

*Т.А. Степанова, научный сотрудник;
М.В. Сяйлева, научный сотрудник;
М.Ю. Шувалов, д-р техн. наук, директор научного
направления – заведующий отделением;
ОАО «ВНИИКП»*

Опыт микроскопического анализа смесей каучуков, применяемых для кабельных резин

Аннотация. Представлены результаты микроскопического исследования смеси бутадиен-нитрильного и этиленвинилацетатного каучуков, выполненные методами тёмного поля – как «сухого», так и иммерсионного, высокоапертурного, и аностральной микроскопии при различных, в том числе иммерсионных, увеличениях. Установлено, что данная смесь представляет собой коллоидный раствор одного каучука в другом (что вообще характерно для смесей полимеров), но содержит, кроме того, сравнительно крупные фрагменты «дисперсной фазы», разрешаемые световым микроскопом и напоминающие «свилы» в стекле. Методами поляризации микроскопии и ДСК показано, что данная смесь представляет собой практически полностью аморфный материал. Обнаруженная неоднородная структура, как ожидается, окажет влияние на эксплуатационные свойства конечного продукта. Используемые методы позволяют отбирать в процессе разработки материалы с более благоприятной морфологией.

Ключевые слова: бутадиен-нитрильный каучук; этиленвинилацетатный каучук; смесь; световая микроскопия; тёмное поле; аностральный контраст; коллоидный раствор; дисперсная фаза.

Abstract. The authors present the results of the microscopic study of butadiene-nitrile and ethylene-vinyl acetate rubber blend carried out by means of dry and oil-immersion, high aperture dark field and anoptral microscopy at different magnifications, including immersion ones. It is shown that the blend under consideration is actually a colloidal solution but contains also relatively large fragments of a dispersion phase resolvable by a light micro-scope and resembling streaks in a glass. Differential scanning calorimetry and polarization microscopy exhibit practical absence of the crystalline phase in the blend. It is expected that the revealed heterogeneous structure will influence the characteristics of the final product. The methods used permit to select formulations with more favorable morphology in the process of material development.

Key words: butadiene-nitrile rubber; ethylene-vinyl acetate rubber; blend; light microscopy; dark field; anoptral contrast; colloidal solution; dispersion phase.

Материал поступил в редакцию 03.08.2018
Шувалов М.Ю. E-mail: shuvalov@vniikp.ru

В кабельной промышленности находят широкое применение резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков (БНК) для маслостойких оболочек кабелей [1]. Резины на основе БНК обладают ценным комплексом свойств (в зависимости от содержания связанного нитрила акриловой кислоты): твердостью, износостойкостью, высокой масло-, бензостойкостью, в том числе при повышенных температурах, а также хорошей морозостойкостью. Существенными недостатками БНК являются их низкая озоностойкость, а также невысокая свето- и атмосферостойкость, что ограничивает их применение в кабельных изделиях, эксплуатируемых на открытом воздухе [2].

Повышение требований к современным изделиям привело к необходимости создания новых и улучшению свойств уже используемых материалов. Было предложено модифицировать бутадиен-нитрильный каучук этиленвинилацетатным каучуком (ЭВА). Материалы на основе ЭВА обладают высокой термо-, атмосферо-, озоностойкостью, повышенными физико-механическими характеристиками, а также имеют хорошие электроизоляционные свойства [3].

Такая модификация позволит создавать кабельные резины с уникальным комплексом свойств – повышенными озон-, атмосферо-, термо-, масло- и морозостойкостью.

Свойства материалов на основе смесей каучуков определяются свойствами и соотношением компонентов, их взаимодействием и совместимостью, а также физической структурой полученной смеси, которая, в свою очередь, зависит от множества факторов. Поэтому было проведено микроскопическое исследование с целью выявления возможных неоднородностей структуры смеси ЭВА и БНК.

Объектами исследования были образцы смесей ЭВА с содержанием винилацетатных групп 45 % и БНК, содержащего 18 % связанного нитрила акриловой кислоты, в различных соотношениях, в виде плёнок толщиной 20–30 мкм, отпрессованных из вальцованного полотна в лабораторных условиях при температуре 100 °С и давлении 100 атм в течение 5 минут.

