# 过氧化物DCP交联丁苯橡胶拉伸过程的 微观结构研究

王雪<sup>1,3</sup>,张茜<sup>1,3</sup>,吴晓辉<sup>1,3</sup>,卢咏来<sup>1,3\*</sup>,李晓林<sup>1,3</sup>,张立群<sup>1,2,3</sup>

(1.北京化工大学有机无机复合材料国家重点实验室,北京 100029;2.北京化工大学弹性体材料节能和资源化教育部 工程研究中心,北京 100029;3.北京化工大学材料科学与工程学院先进弹性体材料研究中心,北京 100029)

摘要:利用原子力显微镜(AFM)观测过氧化物DCP交联丁苯橡胶(SBR)拉伸过程的微观结构演变,研究过氧化物 DCP用量对SBR拉伸取向行为的影响。结果表明:随着过氧化物DCP用量增大,SBR的交联密度增大,拉伸强度先增大 后减小,拉断伸长率减小;整体来看,随着应变增大,过氧化物DCP用量为0.2和0.3份的SBR无定形区面积占比呈减小趋势,取向无定形区和高度取向区面积占比呈增大趋势,模量呈先减小后增大趋势;在适当范围内过氧化物DCP用量大的 SBR更容易发生拉伸取向行为,且取向度更高。Mooney-Rivlin模型分析结果佐证了AFM分析结果的正确性。

关键词:原子力显微镜;丁苯橡胶;过氧化物;拉伸取向;微观结构

中图分类号:O657.99;TQ333.1 文献标志码:A 文章编号:1000-890X(2019)03-0163-09 DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.03.0163

丁苯橡胶(SBR)又称苯乙烯-丁二烯共聚物, 是产量最大的通用合成橡胶,也是较早实现工业 化生产的胶种之一。SBR广泛用于轮胎、胶带、胶 管、电线电缆、医疗器具及各种橡胶制品,在我国 的战略资源中占据重要位置。未经硫化的SBR模 量和强度小,为了使其获得优异的力学性能,通常 对其填料补强和化学交联。交联后的SBR拉伸时 分子链沿拉伸方向排列并发生取向。SBR的高强 度在很大程度上归结于分子链在拉伸时的高度取 向。目前,对填料补强SBR拉伸过程中微观取向结 构变化研究较多<sup>[1-6]</sup>,对过氧化物交联SBR拉伸过 程中微观取向结构变化却少有报道。

原子力显微镜(AFM)作为常用的研究材料 微观结构的分析仪器,不仅能以极高分辨率观测 材料的表面形貌,还可以在纳米尺度上定量测量 材料的各种力学性能,如力-位移曲线、弹性模量、 硬度、断裂韧性、应变硬化效应、粘弹性和蠕变行 为等<sup>[7-15]</sup>。在SBR拉伸过程中,通过AFM既能观测

\*通信联系人(luyonglai@mail. buct. edu. cn)

一定拉伸应变下材料的微观结构,定量表征材料的无定形区、取向无定形区、高度取向区,又能定量测量各拉伸应变下材料的模量等力学性能。因此,AFM为研究SBR拉伸过程中的微观结构和力学性能变化提供了新的方法和思路。

本工作利用AFM观测过氧化物DCP交联SBR 拉伸过程的微观结构演变,研究过氧化物DCP用 量对SBR拉伸取向行为的影响,并通过Mooney-Rivlin模型对AFM分析结果进行佐证。

1 实验

#### 1.1 主要原材料

SBR, 牌号1502, 中国石油吉林石化公司有机 合成厂产品; 过氧化二异丙苯(DCP), 白色晶体, 分析纯, 市售品。

1.2 试验配方

SBR 100,过氧化物DCP 变量(用量分别 为0.1,0.2,0.3,0.4,0.5,0.75,1,1.5和2份)。

## 1.3 主要设备和仪器

X(S)K-160型两辊开(塑)炼机,广东省湛江 橡塑机械厂产品;MR-C3型无转子硫化仪,北京 北化环峰仪器有限公司产品;XLB-D350×350型 平板硫化机,湖州东方机械有限公司产品;CM-02

基金项目:国家重点基础研究发展计划项目(973计划项目) (2015CB654703)

作者简介:王雪(1992一),女,山东泰安人,北京化工大学硕士研究生,主要从事原子力显微镜在橡胶复合材料微观结构研究中的应用研究。

型气动切片机,北京瑞达宇辰仪器有限公司产品; CMT4104型微控电子万能试验机,深圳市新三思 材料检测有限公司产品;Leica EMFC7型冷冻超 薄切片机,日本LEICA公司产品;Multimode-8型 AFM,德国Bruker公司产品。

