

# 橡胶的纳米结构分析

土肥英彦

(SRI 研究和开发有限公司, 日本)

**摘要:**研究聚合物和添加剂在拉伸橡胶中的形态。扫描探针显微镜和透射电子显微镜分析结果表明,橡胶在纳米尺度下并不是原以为的“均匀变形”。电子自旋共振仪分析结果表明,橡胶在拉伸状态下其聚合物与填料界面间的大部分聚合物分子链被切断。用 $^{13}\text{C}$ 核磁共振装置研究天然橡胶的伸长形态,发现随着伸长率的减小,大部分分子链的移动都趋于同轴向排列。用能量过滤透射电子显微镜(EFTEM)检测聚合物与填料的内表面,由硅和硫单体图像观察到白炭黑与橡胶分子交联的周围硅烷偶联剂的分布,也看到氧化锌分子颗粒与橡胶分子之间的内表面。这表明硫化物吸收到氧化锌表面。用EFTEM和高角度环暗视扫描透射电子显微镜第1次观察到硫化锌在橡胶分子单体中的纳米级分布图像。这个事实说明交联橡胶具有不均匀的网络结构,从而影响其性能。通过直接的纳米级观测,可以发现橡胶中的纳米结构。

**关键词:**拉伸;仿射形变;扫描探针显微镜;电子自旋共振仪;核磁共振;能量过滤透射电子显微镜;氧化锌

**中图分类号:**TQ330.38 **文献标志码:**B **文章编号:**1000-890X(2012)06-0368-05

橡胶材料是由聚合物、填料、交联剂、加工助剂等组成的软质纳米型混合物。混炼胶中的这些材料呈现分散、扩散状态或相互反应,从而形成复杂的纳米结构。橡胶处于多数异相组成的异相共存场,也是复杂材料的代表。混炼胶的纳米结构问题包括聚合物、填料、交联剂、添加剂等纳米级的分散、结合界面问题。橡胶的纳米结构与其物理性能密切相关,由于对纳米结构的直观分析很困难,因此其很多领域的问题还都不太清楚。纳米结构不单存在于橡胶中,而且与橡胶的微观层面及分子和电子的结构形态密切相关。因此为了解橡胶的纳米结构,有必要对涉及微观层面及分子和电子结构进行综合分析。

本文介绍橡胶纳米结构的分析技术,主要是利用各种分析仪器进行拉伸动态分析及聚合物与填料界面的分析。这里提到的拉伸动态与橡胶的粘弹性和补强性有关,而聚合物与填料之间的界面结构又与橡胶的混炼和硫化有关。

## 1 拉伸动态分析

在聚合物与填料、交联剂等组成的橡胶材料中,当对其进行拉伸变形时掌握聚合物、填料及交联剂的动态,对了解其物理性能十分重要。根据材料拉伸变形时内部及表面发生的变化,可以分

析潜在于材料中的复杂纳米结构。

已开发的橡胶材料在拉伸变形下的分析技术有:用扫描探针显微镜(Scanning Probe Microscopy,简称SPM)和扫描电子显微镜(SEM)分析表面状态;用透射电子显微镜(TEM)分析填料的形态;用电子自旋共振仪(Electron Spin Resonance,简称ESR)分析分子链切断形态;用核磁共振(Nuclear Magnetic Resonance,简称NMR)分析分子结构;用微型硬度计及纳米印痕计等测试微小硬度变化;用SAXS/XRD(小角度X射线散射/X射线衍射)分析结晶性及填料的形态。下面介绍利用上述装置进行的橡胶材料拉伸时聚合物及填料动态的分析实例。

### 1.1 用SPM分析橡胶网络结构

SPM是分析橡胶组织形态不可缺少的装置。用SPM对拉伸状态下丁苯橡胶(SBR)硫化胶进行分析,看到了与拉伸方向平行和垂直方向发生的网络结构。图1所示为拉伸的橡胶表面呈现的立体网络结构。