Первоначально образцы плёнок просматривались под стереомикроскопом МБС-10 с применением тёмнопольного освещения. По результатам такого предварительного обследования

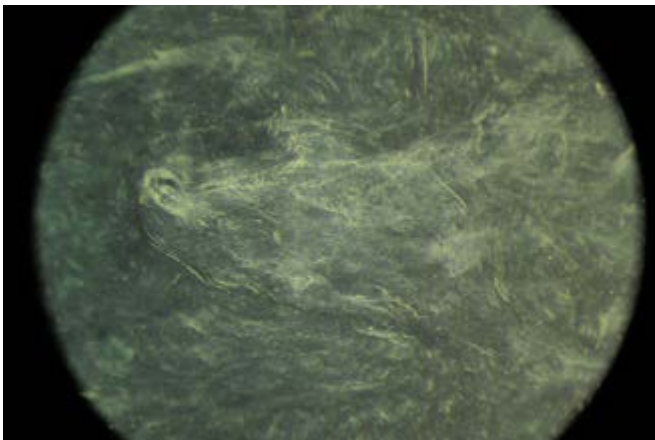


Рис. 1. Смесь каучуков при малом увеличении. Стереомикроскоп МБС-10 со штатным конденсором тёмного поля и микрофотоустройством, цифровая зеркальная камера NIKON D700. Ширина кадра – 4,3 мм

дования отбирались образцы смесей, предположительно содержащие структурные неоднородности (рис. 1).

Для дальнейшего, более тщательного микроскопического исследования был также использован метод тёмного поля (ТП) [4]. Оптическая схема монтировалась на штативе поляризованного микроскопа МИН-8, который имеет то преимущество (как, впрочем, и любой поляризационный микроскоп), что любой используемый объектив допускает независимое центрирование, что повышает точность настройки оптической схемы в целом.

Был использован безиммерсионный («сухой») тёмнопольный конденсор ОИ-10, объектив 9×0,20. Для фотографирования применялись микрофотонасадки МФН-10 и МФН-11.

Фотосъёмка выполнялась цифровой зеркальной камерой NIKON D800E, присоединённой к удлинительному меху NIKON PB-6. Во избежание дефокусирования изображения в момент срабатывания затвора камера и мех, закреплённые на репродукционном фотографическом стенде, не имели физического контакта с микроскопом. Для этих же целей был использован предварительный подъём зеркала фотокамеры.

Фокусирование и запись отснятых кадров в память ЭВМ осуществляли с помощью программного обеспечения NIKON Camera Control Pro 2. Препараты для микроскопирования монтировались между предметным и покровным стеклом, в качестве монтажной среды использовалось стандартное иммерсионное масло. Примеры полученных фото показаны на рис. 2.

Синий цвет фотографий обусловлен, по-видимому, дифракцией/рассеянием света на тонких элементах структуры (эффект Тиндаля), каковыми могут быть включения одного каучука в другом субмикронного размера. Можно, таким образом, представить, что рассматриваемая система представляет собой подобие коллоидного раствора одного каучука в другом.

Как отмечено в [5], «рассеяние света имеет голубой цвет», и это характерно для коллоидных растворов, например, для «типичного голубого золя золота». Термины дифракция/рассеяние приведены выше рядом не случайно: автор монографии [5] поясняет, что эти термины в рамках данной книги фактически эквивалентны.

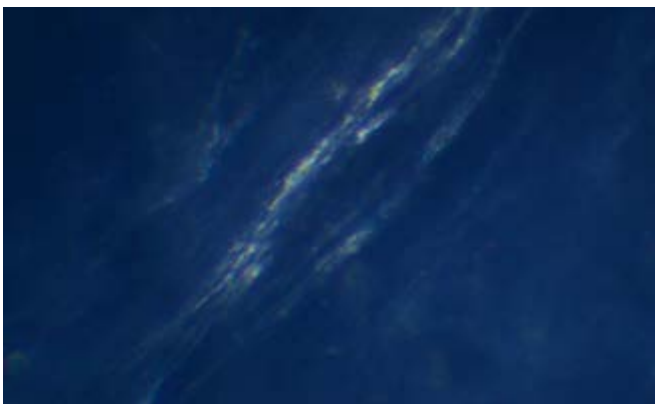
Сказанное дополнительно подтверждается следующим. Были выполнены наблюдения методом высокоапертурного,