## 1.4 试样制备

将SBR在两辊开炼机上薄通3~5次,加入过 氧化物DCP混炼8 min左右,混合均匀后下片。混 炼胶停放16 h后在硫化仪上测定硫化特性,确定 *t*<sub>90</sub>,然后在平板硫化机上于170 ℃/15 MPa×*t*<sub>90</sub>条 件下硫化,得到过氧化物DCP交联SBR。

DCP用量为0.1,0.2,0.3,0.4,0.5,0.75,1, 1.5和2份时,硫化胶分别记为SBR-0.1,SBR-0.2, SBR-0.3,SBR-0.4,SBR-0.5,SBR-0.75,SBR-1,SBR-1.5和SBR-2。

1.5 测试分析

## 1.5.1 交联密度

采用平衡溶胀法测定硫化胶的交联密度。在 硫化胶片上切取质量约为0.5g的薄片,测定其密 度,将测完密度的试样放入盛有150mL甲苯的带 塞磨口锥形瓶中,将锥形瓶浸入恒温水浴中,在30 ℃下保持72h,试样达到溶胀平衡后取出,用纸巾 吸干试样表面的溶剂,迅速放入称量瓶中并盖上 瓶盖,用精度为0.0001g的分析天平称试样质量, 然后在真空干燥器中于50℃下干燥4h至恒质量 (*m*<sub>2</sub>)。试样交联密度计算公式如下:

$$v_{e} = -\frac{\ln(1-v) + v + \chi v^{2}}{v_{\hat{\varepsilon}}(v^{\frac{1}{3}} - 0.5v)}$$
(1)

$$v = \frac{m_2/\rho_{\rm r}}{m_2/\rho_{\rm r} + (m_1 - m_2)/\rho_{\rm s}}$$
(2)

式中, $v_e$ 为硫化胶的交联密度,mol·cm<sup>-3</sup>;v为橡胶相在溶胀平衡硫化胶中的体积分数; $\chi$ 为橡胶与溶剂的相互作用因数,取0.31; $v_{\varepsilon}$ 为溶剂(甲苯)的物质的量体积,cm<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup>; $\rho_r$ 为硫化胶的密度,g·cm<sup>-3</sup>; $\rho_s$ 为溶剂的密度,g·cm<sup>-3</sup>; $m_1$ 为硫化胶溶胀平衡的质量,g; $m_2$ 为硫化胶溶胀平衡并干燥至恒质量的质量,g。

#### 1.5.2 力学性能

采用微控电子万能试验机按照GB/T 528— 2009测定硫化胶的拉伸应力应变性能。将硫化胶 片置于气动切片机上,用国家标准 I 型哑铃形裁 刀裁出拉伸试样,样品工作区域尺寸为25 mm×6 mm。实验室温度为(23±2) ℃,拉伸速率为 (500±5) mm•min<sup>-1</sup>。

## 1.5.3 AFM分析

用游标卡尺在试样上标注一段测试区,将 其固定在夹缝长度为10 mm的微型夹具上(如拉 伸100%的试样,中间测试区初始长度标注为5 mm)。采用超薄切片机将夹好试样的微型拉伸装 置至于-120 ℃下快速冷冻5 min,然后用进口玻 璃刀片对试样进行抛光处理,刀片进行抛光时切 削的方向要与拉伸方向平行,得到光滑表面用于 AFM显微观察。采用定量纳米力学测量(QNM) 模式进行测试,采用弹簧系数为0.35 N•m<sup>-1</sup> (SNL-10, Veecoprobes)的Si3N4探针进行QNM 模式成像,Z轴的振动频率为1 kHz,峰值力振幅 的默认值为150 nm,反馈增益(Feedback Gain)为 5~10,针尖压入试样的曲率半径为10 nm。采用 Bruker NanoScope Analysis (Version 1.40)软件对 得到的图像进行分析。

## 2 结果与讨论

# 2.1 交联密度

SBR中的过氧化物DCP在硫化温度下较容易分解出自由基,参与硫化反应,使SBR大分子产生 C-C键交联。不同过氧化物DCP用量SBR的交联 密度如图1所示。

从图1可以看出,随着过氧化物DCP用量增大,SBR的交联密度增大。

## 2.2 力学性能

过氧化物DCP使SBR大分子产生C-C键交 联,增强了SBR的力学性能。不同过氧化物DCP用



量SBR的应力-应变曲线、拉伸强度和拉断伸长率如图2所示。

从图2可以看出:随着过氧化物DCP用量增 大,SBR的拉伸强度先增大后减小,拉断伸长率减 小。这是因为随着过氧化物DCP用量增大,SBR 的交联密度增大,交联网络增加,橡胶大分子链 的滑动受到限制;当过氧化物DCP用量继续增大