从图1可以看出,网节部分比其他部分约高出30 nm,呈凸起状态,网格宽度约200 nm,网格间距(峰距)约1  $\mu\text{m}$ ,网格棱节部有深约20 nm微小裂缝。用加力曲线法对其刚度进行定量比较(由倾斜度算出),网节部分刚度为7.1  $\text{nN} \cdot \text{nm}^{-1}$ ,

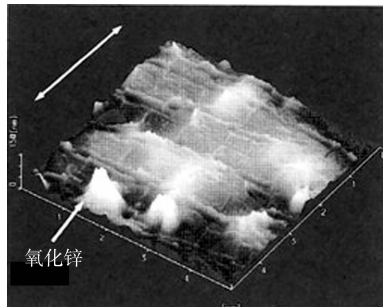


图 1 拉伸橡胶的 SPM 三维网络结构

平坦部分的刚度为  $5.0 \text{ nN} \cdot \text{nm}^{-1}$ , 即网节部分的刚度比平坦部分高约 40%, 同时可知图 1 中的凸起物为氧化锌的凝结核。可以认为这些网络是

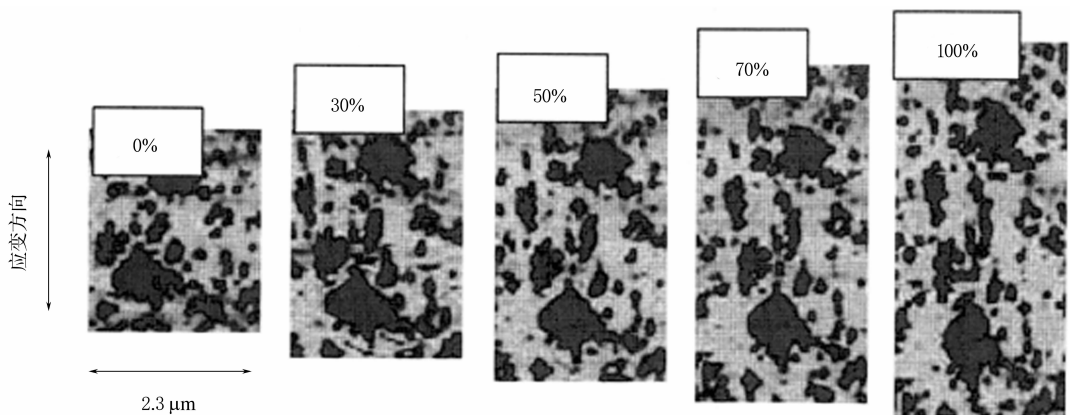


图 2 炭黑在拉伸橡胶中的 SPM 照片

将胶料按伸长率 0%~100% 的顺序拉伸, 用 SPM 观察静止的状态。根据观察结果, 可以看出炭黑粒子间的距离是向胶料的伸长方向扩张, 并向与伸长垂直的方向收缩。由此确定胶料的宏观动态也在纳米微观世界中发生, 同时炭黑粒子随胶料伸长方向而整齐排列。炭黑的凝集部分也在扩大, 凝集结构随胶料伸长而出现破坏, 而全部炭黑粒子及凝集结构并非都能进行规则运动。粒子间的聚合物的各处伸长率并不一致。炭黑粒子进行旋转、分离、崩坏、接触和再凝集等非常复杂的活动, 即因橡胶材料拉伸时其中的聚合物、炭黑等反应活跃而表现动态多样。用 SPM 在同一范围观察的方法, 不仅能观察这里提到的伸长动态, 还能用于观察伸长/卸载过程、应力松弛过程及振动出现的形态变化。炭黑粒子的无规活动主要受构成材料之间的相互作用支配。若能分析炭黑粒子运动的潜在规律, 则能更加理解橡胶的粘弹性和

变形的高分子链的集合体, 也说明橡胶存在不均匀结构, 其微小的裂纹表明橡胶交联结构中有残缺区域。关于橡胶网络结构的存在, 很久以来就已有许多论述。而本研所得结果是直接观察到橡胶网络结构的几个实例, 但网络产生的机理还不清楚, 有待今后进一步研究。