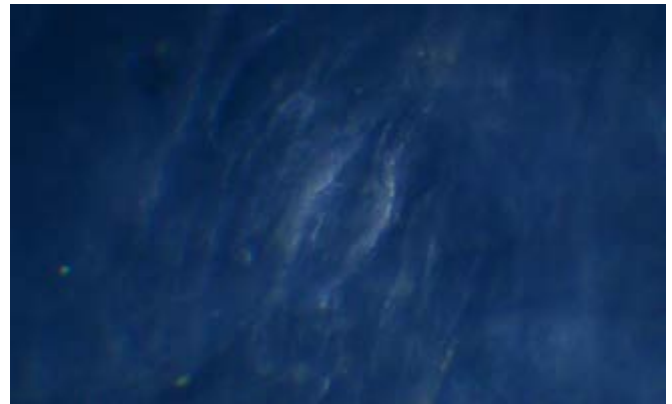
а)



б)



в)



г)

Рис. 2. Фотомикрографии смеси каучуков, полученные по методу ТП с применением сухого конденсора ОИ-10 с числовой апертурой NA=0,8 и объектива 9×0,20. Ширина кадров – 1150 мкм



Рис. 3. Фото, полученное методом ТП с большой числовой апертурой конденсора: $NA=1,4$. Микроскоп LUMIPAN (Carl Zeiss Jena), объектив $40\times 1,25$ ГОИ. Ширина кадра – 145 мкм

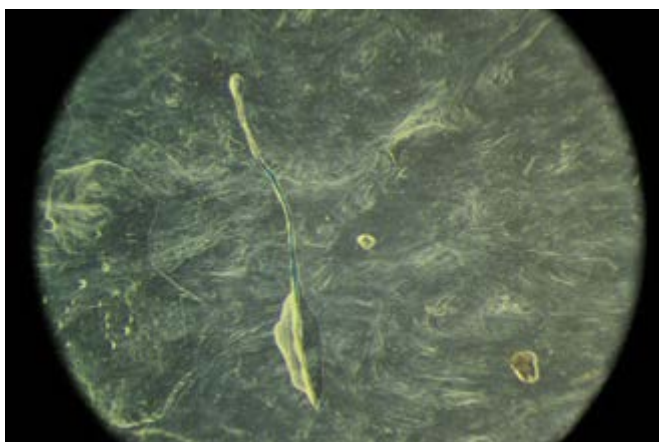
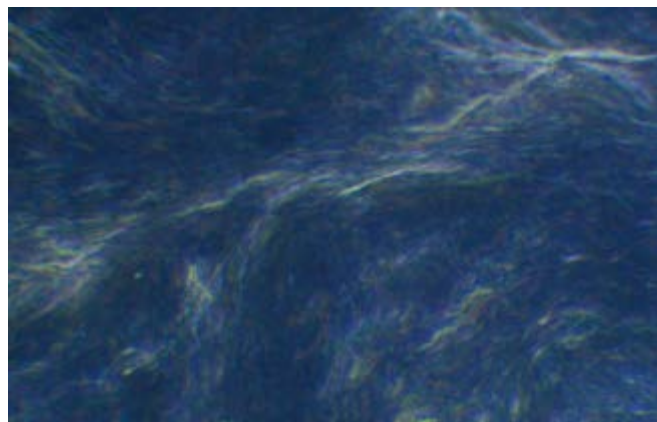


