

扫描探针显微镜在炭黑/苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物结合橡胶微观结构研究中的应用

孟春财, 陈建*, 伍雅峰, 张敬雨

(四川理工学院 材料腐蚀与防护重点实验室, 四川 自贡 643000)

摘要:利用扫描探针显微镜(SPM)的 DFM 模式观察苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)和炭黑/SBS 混合物的微观形貌。结果表明:不同浓度的 SBS 溶液的微观形貌差异较大;炭黑/SBS 混合物的分离物成“手镯”环状结构, 尺寸为 100 nm 左右,与炭黑相连物质的长度为 200~300 nm,横向直径约为 100 nm,与 SBS 单体的尺寸吻合,可初步判定该结构为炭黑/SBS 结合橡胶。

关键词:苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物;炭黑;结合橡胶;扫描探针显微镜;微观结构

中图分类号:TQ330.38;TQ331 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2012)06-0362-06

结合橡胶也称为炭黑凝胶,即炭黑混炼胶中不能被溶剂溶解的部分。结合橡胶通常用来衡量炭黑与橡胶之间相互作用力的大小,其含量大则补强性好^[1-2]。目前对结合橡胶的研究均只能从量的方面进行,研究制备结合橡胶的影响因素,从而推断炭黑与橡胶的结合方式,而利用仪器表征研究结合橡胶鲜见报道。扫描探针显微镜(SPM)技术的基本原理是探针划过样品表面的振动可被反射的激光检测到,并由样品下面的高精度压电陶瓷材料补偿,从而始终保持探针与样品的间距不变。SPM 可记录探针与样品间的相互作用信息^[3-4]。目前扫描探针技术已广泛应用于纳米材料^[5]、高分子材料^[6-7]等结构的表征。

动态非接触扫描[DFM(Dynamic Force Microscopy)]是 SPM 的一种模式,探针针尖以一定频率振荡,针尖并不接触样品,而是在达到原子间作用力的范畴后停止,分辨率可达到 1 nm。与接触式 AFM(Atomic Force Microscopy)模式相比,DFM 并不划伤物体表面微观结构,更有利于微观

结构的真实观察^[8-9]。

本工作采用 SPM 的 DFM 模式对苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)和炭黑/SBS 结合橡胶的微观结构进行表征。

1 实验

1.1 主要原材料

SBS1401,牌号 HY-792,中国石化巴陵石化公司产品。甲苯、无水乙醇、丙酮,化学纯,重庆川东化工(集团)有限公司化学试剂厂产品。

1.2 主要设备和仪器

SPA400 型 SPM,日本精工株式会社产品;KQ-50DE 型数控超声波清洗器(40 kHz,100 W),昆山市超声仪器有限公司产品。

1.3 SPM 测试

(1)SBS。将适量的 SBS 溶于一定量的甲苯中,在云母片上制样,观察并扫描成像。

(2)炭黑/SBS 混合物。将炭黑(1 g)与 SBS(2 g)的混合物溶解于甲苯中,然后在云母片上制样,观察并扫描成像。

(3)炭黑/SBS 分离物。将炭黑/SBS 混合物溶解于甲苯中,采用布式漏斗进行抽滤,将抽提物进行干燥(温度不宜太高),然后再将其放入甲苯中振荡后,在云母片上制样,观察并扫描成像。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51072125);四川理工学院人才引进项目(07ZR06);四川省教育厅重点项目(07ZA046);研究生创新基金资助项目(y2010016)

作者简介:孟春财(1985—),男,河北邢台人,四川理工学院在读硕士研究生,主要从事高结构炭黑对橡胶补强的微观结构研究。

* 通信联系人

2 结果与讨论

2.1 SBS

SBS 是苯乙烯和丁二烯的嵌段共聚物, 具有独特的分子结构, 分子呈两相分离体系, 互不相容。聚苯乙烯链段为硬段, 形成聚集的玻璃态分

散相, 均匀分布于聚丁二烯软段的连续相中。将 0.01 g SBS 溶解于 1 mL 甲苯中, 不同扫描范围下的 SPM 照片如图 1 所示, 其表面分析如图 2 和表 1 所示。