## 1.2 用 SPM 分析填料的形态

采用 SPM 对添加 20 份炭黑 N220 的 SBR 硫化胶在拉伸时炭黑的形态进行观察。通过观察填料形态, 能够正确捕捉到伸长时填料的复杂动态。为此需要调好装置和视野聚集观察技术。观察结果如图 2 所示。

补强性。

## 1.3 用 TEM 分析聚合物/填料体系的形态

采用 TEM 对拉伸的 SBR 硫化胶进行观察, 为此需要专用的伸长挟持器, 同时也要考虑网络形式和胶料形状, 更要防止胶料滑脱及损伤。用 TEM 可在短时间内高倍率下进行观察, 能看到微小活动及应力集中现象或破裂成长过程, 其应用范围很广。

对伸长下的添加 20 份炭黑 N220 的 SBR 硫化胶进行观察, 看到胶料中炭黑的凝集结构随着伸长的进行而出现崩坏, 炭黑粒子间距的伸长并不均一, 聚合物各部分的伸长有大有小, 表明胶料中的聚合物弹性率并不均一。根据以上 TEM 和 SPM 分析结果可知, 橡胶的伸长并非均质, 其纳米尺寸的伸长变形也不会均匀。

在橡胶并用胶中, 经常有炭黑或白炭黑在两生胶中分布不均现象, 这是影响胶料物理性能的

重要因素。用 TEM 对添加炭黑 N220 的 NR/BR 并用胶进行观察,得知炭黑在伸长前与伸长后都偏在 BR 相中,表明炭黑与 BR 的亲性好。炭黑偏在的 BR 相形状随着伸长而变化很大,同时 BR 相中存在的炭黑凝集结构也变化很大。伸长率达到 300% 时炭黑凝集结构也没有完全崩坏,说明炭黑粒子间的凝集力很强。

对上述 NR/BR 硫化胶伸长时的 TEM 照片进行观察,发现炭黑附近的聚合物层随着伸长有部分变薄现象。图 3 所示为炭黑附近发生了局部应力集中,同时在氧化锌等较大的凝块与炭黑粒子相接的区域有分段应力集中现象。在填料附近因伸长也发生了局部应力集中,但强度不均。

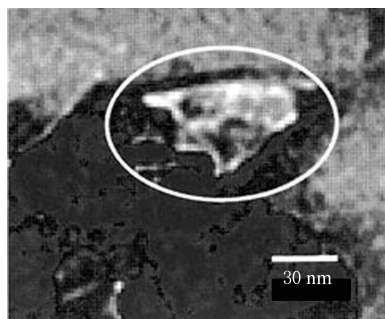


图 3 炭黑与橡胶之间内层局部应力集中的 TEM 照片

#### 1.4 用 ESR 分析分子链断裂形态

ESR 是检测无机或有机材料分子上活性基团的装置,能有效分析材料的反应和老化过程。当橡胶伸长时产生了活性基团,这是分子链断裂的结果。因此需要分析聚合物与填料界面之间的相互作用,用 ESR 测定各种配合胶料伸长时发生的活性基团。室温下将胶料按指定长度拉伸切断后急冷,在 100 K 低温下测定产生的活性基团,结果显示含填料胶料的活性基团产生量比不含填料的胶料大,这可能是由于在聚合物与填料界面上因伸长而产生了分子链断裂,与上述用 TEM 测定炭黑附近的应力集中现象有相关性。同时炭黑胶料比白炭黑胶料产生更多的活性基团,说明炭黑与聚合物界面的相互作用比白炭黑更强,其次表明硫黄交联密度越大,产生的活性基团越多,而且单硫键结合产生的活性基团比多硫键结合时多,说明单硫键结合在伸长变形时比多硫键结合更容易断裂。