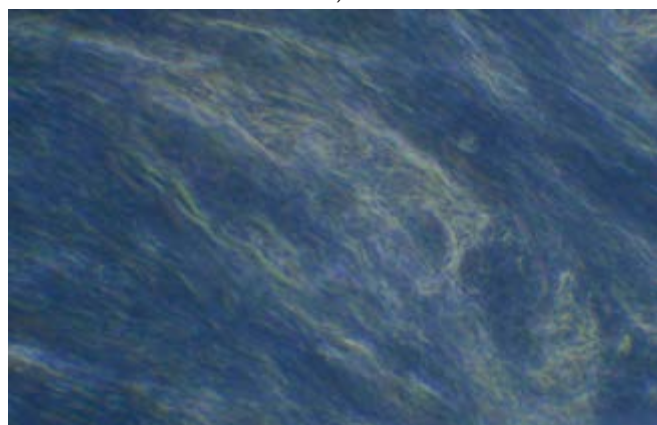
Рис. 4. Дефекты препарата (участки плёнки с меньшей толщиной, пузырьки воздуха в монтажной среде), различимые при использовании метода ТП. Условия съёмки те же, что и для рис. 1. Цвет данного фото, как и фото, приведённого на рис. 1, обусловлен, в частности, настройкой баланса белого фотокамеры и спектральным составом излучения использованного источника света (лампы накаливания). Во всех остальных случаях в качестве осветителя применён белый светозлучающий диод. При этом настройки баланса белого при съёмке через микроскопы МИН-8 и LUMIPAN, с применением как ТП, так и аноптрального контраста (камеры NIKON D800E, D850) были одинаковы

иммерсионного ТП (микроскоп LUMIPAN, Carl Zeiss Jena, числовая апертура конденсора $NA = 1,4$), с использованием также масляноиммерсионных объективов $100\times 1,25$ и $40\times 1,25$, со встроенной апертурной диафрагмой, которая прикрывалась до величины $NA = 0,6 - 0,8$ с целью устранения паразитной засветки и осуществления эффекта ТП. Изображения, получаемые при этом, имеют уже не голубую, а светло-серую окраску (рис. 3).

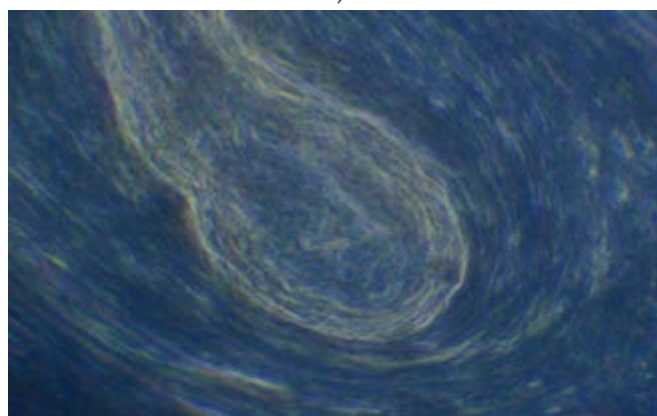
Данный факт объясняется тем, что за счёт применения оптики с большей NA в формировании изображения участвуют не только синие, но и красные дифракционные максимумы. Красные лучи входят в состав полого конического пучка белого света, освещающего препарат; дифрагируя на его микронеоднородностях, они отклоняются на большие углы, чем синие лучи [6], и попадают в микрообъектив, имеющий большую NA . Препараты монтировались на специально отобранных предметных стеклах толщиной не более 1,1 мм (при больших толщинах практически невозможно обеспечить правильное положение высокоапертурного тёмнопольного



а)



б)



в)



г)

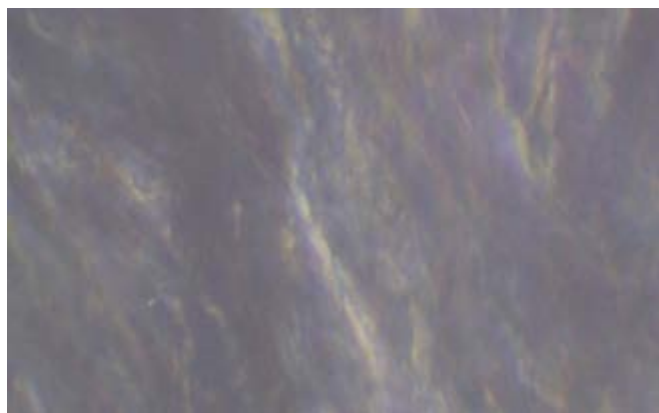
Рис. 5. Фото смеси каучуков, полученные методом аноптрального контраста. Объектив $20\times 0,40$, ширина кадров – 460 мкм

конденсора вдоль оптической оси). Фотографирование выполнялось камерой NIKON D850 с использованием тех же приёмов, что и выше.