DCP用量/份:1-0.1;2-0.2;3-0.3;4-0.4;5-0.5;6-0.75; 7-1;8-1.5;9-2。





图2 不同DCP用量SBR的拉伸应力应变性能

时,交联密度进一步增大,SBR拉断伸长率持续减小,影响了SBR拉伸取向的形成,导致拉伸强度减小。当过氧化物DCP用量为0.2和0.3份时,即SBR-0.2和SBR-0.3的拉伸强度和拉断伸长率均较大。SBR-0.2和SBR-0.3的应力-应变曲线中出现了类似天然橡胶应变诱导结晶的应力突变点,此点后应力增大速度显著增大,其应力突变点分别在应变为700%和500%左右。

综上,后续工作主要对SBR-0.2和SBR-0.3拉 伸过程的微观结构演变进行研究。

## 2.3 AFM分析

SBR-0.2和SBR-0.3在不同应变条件下的 AFM对数模量照片分别如图3和4所示,图中较暗 区域表示低对数模量值区,较亮区域表示高对数 模量值区。AFM对数模量照片反映胶料表面在拉 伸过程中的对数模量变化和分布情况,可以清晰 地展现扫描范围内各处模量的变化。

从图3和4可以看出:未受力条件下,体系各处 对数模量分布均匀,且对数模量值较小;随着应力 增大,对数模量先减小后增大,且代表高对数模量 值的较亮区域沿拉伸方向逐渐呈粗纤维状结构,这 是由于拉伸导致交联点附近分子链受力沿拉伸方 向发生取向;SBR-0.2在应变为1000%和1200%、 SBR-0.3在应变为600%时,其内部取向结构承担 了橡胶网络中主要应力,对裂纹扩展起到一定阻 碍作用,因此拉伸取向在宏观上对SBR起到增强作 用,提高了其力学性能。

为进一步探究各应变下SBR-0.2和SBR-0.3 内部结构的相态演变,将每个AFM对数模量照片 中对应的对数模量分布进行高斯拟合分峰处理, 结果如图5和6所示。

从图5和6可以看出:未拉伸SBR的对数模量 分布均匀,即对数模量分布曲线较好地符合一个 高斯分布;随着应变增大,对数模量分布曲线的高 对数模量侧(右侧)变宽,形成肩结构。

由于均相体系的对数模量分布呈标准的高斯 分布,对应一个高斯峰,随着拉伸的进行,体系不 再均一,由多个高斯峰组成,因此体系分出的高斯 峰数等于体系相态数。从图5和6还可以看出:对 于SBR-0.2,应变为0时,体系只有1相,出现低模 量区;应变为50%~400%时,体系为2相,出现中模





量区;应变为500%时,体系为3相,出现高模量区; 应变为1000%~1200%时,体系又变为2相,低模 量区消失。对于SBR-0.3,应变为0时,体系只有1 相,出现低模量区;应变为50%~200%时,体系变 为2相,出现中模量区;应变为400%~500%时,体 系变为3相,出现高模量区;应变为600%时,体系又 变为2相,低模量区消失。

根据对数模量分布的分峰曲线定量计算 SBR-0.2和SBR-0.3在不同应变下不同相区面积 占比,结果如图7所示。

由图7可知,整体来看,随应变增大,SBR-0.2 和SBR-0.3的低模量区面积占比呈减小趋势,中模 量区和高模量区面积占比呈增大趋势。

根据对数模量分布的分峰曲线定量计算了 SBR-0.2和SBR-0.3在不同应变下不同相区的模量,结果如图8所示。

由图8可知,整体来看,随应变增大,SBR-0.2

和SBR-0.3的模量呈先减小后增大趋势。

分析认为,拉伸过程中低模量区代表无定形 区,中模量区代表取向无定形区,高模量区代表高 度取向区。拉伸开始时分子链出现取向,非取向 的无定形区形成了一部分取向无定形区,随着应 变进一步增大,逐渐出现高度取向区,因此整体上 随应变增大,低模量区面积占比呈减小趋势,中模 量区和高模量区面积占比呈增大趋势。SBR-0.2 和SBR-0.3在拉伸过程中同时存在分子链沿拉伸 方向取向及分子链解缠结过程,低应变下分子链 沿拉伸方向取向程度小,分子链解缠结占主导,模 量减小;高应变下分子链沿拉伸方向取向程度变 大,分子链取向占主导,模量增大。