从图 1 可以看出, 表面能较高的聚苯乙烯

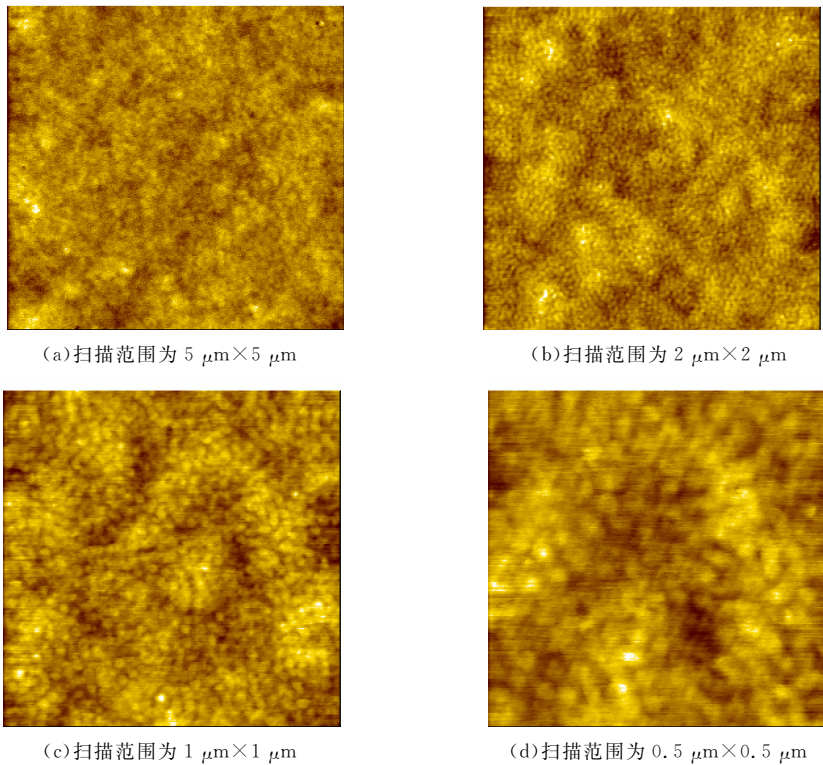


图 1 不同扫描范围下 SBS 的 SPM(DFM 模式)照片

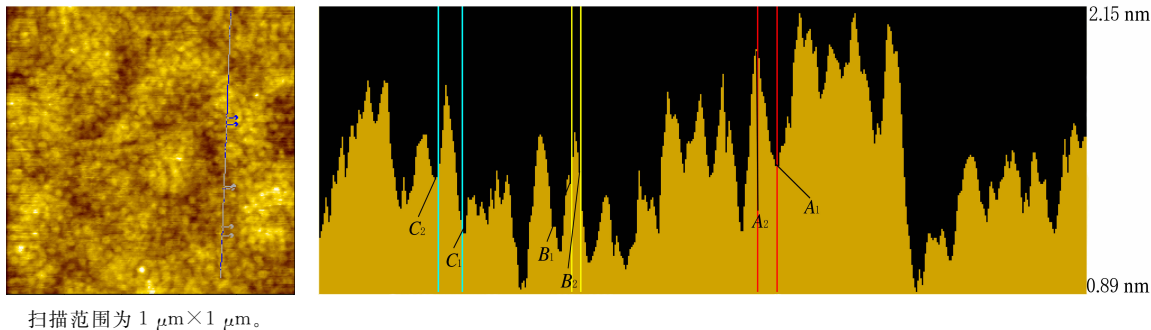


图 2 DFM 模式下 SBS 的表面分析

链段(图中明亮的部分)形成的分散相均匀地分布于表面能较低的聚丁二烯连续相中。

从图 2 可以看出:聚苯乙烯链段形成类似山峰的尖结构,尖端部分尺寸约为 10 nm(平均值为 9.7 nm),两相之间的间隔为 10~30 nm(平均值为 20.6 nm),最高处和最低处之间的高度差约为 20 nm。