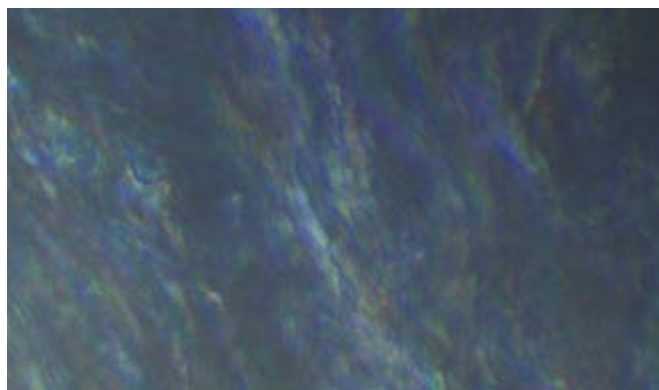
Светлые линии, видимые на всех фото, представляют собой границы областей, различающихся коэффициентом преломления (именно такова природа оптического контраста, создаваемого методом ТП [7]).

Разность длин оптических путей, визуализируемая методом ТП, может создаваться также неоднородностями толщины препарата, образующимися в процессе его формирования путём прессования – впадинами, складками, царапинами. Такие дефекты, однако, характеризуются легко различимыми, более резкими перепадами яркости (рис. 4). Кроме того, они оптически эффективно подавляются использованием подходящей монтажной среды и при необходимости выявляются методом иммерсионного поглотительного контраста, предложенного в [8].

В целях дополнительной проверки корректности наблюдений, выполненных по методу ТП, были проведены наблюдения и сделаны фотографии препарата с применением другого, независимого метода, а именно метода аноптральной микроскопии (аноптрального контраста – АК), который, как и метод ТП, является чувствительным к фазовому сдвигу [9, 10]. Этот метод в настоящее время практически исчез из лабораторий. Насколько можно судить по доступным публикациям, он никогда и не был популярен, что совершенно незаслуженно: аноптральная микроскопия позволяет получить очень выразительные, высококонтрастные изображения, обладающие более высоким пространственным разрешением чем те, которые получаются методом ТП и фазового контраста [11]. Соответствующие фото, выполненные с применением

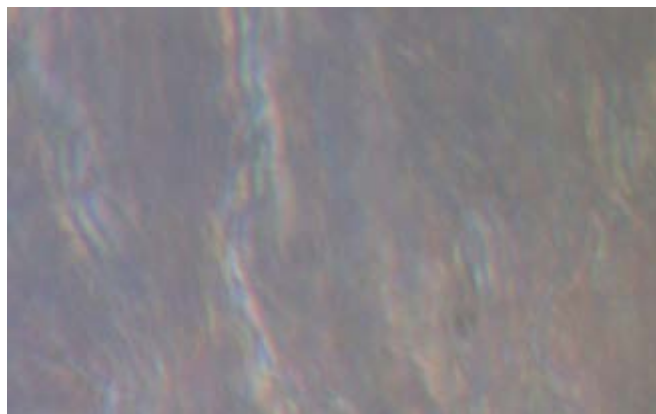


а) апертурная диафрагма раскрыта



б) апертурная диафрагма прикрыта

Рис. 6. Фото выполнены с применением метода аноптрального контраста. Объектив 40×0,65, ширина кадров – 135 мкм



а) апертурная диафрагма раскрыта



б) апертурная диафрагма прикрыта

Рис. 7. Фото, полученные по методу аноптрального контраста.

Иммерсионный объектив 90×1,25, ширина кадров – 60 мкм

комплекта аноптральной оптики МФА-2, представлены на рис. 5, в данном случае использован микрообъектив 20×0,40.

Сопоставление данных микрографий с фото, приведёнными на рис. 2, показывает их качественное сходство. Обращает на себя внимание большее количество деталей, присутствующих на рис. 5. Это обусловлено тем, что метод АК, подобно методу фазового контраста, чувствителен не только к большим, но и к малым разностям длин оптических путей; кроме того, использован объектив с большей числовой апертурой, что также, наряду с другими особенностями конструкции объектива для АК [9], объясняет некоторое различие в окраске фото на рис. 2 и рис. 5. При этом голубой цвет фотографий, приведённых на рис. 5, имеет ту же природу, что и синий цвет на рис. 2. Это подтверждается наблюдениями, выполненными по методу АК с использованием более высокоапертурных объективов 40×0,65 и 90×1,25 (рис. 6 и 7).

