溶剂抽提对硫化胶试样扫描电子显微镜成像的影响

张红霞,张 皓,于晓波,赵 国,刘俊霞,张秀斌 (怡维怡橡胶研究院有限公司,山东青岛 266045)

摘要:以白炭黑填充的丁苯橡胶/顺丁橡胶并用胶(硫化胶)为例,采用有机溶剂甲苯和丙酮对硫化胶进行抽提,再冷冻切片,对切片试样进行扫描电子显微镜(SEM)分析,以评价硫化胶中填料的分散状况。结果表明:在SEM分析中,未对硫化胶进行溶剂抽提,析出的填充油和其他助剂遮盖试样表面的部分区域,影响对硫化胶中填料分散状况的判断;使用弱极性甲苯或强极性丙酮在不同温度下对硫化胶进行抽提,可以消除硫化胶中其他助剂析出的影响,试样的成像效果明显改善,可以很好地观察试样表面的填料分散状态;溶剂抽提温度对试样的SEM成像效果无明显影响。

关键词:扫描电子显微镜;硫化胶;白炭黑;冷冻切片;溶剂抽提;填料分散

中图分类号:TQ330.7⁺2;TN16 文献标志码:A 文章编号:1000-890X(2020)06-0466-06 DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2020.06.0466 OSID开放科学标识码 (扫码与作者交流)

填料的分散情况会极大影响硫化胶的拉伸强 度、拉断伸长率和滞后损失等物理性能^[1]。目前主 要利用炭黑分散度检测仪评价填料在硫化胶中的 宏观分散状况。与光学显微镜相比,电子显微镜可 在试样选定区域进行高分辨率的形貌观察^[2-6],能够 更好地判别填料在硫化胶中的微观分散情况^[7-11]。

扫描电子显微镜(SEM)试样的制备方法主 要有低温淬断和冷冻切片两种。低温淬断的硫化 胶断裂面往往不够平整,影响最终成像的清晰度; 冷冻切片常因温度变化,导致硫化胶中填充油和 其他助剂析出而遮盖住观测区域,使观测结果产 生偏差。因此本研究提出采用有机溶剂对硫化胶 进行抽提后再冷冻切片,切片试样用于SEM观测, 以便能够更真实地评价填料在硫化胶中的分散 状况。

1 实验

1.1 主要原材料

充油溶聚丁苯橡胶(SSBR, 牌号Europrene SOL R C2564-T-50, 充油量37.5份) 和顺丁橡 胶(BR, 牌号Europrene NEOCIS BR40), 意大利 Versalis公司产品; 白炭黑, 牌号165MP, 无锡确成 硅化学股份有限公司产品。

1.2 试验配方

SSBR 96, BR 30, 白炭黑 80, 硅烷偶联 剂 6.4, 氧化锌 3, 硬脂酸 2, 环保芳烃油 1.75, 硫黄 1.4, 促进剂CBS 1.5, 促进剂DPG 2.1。

1.3 主要设备和仪器

XSM-1/10-120型密炼机(1.0 L),上海科创 橡塑设备有限公司产品;XK-160型开炼机,上海 双翼橡塑机械有限公司产品;XLB-D600×600 型平板硫化机,湖州东方机械有限公司产品; MDR2000无转子硫化仪,美国阿尔法科技有限公 司产品;Nova Nano SEM450型扫描电子显微镜 (SEM),美国FEI公司产品;FC7型切片机,德国 Leica公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 胶料混炼

胶料采用3段密炼工艺混炼。

一段混炼转子转速为80 r • min⁻¹,密炼室初 始温度为80 ℃,填充因数为0.7。生胶破胶1 min 后加入2/3提前混好的填料(白炭黑)-偶联剂混合 物,混炼30 s后加入剩余的填料-偶联剂混合物以 及环保芳烃油,混炼30 s后清扫,将温度控制在150 ℃混炼2 min,排胶。胶料在开炼机上下片后室温 停放4 h左右。

作者简介:张红霞(1971一),女,山东荣成人,怡维怡橡胶研究 院有限公司工程师,学士,主要从事橡胶配方及工艺的研究工作。

E-mail: zhanghx @everi. com. cn

二段混炼转子转速为80 r • min⁻¹,密炼室初始 温度为80 ℃,填充因数为0.7。一段混炼胶破胶30 s后加入除硫化体系外的配合剂,混炼30 s后清扫, 继续混炼1 min,150 ℃左右排胶。胶料在开炼机 上下片后室温停放4 h左右。

三段混炼转子转速为50 r•min⁻¹,密炼室初 始温度为50 ℃,填充因数为0.66。二段混炼胶 破胶30 s后加入硫化体系,混炼30 s后清扫,继续 混炼1 min,100~110 ℃排胶。胶料在开炼机上 下片。

1.4.2 胶料硫化

在无转子硫化仪上于165 ℃测定终炼胶的硫 化曲线,根据t₉₀调整硫化时间,用平板硫化机于165 ℃制备厚度为2 mm左右的硫化胶片。

1.4.3 溶剂抽提和冷冻切片

首先将硫化胶片剪裁成10 mm×2 mm的胶 条,然后进行溶剂抽提。

热抽提条件下,将胶条置于索氏提取器中,用 丙酮或甲苯抽提4 h左右。丙酮和甲苯热抽提油浴 温度分别设为90和130 ℃,胶条实际接触溶剂温度 与溶剂沸点温度接近(丙酮和甲苯的沸点温度分 别为56.5和110.6 ℃)。