从图7和8还可以看出,交联密度较大的SBR-0.3出现高度取向区的应变低于SBR-0.2,且相同 应变下SBR-0.3的模量大于SBR-0.2,这是由于 SBR-0.3中过氧化物DCP含量较大,交联密度较





大,化学交联和物理交联之间的表观相对分子质量较小,因此SBR-0.3的分子链取向程度较大,模量较大。这说明过氧化物DCP用量大的SBR-0.3 更容易发生拉伸取向行为,且取向度更大。

## 2.4 Mooney-Rivlin模型分析

SBR-0.2和SBR-0.3的拉伸应力-应变曲线如 图9所示。为进一步探究SBR-0.2和SBR-0.3拉伸 过程中弹性模量的变化情况,利用Mooney-Rivlin 模型拟合其应力-应变行为。在Mooney-Rivlin模 型中,下降应力或Mooney应力[ $\sigma^*$ ]= $\sigma/(\lambda-1/\lambda^2)$ ( $\sigma$ 为拉伸应力),伸长率 $\lambda = L/L_0 = \varepsilon + 1(L\pi L_0 \Delta \Delta D)$ 别为试样沿拉伸方向的最终长度和初始长度, $\varepsilon$ 为 拉伸应变),[ $\sigma^*$ ]的大小可用来表征模量大小<sup>[16]</sup>。 根据上式得到SBR-0.2和SBR-0.3拉伸过程的 Mooney-Rivlin曲线,如图10所示。

从图10可以看出,SBR-0.2和SBR-0.3在低 应变区模量呈减小趋势,在高应变区模量呈增大 趋势。这是因为SBR-0.2和SBR-0.3在拉伸过 程中同时存在分子链沿拉伸方向取向以及分子 链解缠结过程,低应变区分子链沿拉伸方向取向 程度小,分子链解缠结占主导,模量减小;高应变 区分子链沿拉伸方向取向程度变大,分子链取向 占主导,模量增大。对比SBR-0.2和SBR-0.3的 Mooney-Rivlin曲线可知,交联密度较大的SBR-0.3开始出现模量增大的应变小于SBR-0.2,且相 同应变下SBR-0.3的模量大于SBR-0.2。综上所 述,随着应变增大,SBR-0.2和SBR-0.3的模量均 呈先减小后增大趋势,且过氧化物DCP用量和交联 密度较大的SBR-0.3更易发生拉伸取向行为,同时 取向度更高,这佐证了AFM分析结果的正确性。

## 3 结论

(1)随着过氧化物DCP用量增大,SBR的交 联密度增大,拉伸强度先增大后减小,拉断伸长



图5 SBR-0.2在不同应变下AFM对数模量分布的分峰曲线

8

7

6

%/打字化》5 4 3

2 1

0



6.8 6.9 7.0 7.1 7.2 7.3 7.4 7.5 7.6 7.7 7.8 7.9 对数模量/Pa (g)应变为600%

图6 SBR-0.3在不同应变下AFM对数模量分布的分峰曲线









图8 SBR-0.2和SBR-0.3在不同应变下不同相区的模量



**图9** SBR-0.2和SBR-0.3的拉伸应力-应变曲线 率减小。

(2)随着应变增大,SBR-0.2和SBR-0.3的无 定形区面积占比呈减小趋势,取向无定形区和高 度取向区面积占比呈增大趋势;模量呈先减小后



Mooney-Rivlin曲线

增大趋势。

(3) SBR-0.3较SBR-0.2更易发生拉伸取向 行为,且取向度更高,说明在适当范围内,过氧化 物DCP用量大的SBR更容易发生拉伸取向行为,且 取向度更高。

(4) Mooney-Rivlin模型分析表明,SBR-0.2和 SBR-0.3的模量在低应变区呈减小趋势,在高应变 区呈增大趋势,这佐证了AFM分析结果的正确性。