Представленные снимки (рис. 6а, 7а) имеют теплую окраску, характерную для АК [9]. Однако стоит немного прикрыть кольцевую диафрагму аноптрального конденсора путём затягивания диафрагмы апертурной (такое действие в принципе допустимо выполнять в целях дальнейшего повышения контраста, что видно и на приведённых снимках), как на фото начинают преобладать синие оттенки (рис. 6б, 7б). Апертура освещения падает, и красные дифракционные максимумы частично или полностью исключаются из формирования изображения. Стоит также отметить, что рис. 6 и 7 не содержат заметно большего количества деталей, чем рис. 5. Из этого можно сделать вывод, что образующие дисперсную фазу коллоидные частицы каучука имеют меньшие характерные размеры, чем достижимый

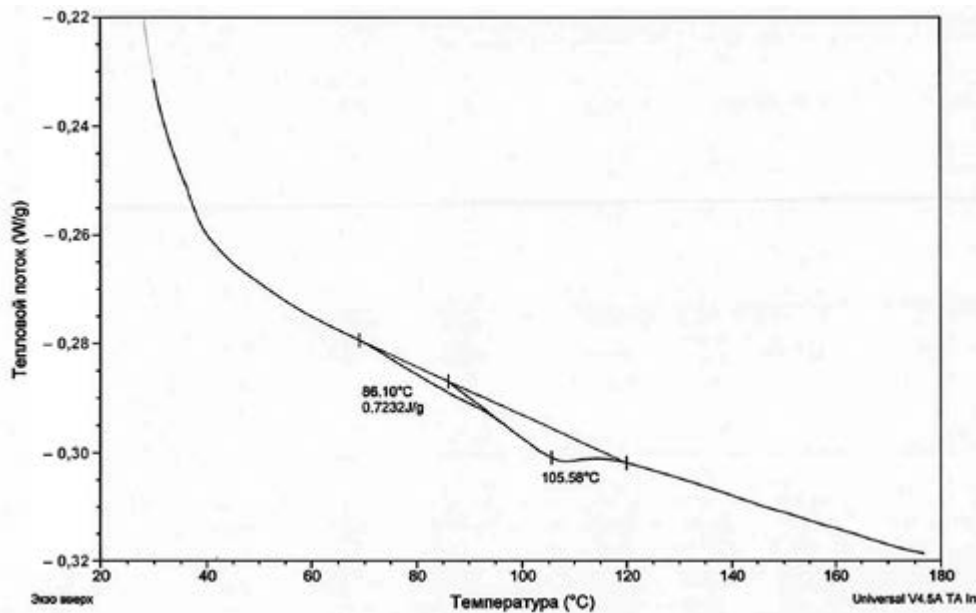


Рис. 8. ДСК – термограмма исследуемой смеси каучуков с весьма слабо выраженным пиком плавления

в данном случае предел разрешения, который для масляноиммерсионного объектива 90×1,25 составляет, с учётом значительной толщины образцов, примерно 0,5–0,6 мкм.

Выполненные с применением методов ТП и АК наблюдения позволяют сделать вывод о том, что в данном случае полное растворение одного каучука в другом не имеет места и каждый из них образует отдельную фазу.

Использованные методы, несмотря на существенное отличие в принципах формирования изображения, относятся к широкому семейству шлирен-методов [9]. С учётом сказанного представляется правомерной прямая аналогия наблюдаемых явлений со свиллями в стекле. Свили – это специфические неоднородности, которые образуются в результате недостаточно полного смешивания компонентов стекла и также выявляются с помощью шлирен-методов [12].

Микроскопирование изучаемого объекта при скрещенных поляризаторе и анализаторе, выполненное с применением поляризационного объектива, не выявило заметного двойного лучепреломления, что говорит об отсутствии кристаллической фазы или о весьма низком её содержании. Данный факт вполне согласуется с данными, полученными методом ДСК (рис. 8).