#### 1.5 用 NMR 分析橡胶分子的形态

为了直接观测拉伸橡胶的分子形态等,可用  $^{13}\text{C}$  固体 NMR 进行分析,此法已有一些研究实例。本工作是用拉伸的橡胶对应 NMR 磁场改变伸长方向而测定的静态法及在伸长状态下多角度自旋(Magic Angle Spinning,简称 MAS)测定的方法,分析拉伸天然橡胶(NR)的分子活动。将不含补强剂的 NR 硫化胶单方向伸长 1 倍,面对磁场方向进行拉伸,在  $0^\circ \sim 90^\circ$  范围内每次变化  $15^\circ$ ,测定  $^{13}\text{C}$  DD-静态 NMR 谱。测定结果显示,聚异戊二烯的 5 个符号  $^{13}\text{C}$  原子化学位移都随伸长方向变动,即表明橡胶分子随橡胶伸长而取向,可知 1 倍伸长率的橡胶分子基本上处于取向状态。可用  $^{13}\text{C}$  脉冲饱和移动(Pulse Saturation Transfer,简称 PST)静态 NMR 法改变伸长率进行同样测定。PST 法是一种能增加运动性的很好的核信号方法,它也能观测到  $^{13}\text{C}$  原子的化学移动是随橡胶伸长方向而变化的,因此表明伸长时橡胶分子在取向状态下也有很高运动性。

改变橡胶伸长方向时,各符号碳原子的化学位移范围均在 4 以内, $^{13}\text{C}$  异向化学位移扩展得不大。为了查明橡胶分子低运动状态下的异向化学位移范围,在  $-55^\circ\text{C}$  下进行了低速  $^{13}\text{C}$  DD-MAS 测定。测定结果是化学位移范围为  $145 \sim 180$ ,这也说明拉伸的橡胶分子在取向状态下拥有很高的运动性。

#### 2 聚合物与填料界面的分析

橡胶材料由很多异相构成,分析异相间的界面结构对了解橡胶材料的本质十分重要。根据电子能量损失分光法,用能量过滤透射电子显微镜(Energy Filtering-TEM,简称 EFTEM)分析了聚合物与填料的界面。EFTEM 是搭载了能把非弹性散乱原子(胶料中电子相互作用而损失能量的 TEM 电子线)分光的电子棱镜这种能量过滤器的 TEM。因此可以对橡胶材料的精密元素进行成像。该装置的原理是,当高能量的电子射入胶料薄膜时,胶料元素的原子核产生明显改变行进方向的弹性散乱电子和胶料内电子间相互作用损失能量的非弹性散乱电子。这种非弹性散乱电子中含有与物质的结合形态及组成相关的信息,非

弹性散乱电子用过滤器分光可测定能量损失,这种分析方法称为电子能量损失分光法(EELS)。用EFTEM能从特定微小领域得到电子能量损失分光光谱,可以分析纳米尺度的化学结构。将分光的非弹性散乱电子中特定的能量损失电子成像的方法称为电子分光成像法(Electron Spectroscopic Imaging,简称ESI),根据EELS提供的信息可以得到二维图像的元素成像。用EFTEM可得到橡胶等高分子材料中的轻元素(C,N,O,S,F等)的高精度识别和高分解能元素的成像。

### 2.1 白炭黑表面的硅烷偶联剂层

通常使用白炭黑作为橡胶补强剂,为了配合白炭黑的使用,作为白炭黑与橡胶的结合剂,一般使用硅烷偶联剂。硅烷偶联剂的反应性对橡胶的物理性能影响很大,因此控制其反应性是很重要的课题之一。虽然有很多方法可以分析这种反应性,但直接观察白炭黑与橡胶的界面很困难,对此的研究实例也极少。用EFTEM能得到白炭黑与橡胶界面的精密元素成像。在SBR中添加白炭黑和硅烷偶联剂后,采用密炼机在150℃高温和110℃低温下进行混炼,且不加硫化剂。用EFTEM着重对胶料中硅烷偶联剂的硫元素进行成像,将白炭黑中的硅成像与硅烷偶联剂中的硫成像重合起来,就能看到白炭黑表面上结合的硅烷偶联剂层。图4所示为高温混炼胶料中的硅与硫的重合成像,其厚度约为10 nm,而低温混炼胶料中的偶联剂结合层只部分存在,其厚度约为3 nm。用EFTEM能观察到白炭黑表面的硅烷偶联剂层,因此可以分析白炭黑与硅烷偶联剂的反应性。