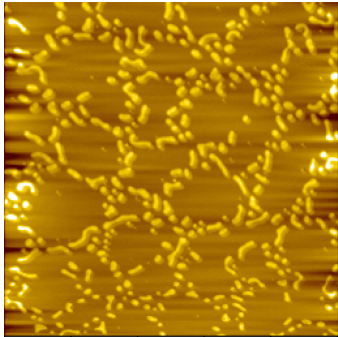
当 SBS 的质量浓度为 $0.01\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时,由于质量浓度较大,其 SPM 照片中只能观察到一层连续的膜,不利于观察,因此将上述溶液稀释 10 倍, SBS 的质量浓度为 $0.001\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时的 SPM (DFM 模式)照片如图 3 所示。

从图 3 可以看出, SBS 具有环状结构。将 SBS 溶液再稀释 10 倍,即 SBS 的质量浓度为

表 1 SBS 表面分析数据

峰	Z_1/nm	Z_2/nm	$\Delta Z/\text{nm}$	距离/ nm	$\varphi/(^{\circ})$
A	1.967 682	1.432 641	0.535 041	23.674 14 ¹⁾	1.294 676
B	1.377 752	1.336 181	0.041 571	10.926 52 ²⁾	0.217 986
C	1.423 269	1.188 478	0.234 791	29.137 40 ³⁾	0.461 683

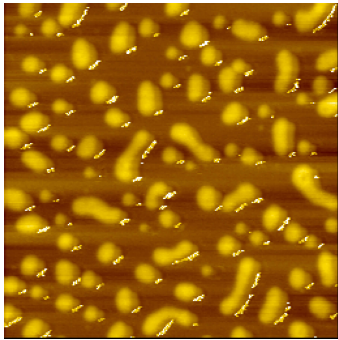
注： Z_1 分别为 A_1 、 B_1 和 C_1 峰的高度。 Z_2 分别为 A_2 、 B_2 和 C_2 峰的高度。 ΔZ 分别为 Z_1-Z_2 。1)、2)和 3)分别为 A_1 与 A_2 、 B_1 与 B_2 和 C_1 与 C_2 峰的标示线间的距离。



扫描范围为 $5\text{ }\mu\text{m}\times5\text{ }\mu\text{m}$ 。

图 3 SBS 质量浓度为 $0.001\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时的 SPM (DFM 模式) 照片

$0.000\text{ 1 g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时的 SPM (DFM 模式) 照片如图 4 所示。



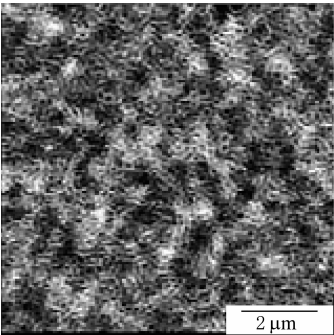
扫描范围为 $2\text{ }\mu\text{m}\times2\text{ }\mu\text{m}$ 。

图 4 SBS 质量浓度为 $0.000\text{ 1 g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时的 SPM (DFM 模式) 照片

