное отклонение L	4,637	3,554
2	Средний диаметр частиц $d_{ср}$, мкм	1,411	1,388
	Среднее расстояние $L_{ср}$, мкм	9,224	9,963

ОЦЕНИВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БУТИЛКАУЧУКА МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

	Поверхностная плотность частиц, мм ⁻²	11753	10074
Группа	Рассчитываемый параметр	Вулканизат с ТУ П-234, концентрация 75 м.д.	Вулканизат с ТУ П-324, концентрация 75 м.д.
	Дисперсия L	15,692	28,714
	Среднеквадратичное отклонение L	3,961	5,359

При увеличении 10000 и 20000 раз представляется возможным оценить структуру агломератов и концентрацию технического углерода в каучуковой матрице. Следует отметить, что электронный растровый микроскоп оцифровывает микрофотографии в изображение с 256 градациями серого. Для темнопольных исходных изображений, основываясь на теории контраста и рецептурных исходных данных, можем утверждать, что более светлые зоны являются агломератами технического углерода. Следовательно, средняя градация серого на любом участке микрофотографии несет информацию о концентрации технического углерода на нем. Наиболее характерные микрофотографии образцов с увеличением 20000 раз приведены на рис. 7,8. В целях оценки однородности распределения ТУ в матрице композита указанные микрофотографии были разбиты на 25 частей, в каждой из которых разработа-

ными программными методами обработки изображения были определены количества точек в соответствии с уровнями серого и подсчитан средний уровень серого для всего участка. Средние уровни серого для всех участков микрофотографии приведены в таблице 3. Полученные количества точек для всего диапазона изменения цвета позволили определить плотности распределения вероятности градаций серого для различных участков микрофотографий (рисунок 9). Полученные данные несут в себе информацию о законах распределении всех компонентов КМ; кроме компонентов, минимальный объем частиц которых на данном масштабном уровне статистически необработываем [7]. Кривые плотности распределения вероятности частей, на которые попали указанные частицы, легко отсортировываются из общей массы.

Таблица 3

Номер участка	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
Средний уровень серого	42	68	75	117	127	81	53	70	84	145	69	63	59	74	76	66	69	72	80	72	56	76	68	67	125

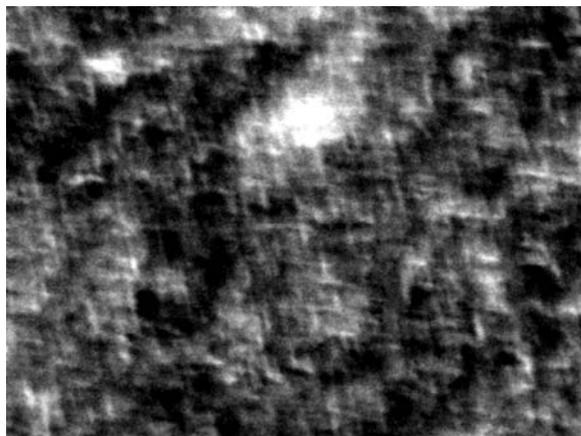


Рисунок 7 – Вулканизат с ТУ П-234, концентрация 58 м.д. на 100 м. д. полимера, увеличение 20000 раз

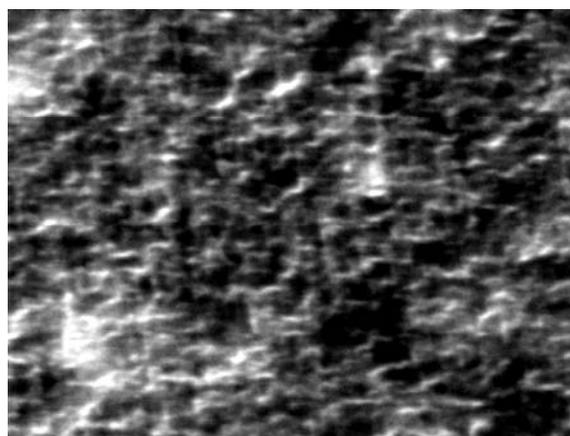


Рисунок 8 – Вулканизат с ТУ П-324, концентрация 58 м.д. на 100 м. д. полимера, увеличение 20000 раз