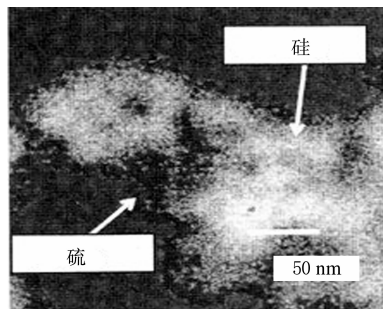


图4 白炭黑表面上硫与硅的分布

### 2.2 氧化锌与硫黄的反应

氧化锌是橡胶硫黄硫化的助剂。用上述

EFTEM分析了氧化锌表面与硫黄的反应。在SBR胶料中加入炭黑N800、氧化锌和硫化剂(硫黄及促进剂NS),先用密炼机进行混炼,再经平板硫化机硫化后,用上述EFTEM进行锌及硫的元素电子分光成像。图5所示为氧化锌粒子表面上硫与锌的分布成像。

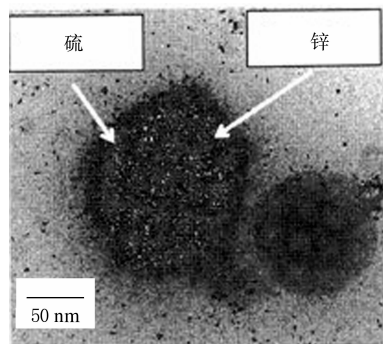


图5 氧化锌粒子表面上硫和锌的分布成像

从图5可见,氧化锌表面有硫黄的吸附层。橡胶硫化时氧化锌与硫黄的反应由成像证明是发生在氧化锌表面。在氧化锌周围存在高浓度的硫和锌的化合物(称为硫化副产物的硫化锌)。这表明氧化锌周围的橡胶硫黄交联度很大,而且橡胶的交联结构并不均匀。对不同硫化时间的胶料进行分析,发现硫黄在未硫化时已吸附于氧化锌上,在硫化过程中扩散到胶料中。图5中没有看到炭黑表面有硫黄吸附现象,因此可证明炭黑与硫黄的反应性比氧化锌与硫黄的反应性小很多。

### 2.3 橡胶基质中的含硫化合物

采用上述2.2节的胶料,观察脱离氧化锌粒子的橡胶基质中含硫化合物的分布。EFTEM分析结果显示,橡胶基质中存在直径约20 nm的粒子,该粒子含硫和锌。用扫描透射电镜暗视法(HAADF-STEM法)高倍率下观察到,直径20 nm的粒子中存在直径3~5 nm的微晶体,如图6所示。

纳米粒子是纳米晶体的凝集体,用HAADF-STEM法可以区别胶料中的重元素与轻元素,在胶料中作为重元素的含锌化合物部分发白光。用扫描透射电镜能量分散X射线光谱(STEM-EDX)法进行元素分析,结果显示该纳米结晶为硫化锌结晶。硫化锌是橡胶硫黄硫化的副产物。硫化锌形成的凝集结构表示橡胶硫化反应呈现部

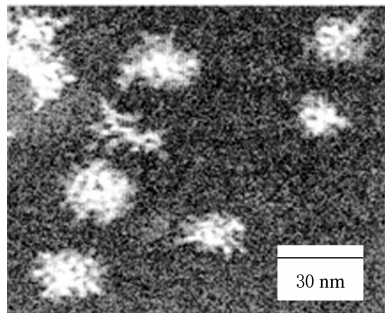


图6 橡胶基质中硫化锌纳米粒子的 HAADF-STEM 照片  
分不均匀性,橡胶交联也呈不均匀性。该凝集结构内部及周围聚合物的交联密度很大,在橡胶的硫黄硫化物中,存在着以硫化锌为核的硬纳米粒子。这些粒子对橡胶的补强起到一定作用,但同时纳米粒子与聚合物之间产生了新界面,该界面有可能影响橡胶的物理性能。