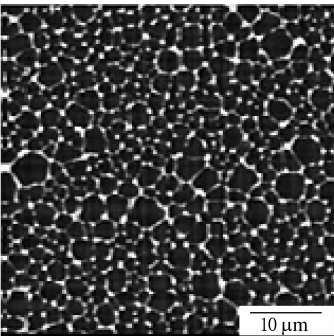
从图 1~4 可以看出,不同质量浓度下,SBS 的外观形貌差异较大。

不同质量浓度下 SBS 的 SPM (AFM 模式) 照片如图 5 所示^[10]。

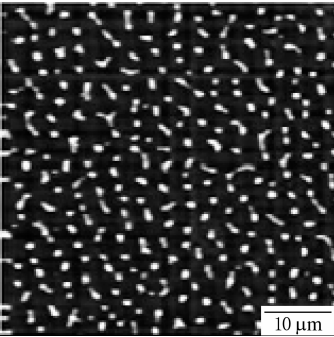
从图 2~5 可以看出:当 SBS 的质量浓度逐步稀释时,DFM 模式和 AFM 模式下的 SPM 照片外观形貌基本相似;SBS 在不同的质量浓度下有不同的形貌。文献^[10]解释为 SBS 是由粘度不同的苯乙烯相和丁二烯相组成的,两相的粘度分



(a)SBS 质量浓度为 $0.01\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$



(b)SBS 质量浓度为 $0.002\text{ 5 g}\cdot\text{mL}^{-1}$



(c)SBS 质量浓度为 $0.001\text{ 25 g}\cdot\text{mL}^{-1}$

图 5 不同质量浓度下 SBS 的 SPM (AFM 模式) 照片别为 0.11 和 $1.42\text{ Pa}\cdot\text{s}$,在云母片上制样时,当液膜的厚度达到某个临界值时,孔的破裂需要克服聚合物内部不同张力,聚合物内部张力是各相异性的,因此就形成了规则的环状结构[图 3 和 5 (b)]。当质量浓度继续减小时,分子链间作用力降低,因此形成图 4 和 5 (c) 的结构。

将图 3 和 4 中的结构单元定义为 SBS 单体,该单体由多个 SBS 橡胶链卷曲缠绕组合而成。可以通过计算进行粗略验证。将 SBS 看作自由旋转链,可以计算 SBS 分子链的均方末端距 $(\overline{h_{i,r}^2})$,公式为

$$\overline{h_{i,r}^2} = nl^2 \frac{1 - \cos\theta}{1 + \cos\theta}$$

(1)

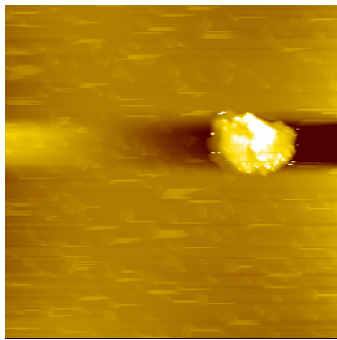
式(1)中, n 为自由连接链的键组成数, l 为 0.154 nm, θ 为 109.52° 。式(1)可变为

$$\overline{h^2}_{l,r} = 2nl^2 \quad (2)$$

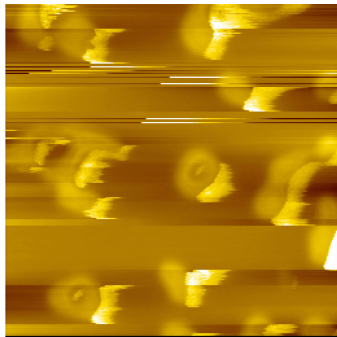
根据 SBS 的分子结构和相对分子质量 (1.2×10^5), 计算 SBS 分子链均方末端距为 213.63 nm, 而 SPM 照片得到的单体平均长度为 262.46 nm, 可知其在一定的误差范围内是相符合的。由此说明, 图 2~5 观测到的均是 SBS 单体。SBS 单体的平均直径为 94.2 nm, 这也说明该单体是由很多 SBS 链缠绕而成的。

2.2 炭黑/SBS 混合物

(1) 将 SBS 溶解在甲苯中(质量浓度为 $0.01 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$), 直接加入炭黑(0.01 g), 振荡静置一段时间后, 采用 DFM 模式扫描炭黑/SBS 混合物的 SPM 照片, 如图 6 所示。