Таким образом, аналогия между рассматриваемой аморфной смесью каучуков и содержащим свилю стеклом становится более полной. При этом стоит отметить следующее. Сложное, неравномерное распределение фаз, которые, насколько можно судить по полученным фото, являются взаимопроникающими [13], формировалось в процессе вязкого течения при прессовании. Подобная неравномерная структура будет формироваться также и в процессе экструзии при производстве кабельного изделия, что может оказать заметное влияние на его механические и, возможно, иные свойства.

Результаты проведённых исследований могут быть использованы при разработке резин, применяемых для оболочек кабельных изделий, путём отбора смесей, обладающих более благоприятными (видимо более однородными) структурами, обеспечивающими лучшее сочетание свойств. При этом конкретные значения характеристик, согласно [13], будут определяться объёмной долей, размерами,

и формой частиц дисперсной фазы, прочностью связи на межфазной границе раздела.

Методы, использованные в данной работе, либо мало известны в материаловедении (ТП), либо, насколько мы знаем, не применяются в нем вовсе (АК, если не считать наших собственных работ – см., например, [14]). Выбор этих методов, собственно, и диктовался желанием продемонстрировать их возможности. Но, разумеется, такие же результаты можно получить, применяя и иные методы световой микроскопии, чувствительные к фазовому сдвигу – фазовый контраст, дифференциальный интерференционный контраст по Номарскому, косое освещение и т.д.

В заключение авторы хотели бы выразить признательность канд. хим. наук А.А. Крючкову

за внимательное ознакомление с рукописью и плодотворное её обсуждение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кабели и провода. Основы кабельной техники / А.И. Балашов, М.А. Боев, А.С. Воронцов и др. / Под ред. И.Б. Пешкова. – М.: Энергоатомиздат, 2009. – 470 с.
2. Григорьян А.Г., Дикерман Д.Н., Пешков И.Б. Технология производства кабелей и проводов с применением пластмасс и резин: учеб. пособие для вузов / Под ред. И.Б. Пешкова. – М.: Машиностроение, 2011. – 368 с.
3. Сяйлева М.В., Буканов А.М., Звезденков К.А., Волошин В.Н. Исследование свойств вулканизаторов на основе этиленвинилацетатных каучуков с различным содержанием звеньев винилацетата // Тонкие химические технологии. – 2018. – Т. 13, № 3. – С. 79–85.
4. Murphy D.B. Fundamentals of Light Microscopy and Electronic Imaging / D.B. Murphy, M.W. Davidson. – Wiley-Blackwell, USA, 2013. – 538 p.
5. Ван де Хюлст Г. Рассеяние света малыми частицами / Под ред. Т.В. Водопьяновой [пер. с англ.]. – М.: Издательство иностранной литературы, 1961. – 536 с.
6. Matsumoto B. Practical Digital Photomicrography / B. Matsumoto. – Rocky Nook Inc., 2010. – 175 p.
7. Лейси А. Световая микроскопия в биологии. Методы / Под ред. А. Лейси [пер. с англ.]. – М.: Мир, 1992. – 464 с.
8. Фекличев В.Г. Микрорентгеноморфологический анализ. – М.: Наука, 1966. – 200 с.
9. Пешков М.А. Аноптральный микроскоп – новый оптический прибор для исследования мало контрастных объектов // Успехи современной биологии. – 1955. – Т. XXXIX, № 2. – С. 253–256.
10. Wilska A. Observations with the anoptral microscope // Microscopie. – 1954. – Н. 1–4, 9. – Р. 1–80.
11. Пешков М.А. Сравнение оптической картины, видимой в амплитудном, фазово-контрастном и аноптральном микроскопах // Журнал общей биологии. – 1958. – Т. XIX, № 4. – С. 273–278.
12. Settles G.S. Schlieren and Shadowgraph Technique. Visualising Phenomena in Transparent Media. – Springer, Berlin, 2001. – 376 p.
13. Кулезнев В.Н. Смес и сплавы полимеров: консп. лекций. – СПб.: Научные основы и технологии, 2013. – 216 с.
14. Овсенко В.Л., Пешков И.Б., Шувалов М.Ю. Электрохимическое старение и электродеструкция экструдированной изоляции силовых кабелей. – М.: Инновационное машиностроение, 2017. – 164 с.