

橡胶断口镜面区在扫描电子显微镜成像中的应用

郑善亮,郑丽娜,吴爱芹

(思通检测技术有限公司,山东 青岛 266045)

摘要:对炭黑和白炭黑填充橡胶断面进行扫描电子显微镜(SEM)成像分析。橡胶试样脆断时在断口上形成镜面区、雾状区和粗糙区3个特征区域,镜面区较平坦光滑,雾状区和粗糙区凹凸不平。利用镜面区对橡胶试样断面进行SEM成像,图像清晰,可以很好表征橡胶内部微观结构。

关键词:橡胶;脆断;断口;镜面区;扫描电子显微镜

中图分类号:TQ330.7⁺2;TN16 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2017)11-45-03

目前扫描电子显微镜(SEM)已成为分析材料微观结构的常规仪器之一。用于SEM分析的试样制备时为避免划痕,保持其断面的原始状态,往往采取液氮脆断的办法制备新鲜的断口,但是液氮脆断后断口往往参差不齐,较为粗糙,很难获得清晰的SEM照片,严重制约了SEM对材料结构的表征效果。

高分子材料液氮脆断断口往往会形成3个区域:镜面区、雾状区以及粗糙区^[1-2]。镜面区相对光滑,而雾状区和粗糙区则凹凸不平。找到并利用镜面区对橡胶内部微观结构进行SEM表征,可获得非常理想的效果。本研究对炭黑填充橡胶和白炭黑填充橡胶试样断面进行SEM成像研究。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),STR20,泰国产品;丁苯橡胶(SBR),牌号1502,中国石化齐鲁石化公司产品;炭黑N234,美国卡博特公司产品;白炭黑,牌号1165,确成硅化学股份有限公司产品。

1.2 试验配方

1.2.1 炭黑填充橡胶配方

SBR 100,炭黑N234 50,氧化锌 3,硬脂酸 2,防老剂4020 2,硫黄 2,促进剂NS 1.5。

作者简介:郑善亮(1981—),男,山东德州人,思通检测技术有限公司工程师,硕士,主要从事橡胶微结构的电子显微学表征工作。

1.2.2 白炭黑填充橡胶配方

NR 100,白炭黑 60,偶联剂Si69 2.5,氧化锌 3,硬脂酸 2,防老剂4020 2,硫黄 2,促进剂NS 1.5。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机,上海双翼橡塑机械有限公司产品;XSM-1/10~120型橡塑试验密炼机,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。

1.4 试样制备

1.4.1 炭黑填充橡胶试样

将SBR加入密炼机塑炼50 s,加入1/2炭黑N234混炼1 min,加入剩余1/2炭黑N234和小料混炼2 min,排胶至开炼机,胶料混炼均匀后下片。在平板硫化机上硫化出厚度约为2 mm的硫化胶片待用。

1.4.2 白炭黑填充橡胶试样

先将硅烷偶联剂加入到白炭黑中,混合均匀。将NR加入密炼机塑炼1 min,加入1/2白炭黑混炼1 min,加入剩余1/2白炭黑和其他小料混炼3 min,排胶至开炼机,胶料混炼均匀后下片。在平板硫化机中硫化出厚度约为2 mm的硫化胶片待用。

1.5 SEM分析

1.5.1 试样制备

首先用剪刀在硫化胶片上裁剪出宽度为2 mm左右的小条,长度不限。为使SEM表征面不产生

划痕,进行脆断制样:将小条置于液氮内速冷,迅速取出后用裁刀切断,待恢复升至室温后用锋利的刀片将脆断口剥离下来,用双面导电胶带粘接在试样台上,脆断口朝上,待测。

1.5.2 成像条件

SEM着陆电压选用1 kV并开启试样台减速功能,放大倍数分别选择400和3万倍,信号检测器选用CBS探头,并选取不同区域对炭黑填充橡胶和白炭黑填充橡胶试样断面分别成像。

2 结果与讨论

2.1 炭黑填充橡胶试样断面成像分析

炭黑填充橡胶试样断面放大400倍的SEM照片如图1所示。从图1可以看出,橡胶试样脆断断面明显形成两个较大区域,即镜面区和参差不平区(包括雾状区和粗糙区),镜面区较为平坦光滑,而参差不平区则凹凸不平并呈河流分布状。

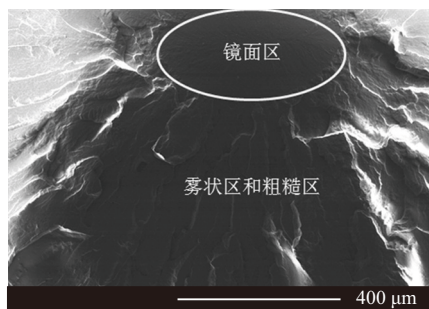


图1 炭黑填充橡胶试样断面放大400倍的SEM照片

镜面区放大3万倍的SEM照片如图2所示。从图2可以看出,聚焦后图像清晰,橡胶内部微观结构一目了然,图像内的白色衬度小颗粒为炭黑颗粒,分散情况良好,没有形成大的团聚体。