(a) 扫描范围为 $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$



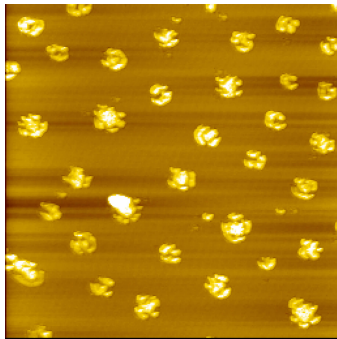
(b) 扫描范围为 $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$

图 6 炭黑/SBS 混合物的 SPM(DFM 模式)照片

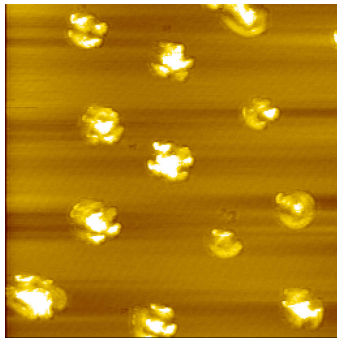
从图 6 可以看出, 存在体积较大的炭黑聚集体, 无有效的 SBS 结构。这是因为炭黑粒子的尺寸属于纳米级, 较容易团聚。炭黑表面粗糙度被认为是炭黑补强的一个重要参数, 炭黑表面有很多活性点, 这些活性点与橡胶结合, 如果炭黑表面

的活性点太多, 那么它可能会与很多橡胶链进行缠绕, 不利于观察到炭黑与橡胶结合的微观形貌。因此, 在炭黑/SBS 溶液中先加入一些表面活性剂使炭黑表面的活性点饱和, 然后再观察饱和后的炭黑/SBS 混合物的微观形貌。

(2) 在 SBS 溶液(质量浓度为 $0.01 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$) 中添加表面活性剂十二烷基苯磺酸钠和炭黑(0.01 g)后, 采用 DFM 模式扫描改性炭黑/SBS 混合物的 SPM 照片, 如图 7 所示。



(a) 扫描范围为 $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$



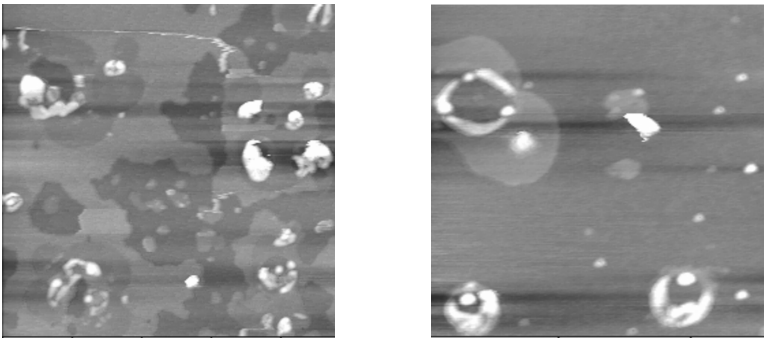
(b) 扫描范围为 $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$

图 7 改性炭黑/SBS 混合物的 SPM(DFM 模式)照片

从图 7 可以看出, 改性炭黑/SBS 混合物呈现出类似梅花状的聚集结构, 该结构可能是表面活性剂、炭黑和 SBS 发生了团聚。无法观测到炭黑与橡胶的结合结构, 因此此方法更不利于炭黑与橡胶结合的观察。

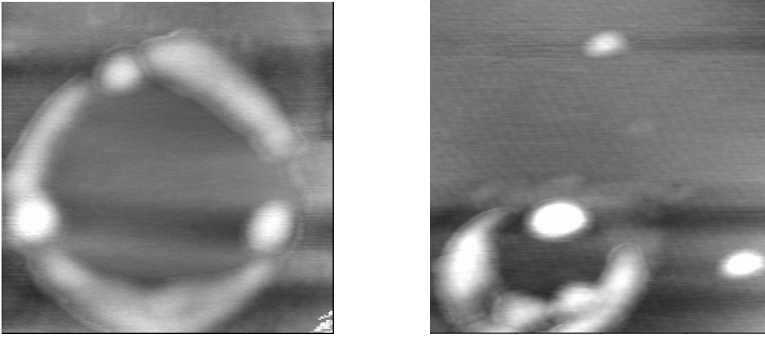
(3) 炭黑/SBS 分离物(1 mL 分离物溶液中加入 20 mL 蒸馏水)的 SPM(DFM 模式)照片如图 8 所示。分离物的典型结构如图 9 所示。