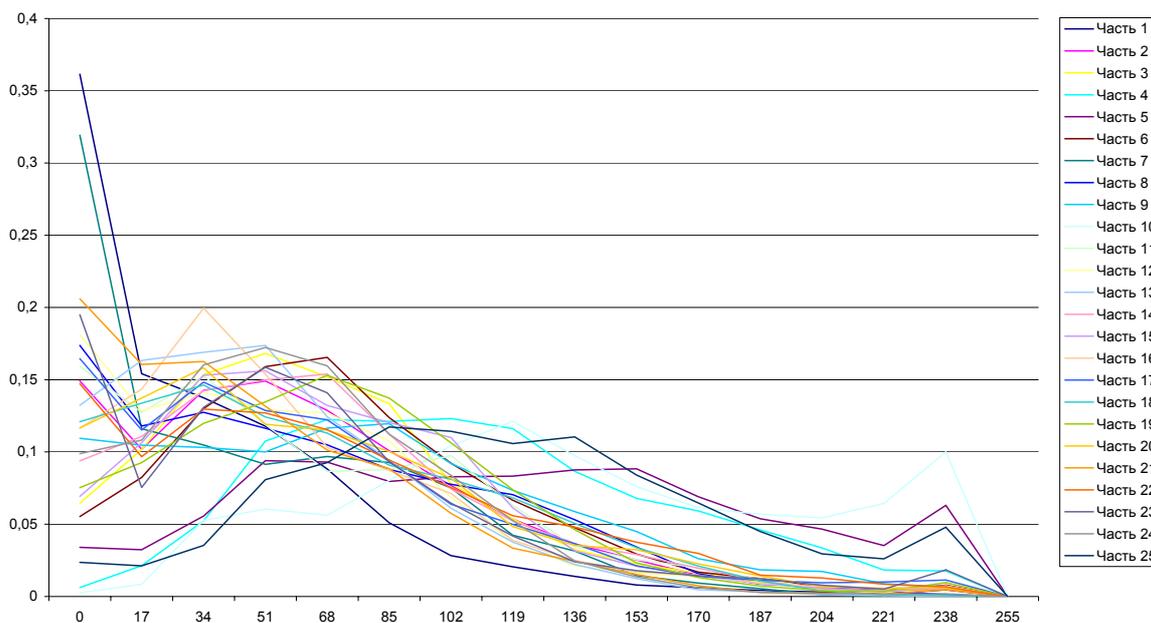


Рисунок 9 – Кривые плотности распределения вероятности градаций серого для различных частей

Совокупность полученных экспериментальных данных по изучению макро- и микро-структуры КМ на основе бутилкаучука методами электронной микроскопии свидетельствует о случайном распределении первичных и вторичных агрегатов частиц ТУ и других ингредиентов в каучуковой матрице КМ, т.е. позволяет оценить степень гомогенности системы с одной стороны, а с другой получить количественные и качественные характеристики отдельных структурных элементов КМ. Таким образом, анализ процесса структурообразования ТУ в полимерной матрице позволяет конструировать КМ с требуемыми электро- теплофизическими свойствами, а оценивание степени однородности – технологически обеспечить получение дисперснонаполненных полимерных материалов со стабильными эксплуатационными характеристиками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Патент РФ №2177211. Гибкий композиционный электрообогреватель /Т.М. Халина. – Оpubл. в Б.И., 2001. – №35.

2. Т.М. Khalina, V.U. Marsov, A.V. Zhuykov. Structure Formation Analysis of Electro-Conductive Dispersional Filled Polymers by the Electron Microscopy Methods// 2nd International Conference on Technical and Physical Problems in Power Engineering (TPE-2004).; Tabriz – IRAN. – pp. 316-320.

3. Andrews K.W., Dyson D.J., Keown S.R. Interpretation of Electron Diffraction Patterns. – London: Hilger & Watts Ltd, 1967.

4. Чернявский К.С. Стереология в металловедении. – М.: Металлургия, 1977. – 280 с.

5. Practical Methods in Electron Microscopy /Edit. A.M. Glauert. – North-Holland Publishing Company. Amsterdam, 1972.

6. Иванов Ю.Ф., Пауль А.В., Конева Н.А., Козлов Э.В. Электронно-микроскопический анализ нанокристаллических материалов // ФММ. – 1991. – №7. – С.206-208.

7. Зажигаяев Л. С., Кишьян А. А., Романиков Ю. И. Методы планирования и обработки результатов физического эксперимента. – М.: Атомиздат, 1978. – 232 с.