以 HAADF-STEM 法为基础,用三维层析 X 射线摄影法观察纳米粒子的三维立体分散状态。

一种方法是从 $-6^{\circ}\sim+60^{\circ}$ 分级倾斜观察;另一种方法是将试样用离子束切成圆柱状后再旋转 $360^{\circ}$ ,然后进行全方位观察。分析结果显示,在 $1\mu\text{m}^3$ 橡胶基质中存在数百个纳米粒子,且呈现小花形状,其大小及形态均随聚合物品种及硫化剂品种和用量而异,当然也随硫化时间而改变,同时还与橡胶老化过程中纳米粒子的变化有关。

### 3 结语

由于橡胶的最大特点是其不均匀性,因此可以更好地理解橡胶所具有的粘弹性、补强性以及交联和老化等机理。采用可观察的分析技术对橡胶的纳米结构作出精确分析,这是橡胶工业技术上的新突破。

(北京橡胶工业研究设计院 张钟和摘译)

译自日本“日本ゴム協会誌”,2007,80(3),P86-92

## 朗盛扩建位于比利时的丁基橡胶厂

中图分类号:F276.7;TQ333.6

文献标志码:D

朗盛正在扩建位于比利时兹韦恩德雷赫特的丁基橡胶(IIR)厂。公司投入大量资金进行扩能,并新建2个实验工厂,用于研发IIR生产技术。位于兹韦恩德雷赫特工厂生产的IIR主要是高级卤化IIR。

“本次投资巩固了兹韦恩德雷赫特工厂IIR生产在我们全球战略中的地位,我们的持续发展计划着眼于实现可持续性机动化,重点放在创新和技术方面,这也符合全球大趋势。”朗盛集团管理董事会主席贺德满博士在官方启动仪式上如是说。

IIR应用于轮胎气密层,使轮胎长时间保持恒压,确保行驶安全,降低油耗,从而减少有害气体排放;用于制造轮胎胎面,可提高轮胎抓着力和驾驶舒适度。此外,IIR也被用于制造防护罩和医疗仪器。而口香糖中加入IIR则体现了它在细分市场上的另一种应用。

该厂扩建后,产能将提高10%,IIR年产量达15万t。总投资2000万欧元的扩建成工程已于2011年年底完工,比原计划提前了数月。丁基橡

胶业务部经理 Ron Commander 表示,期待今后10年需求继续增长,这样兹韦恩德雷赫特工厂及即将落成的新加坡工厂的产能就能完全被市场吸收。

除了对兹韦恩德雷赫特工厂进行扩建,朗盛在新加坡裕廊岛新建一座IIR工厂,年产量可达10万t。该厂投资是朗盛有史以来最大的一笔,建成后其现代化程度将冠绝同类型工厂,预计于2013年第1季度投产。此外,朗盛在加拿大萨尼亚拥有年产15万t IIR的工厂。

兹韦恩德雷赫特工厂新建的2个实验工厂旨在测试新的生产技术。IIR的生产过程非常复杂,各步骤都有严格的温控要求,从 $-95\sim+200^{\circ}\text{C}$ 不等。“作为合成橡胶领域的全球领导者,我们一直走在创新的前列,这些实验工厂意味着我们将自主研发的新工艺大规模投入实施。新生产技术旨在使用更少的资源、创造更高的效率,同时不对环境造成影响。”贺德满博士解释说。

朗盛在比利时设有4家世界级工厂,共有员工1400人。比利时是朗盛在全球的第二大生产基地。除了IIR,位于比利时安特卫普港的工厂还生产己内酰胺、玻璃纤维及橡胶助剂。

(本刊编辑部 黄丽萍)