从图 8 和 9 可看出, 圆状物貌似为 SBS 与炭黑的结合结构。为了证明圆形粒子是炭黑粒子, 而与其相结合的是 SBS, 对其再次进行扫描(见图 10)。



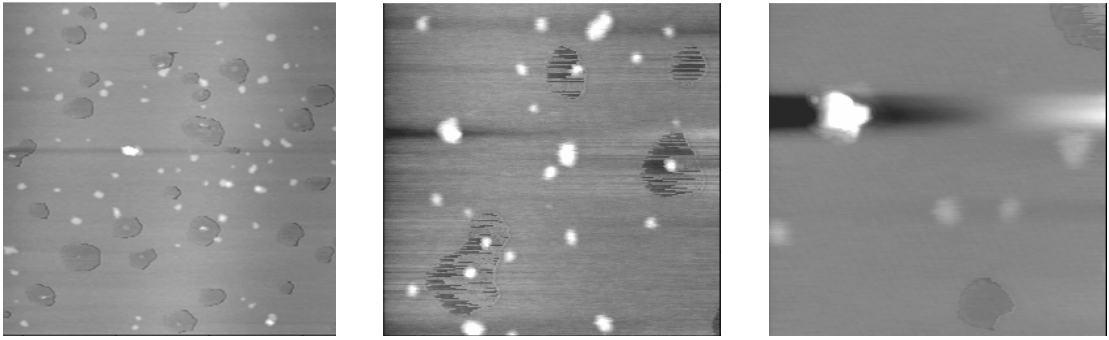
(a)扫描范围为 $5\text{ }\mu\text{m}\times 5\text{ }\mu\text{m}$ (b)扫描范围为 $3\text{ }\mu\text{m}\times 3\text{ }\mu\text{m}$

图 8 炭黑/SBS 分离物的 SPM(DFM 模式)照片



(a)扫描范围为 $0.6\text{ }\mu\text{m}\times 0.6\text{ }\mu\text{m}$ (b)扫描范围为 $1\text{ }\mu\text{m}\times 1\text{ }\mu\text{m}$

图 9 炭黑/SBS 分离物典型结构的 SPM(DFM 模式)照片



(a)扫描范围为 $5\text{ }\mu\text{m}\times 5\text{ }\mu\text{m}$ (b)扫描范围为 $2\text{ }\mu\text{m}\times 2\text{ }\mu\text{m}$ (c)扫描范围为 $1\text{ }\mu\text{m}\times 1\text{ }\mu\text{m}$

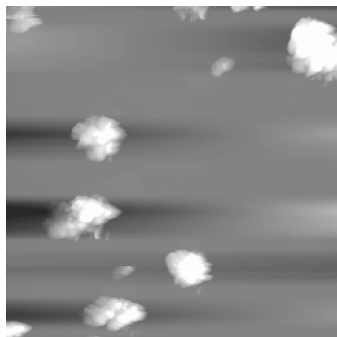
图 10 炭黑/SBS 分离物在其他扫描范围内的 SPM(DFM 模式)照片

图中与炭黑相结合部分的横向半径为 100 nm 左右,长度范围为 $200\sim 300\text{ nm}$,这与单独测定 SBS 结构所得单体的横向半径大致相近。而其中粒子的横向尺寸为 100 nm 左右。此外,在试验过程中还观察到聚集体图像[如图 10(c)所示)],平均直径为几百纳米不等,而所用炭黑 DZ13 的平均粒径为 27 nm 左右。