#### 参考文献:

- [1] 韩晶杰,吴驰飞,谢林生,等.炭黑和硫化对丁苯橡胶应力-应变行 为的影响[J].华东理工大学学报,2010,36(1):54-58.
- [2] Peddini S K, Bosnyak C P, Henderson N M, et al. Nanocomposites from Styrene–Butadiene Rubber(SBR) and Multiwall Carbon Nanotubes (MWCNT) Part 2:Mechanical Properties[J]. Polymer, 2015, 56 (1):443–451.
- [3] Bokobza L. Multiwall Carbon Nanotube Elastomeric Composites: A Review[J]. Polymer, 2007, 48 (17): 4907–4920.
- [4] Garnaud G. Mechanical and AFM Investigations of Elastomers Filled with Multiwall Carbon Nanotubes[J]. Composite Interfaces, 2012, 19 (5):285–295.
- [5] Bokobza L. Mechanical and Electrical Properties of Elastomer Nanocomposites Based on Different Carbon Nanomaterials[J]. Journal of Carbon Resrarch, 2017, 3 (2) : 10.
- [6] Merckel Y, Diani J, Brieu M, et al. Effects of the Amount of Fillers and of the Crosslink Density on the Mechanical Behavior of Carbon Black Filled Styrene Butadiene Rubbers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 129 (4) :2086–2091.
- [7] Dokukin M E, Sokolov I. Quantitative Mapping of the Elastic Modulus of Soft Materials with HarmoniX and PeakForce QNM AFM Modes[J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2012,28 (46) :16060–16071.
- [8] Linck T, Mruk R, Zielinski B, et al. Influence of Specific Thermal

Treatment on Young's Modulus Changes in a Natural Rubber–based Compound:Study by AFM Nanoindentation[J]. Rubber Chemistry & Technology, 2015, 88 (2):234–247.

- [9] Martinez-Tong D E, Najar A S, Soccio M, et al. Quantitative Mapping of Mechanical Properties in Polylactic Acid/Natural Rubber/ Organoclay Bionanocomposites as Revealed by Nanoindentation with Atomic Force Microscopy[J]. Composites Science & Technology, 2014, 104:34–39.
- [10] Sun S, Wang D, Russell T P, et al. Nanomechanical Mapping of a Deformed Elastomer: Visualizing a Self-reinforcement Mechanism[J]. ACS Macro Letters, 2016, 5 (7): 839-843.
- [11] Huy T A, Adhikari R, Michler G H. Deformation Behavior of Styrene-Block-Butadiene-Block-Styrene Triblock Copolymers Having Different Morphologies[J]. Polymer, 2003, 44 (4) : 1247– 1257.
- [12] 苏巨桥,唐大航,赵中国,等. 白炭黑填充丁苯橡胶复合体系的粘 弹和加工性能研究[J]. 橡胶工业,2018,65(2):132-136.
- [13] Garnaud G. Mechanical and AFM Investigations of Elastomers Filled with Multiwall Carbon Nanotubes[J]. Composite Interfaces, 2012, 19 (5) :285–295.
- [14] Lapra A, Clément F, Bokobza L, et al. Straining Effects in Silicafilled Elastomers Investigated by Atomic Force Microscopy: From Macroscopic Stretching to Nanoscale Strainfield[J]. Rubber Chemistry & Technology, 2003, 76 (1):60-81.
- [15] Lame O. Does Fractal Nanostructure of Filled Rubber Lead to Fractal Deformations? In Situ Measurements of Strain Heterogeneities by AFM[J]. Macromolecules, 2010, 43 (13):5881– 5887.
- [16] Bhattacharyya S, Sinturel C, Bahloul O, et al. Improving Reinforcement of Natural Rubber by Networking of Activated Carbon Nanotubes[J]. Carbon, 2008, 46 (7):1037–1045.

收稿日期:2018-10-16

# Microstructure of Peroxide DCP Crosslinked SBR during Tensile Process

WANG Xue, ZHANG Xi, WU Xiaohui, LU Yonglai, LI Xiaolin, ZHANG Liqun (Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The microstructure evolution of peroxide DCP crosslinked styrene-butadiene rubber (SBR) during the tensile process was studied by atomic force microscopy (AFM), and the effect of peroxide DCP amount on the tensile orientation of SBR was investigated. The results showed that, with the increase of peroxide DCP amount, the crosslink density of SBR increased, the tensile strength increased first and then decreased, and the elongation at break decreased. Overall, with the stress increasing, the area ratio of the amorphous region of SBR with 0.2 and 0.3 phr peroxide DCP decreased, the area ratio of the orientated amorphous region and highly orientated region increased, and the modulus decreased first and then increased. Within the appropriate peroxide content range, the SBR with the larger peroxide DCP amount showed more significant tensile orientation behavior and had a higher orientation degree. The Mooney–Rivlin model analysis results confirmed that the AFM analysis was reliable.

Key words: atomic force microscopy; SBR; peroxide; tensile orientation; microstructure