参差不平区放大3万倍的SEM照片如图3所

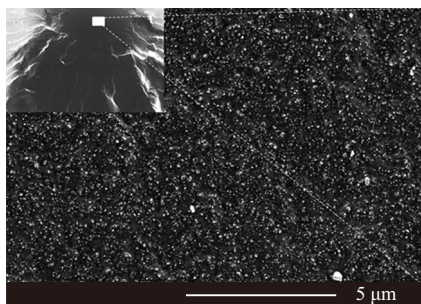


图2 炭黑填充橡胶试样断面镜面区放大3万倍的SEM照片

示。从图3可以看出,由于该区域凹凸不平,容易受到SEM景深因素的影响,因此很难使图中所有位置都准确聚焦,所以此区域成像不清晰。

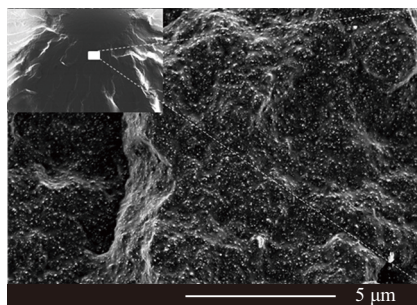


图3 炭黑填充橡胶试样断面参差不平区放大3万倍的SEM照片

2.2 白炭黑填充橡胶试样断面成像分析

白炭黑填充橡胶试样断面放大400倍的SEM照片如图4所示。从图4可以看出,试样脆断断面形成两个明显的区域——镜面区和参差不平区,镜面区较为平坦光滑,而参差不平区则凹凸不平并呈河流分布状。

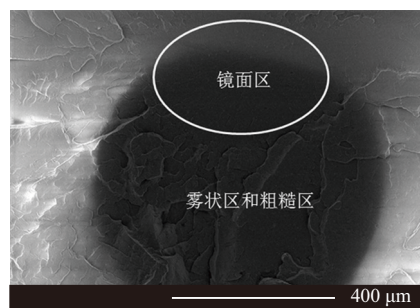


图4 白炭黑填充橡胶试样断面放大400倍的SEM照片

镜面区放大3万倍后的SEM照片如图5所示。从图5可以看出,聚焦后图像清晰,橡胶内部微观结构一目了然,图像内的白色衬度小颗粒为白炭黑

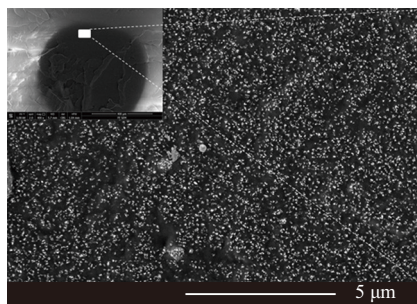


图5 白炭黑填充橡胶试样断面镜面区放大3万倍的SEM照片

黑颗粒,分散情况良好,没有形成大的团聚体。

参差不平区放大3万倍后的SEM照片如图6所示。从图6可以看出,该区域凹凸不平,受SEM景深因素的影响较为严重,很难使图中的所有位置都聚焦,因而此区域成像较为模糊。

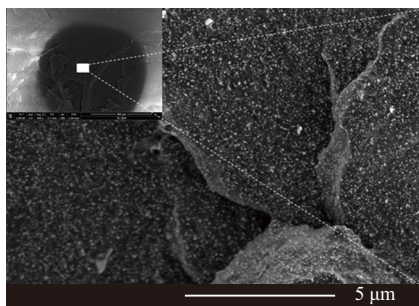


图6 白炭黑填充橡胶试样断面参差不平区放大3万倍的SEM照片

3 结论

炭黑和白炭黑是橡胶制品常用填料,本研究分别对使用这两种填料的橡胶试样断面进行SEM成像分析,断面区域的分析结果基本一致。因此对于橡胶试样,利用液氮脆断获得断口,并在SEM下找到并利用断口的镜面区成像,图像清晰,橡胶内部微观结构一目了然,而参差不平区(包括雾状区和粗糙区)的成像不清晰,不能很好观察橡胶内部微观结构。

参考文献:

- [1] 白忠勤,刘伟明,邵月华. 扫描电镜(SEM)对高分子材料脆性断裂的研究[J]. 科技信息,2010(13):35-36.
- [2] 倪玉山,徐军,张华兵. 轮胎中橡胶材料断口形貌及破坏机理分析[J]. 高分子材料科学与工程,2004,20(6):184-186.

收稿日期:2017-05-03

Application of Smooth Section Area of Fractured Rubber Compound in Scanning Electron Microscope Imaging

ZHENG Shanliang, ZHENG Lina, WU Aiqin

(Stone Testing Technology Co., Ltd., Qingdao 266045, China)

Abstract: The fracture section of carbon black and silica filled rubber compound was analyzed by scanning electron microscopy (SEM) imaging. The brittle fracture of a rubber sample formed three types of areas, specifically, smooth area, matte area and rough area, on the fracture section. The SEM imaging on the smooth area gave clear images which were good representation of the internal microstructure of rubber material.

Key words: rubber; brittle fracture; fracture section; smooth area; scanning electron microscope

科思创利用温室气体生产“类丁基”橡胶

中图分类号:TQ333.99 文献标志码:D

世界知名聚合物制造商科思创(Covestro)公司正利用二氧化碳或甲烷作原料开发一种全新的“类丁基”橡胶。该橡胶是一种新的橡胶品种,不属于现在的任何胶种,只是与丁基橡胶相似。

科思创从2013年开始就致力于研究用二氧化碳得到的原料生产软质聚氨酯泡沫,该技术已接近于实现商业化。迄今科思创已生产软质聚氨酯泡沫4 000 t,计划在5年内建成年产能为10万t的生

产装置。二氧化碳在聚氨酯生产中已取代了20%的环氧丙烷。

新型C₄“类丁基”橡胶开发思路是科思创和亚琛大学在其他原料中使用二氧化碳并进行热力学研究中产生的。

甲烷若排入大气中就成为一种强温室气体,而从页岩气中获得甲烷的成本极低,甚至无需成本。科思创表示,凭借甲烷-甲醛路径生成二氧化碳可制备C₄化合物,这是一条全新的合成橡胶生产路线。

(朱永康)