为了进一步验证所观察到的粒子为炭黑粒子,对所用的炭黑 DZ13 进行扫描,其 SPM(DFM 模式)照片如图 11 所示。

从图 11 可以看出,炭黑 DZ13 的聚集体和粒子的粒径与炭黑/SBS 分离物中的粒子粒径相吻合。但由于炭黑粒径属于纳米级,易于团聚,因此在补强过程中炭黑很少以单个粒子的形式存在,大多以聚集体的形式存在。

综上所述,图 8~10 显示为炭黑/SBS 结合体,炭黑与 SBS 以不同的方式相互结合,其中最典型的结构是以炭黑为连接体,SBS 单体首尾相接组成“手镯”环状结构。当然还存在其他不同的结构。



扫描范围为 $5\text{ }\mu\text{m}\times 5\text{ }\mu\text{m}$ 。

图11 炭黑DZ13的SPM(DFM模式)照片

3 结论

(1) SBS溶解于甲苯中的浓度不同,其微观形貌发生改变。通过计算SBS分子链的均方末端距得出SPM照片中的单体为SBS多个分子链缠绕而成。

(2) 将炭黑/SBS混合物溶解后进行分离,观察分离物的微观结构是观察其结合橡胶的有效方法。炭黑/SBS结合体的典型结构为炭黑为连接体、SBS首尾相接。

(3) 炭黑/SBS结合橡胶呈“手镯”环状结构,两者之间结合力的类型和大小等问题尚需进一步研究。

参考文献:

- [1] Donnet J B, Custodéro E, Wang TK, et al. Energy Site Distribution of Carbon Black Surfaces by Inverse Gas Chromatography at Finite Concentration Conditions[J]. Carbon, 2002, 40(2): 163-167.
- [2] 钱圣盈, 吴驰飞. 纳米接枝炭黑在橡胶中的应用[J]. 纳米科技, 2006, 3(4): 18-21.
- [3] 白春礼, 林璋. 扫描探针显微学在材料表面纳米级结构研究中的新进展[J]. 物理, 1999, 28(1): 27-30.
- [4] 黄惠忠. 纳米材料分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 1.
- [5] 彭峰, 谢志勇, 王红娟. 原子力显微镜对几种纳米材料的结构表征研究[J]. 纳米科技, 2005, 2(1): 15-18.
- [6] 屈小中, 史燧, 金熹高. 原子力显微镜在分子领域的应用[J]. 功能高分子学报, 1999, 12(6): 218-225.
- [7] 张青岭, 杜滨阳, 何天白. 扫描探针显微技术研究聚苯乙烯单链颗粒的力学响应[J]. 高分子学报, 2000(5): 654-658.
- [8] Wang A C, Weng S H. Developing the Polymer Abrasive Gels in AFM Process[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2007, 192/193(1): 1-5.
- [9] Madhuchanda M, Bhowmick A K. New Insights into Rubber-Clay Nanocomposites by AFM Imaging[J]. Polymer, 2006, 47(7): 6156-6166.
- [10] Cui L, Li X, Han Y C. Polymer Concentration, Shear and Stretch Field Effects on the Surface Morphology Evolution during the Spin-Coating[J]. Applied Surface Science, 2006, 252(23): 8156-8162.

收稿日期: 2011-12-15

Application of Scanning Probe Microscopy in Study on Microstructure of Carbon Black/SBS Bound Rubber

MENG Chun-cai, CHEN Jian, WU Ya-feng, ZHANG Jing-yu

(Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract: The microstructures of SBS and carbon black/SBS mixture were studied by DFM pattern of scanning probe microscopy (SPM). The results showed that, the microstructures of SBS solution in different concentration were significantly different. The separated substances of carbon black/SBS mixture appeared “bracelets” ring structure, and the size was about 100 nm. The length of the substance connected with carbon black was 200~300 nm, and the transverse diameter was nearly 100 nm, which was initially determined as carbon black/SBS bound rubber.

Key words: SBS; carbon black; bound rubber; scanning probe microscopy; microstructure

欢迎在《橡胶工业》《轮胎工业》杂志上刊登广告