冷抽提(室温)条件下,将胶条置于烧杯中,倒 入100 mL丙酮或甲苯,搅拌4 h,然后更换新鲜溶 剂,继续搅拌4 h左右。

抽提结束后,将胶条置于通风橱中,待溶剂挥 发至试样质量恒定,再在真空烘箱中于室温条件 下真空干燥4h。

用切片机在冷冻条件下将抽提好的胶条切片,切片试样直接用于SEM观测。

2 结果与讨论

采用SEM对冷冻切片试样进行观察和成像。 SEM的着陆电压为1 kV,选用CBS探头。

未抽提硫化胶冷冻切片试样的SEM照片如图 1—3所示。

对于未抽提试样,放大倍数为5 000的图1(a) 显示出试样表面的黑色衬度斑块较多,而在图1



图1 未抽提试样放大5 000倍的SEM照片



图2 未抽提试样放大20 000倍的SEM照片



图3 未抽提试样放大50 000倍的SEM照片

(b)中,试样表面的斑块更加密集。在此情况下 无法判断试样表面的白色衬度区域是否为填料 颗粒。

放大倍数增至20 000的图2(a)中,试样表面的 白色颗粒经能量分散光谱(EDS)分析确认为氧化 锌颗粒,而黑色衬度斑块则呈薄膜状覆盖于填料 之上。图2(b)中,试样表面的黑色衬度斑块更加 密集,连结成片。在此情况下仍不能判定白色衬 度区域是否为填料颗粒。 放大倍数增至50 000的图3(a)清晰显示出试 样表面的斑块形貌,甚至显示出一处未被黑色衬 度斑块覆盖的白炭黑聚集体。图3(b)则明确显示 出覆盖于试样表面的黑色衬度斑块中间较厚、边 缘逐渐融入硫化胶的形态。

针对试样表面的黑色衬度斑块的干扰,利用 溶剂抽提对硫化胶进行前处理。首先选用甲苯对 硫化胶进行热抽提,冷冻切片试样的SEM照片如 图4所示。



(a)放大5 000倍

(b)放大10 000倍



20 000倍 (d) 放入30 图4 甲苯热抽提试样不同放大倍率的SEM照片 通过甲苯对硫化胶进行热抽提可以发现,试 样表面的黑色衬度斑块全部消失不见。由此可以 判断,黑色衬度斑块并非硫化胶,而是硫化胶中析 出的填充油和其他助剂。消除试样表面的黑色衬 度斑块影响后,图4(a)显示出试样表面清晰分布 着大小不一的填料颗粒,氧化锌颗粒未被抽提,依 然存在于胶料之中。通过对观察区域进行放大, 可以清晰看出填料颗粒的形态。图4(c)和(d)显 示出填料聚集体与周围分散较均匀的填料颗粒边 界明显,填料颗粒分布密度较高。从高放大倍率 的图4(d)可以看出,填料聚集体边界仍然有黑色 区域,与黑色衬度斑块较为类似,但是通过试样进 一步抽提后排除其是填充油的可能,而更偏向于 是硫化胶。

由此可以推断,在SEM图像中,试样表面的填 充油和其他助剂与硫化胶是不易区分的。若不对 试样进行溶剂抽提,大量填充油和其他助剂的存 在会严重干扰对填料真实分布和形态的观察。

此外,还考察了溶剂和抽提温度对试样SEM 成像效果的影响。使用甲苯对硫化胶进行冷抽 提,其冷冻切片试样的SEM照片如图5所示。

从图5可以看出,当硫化胶冷抽提,即使在室 温下溶剂抽提后,试样表面的黑色衬度斑块也全 部消失,这说明甲苯是填充油和其他助剂的良溶 剂。试样表面具有少量填料聚集体,且在填料聚 集体边缘可见明显缝隙,这可能是由于在切片过 程中填料聚集体受力发生移动所导致的。从高放 大倍率的图5(d)可见,试样表面即使没有较大尺 寸的填料聚集体,填料颗粒之间也存在有黑色区 域。同样的现象也出现于甲苯热抽提的试样表面 [见图4(d)]。由此推断此黑色衬度物质更可能为 硫化胶。

甲苯为极性较弱的溶剂,使用极性较强的溶剂, 耐雨 对硫化胶进行热抽提, 所得冷冻切片试样的SEM照片如图6所示; 使用丙酮进行冷抽提, 所得冷冻切片试样的SEM照片如图7所示。

从图6(a)可以看出,试样表面的黑色衬度斑 块同样全部消失,试样表面与甲苯热抽提试样表 面极为类似,说明丙酮对填充油和其他助剂也有 较好的溶解性。图6(a)显示试样表面分布着大小



(a)放大5 000倍

(b)放大10 000倍



(c)放大20 000倍

(d)放大50 000倍

图5 甲苯冷抽提试样不同放大倍率的SEM照片



(a)放大5 000倍

(b)放大10 000倍



(c)放大20 000倍

(d)放大100 000倍





(a)放大5 000倍

(b)放大10 000倍





不一的填料颗粒,图6(c)清晰显示出填料聚集体 的形貌,在填料聚集体中有黑色衬度更为明显的 区域,可能是切片过程中填料聚集体破裂形成的 孔洞。高放大倍率的图6(d)显示出白色衬度区域 为白炭黑颗粒,白炭黑颗粒之间的黑色衬度区域 为橡胶基体。

图7所示的丙酮冷抽提后试样的成像效果与 前述3种前处理方式的试样并无明显差别,同样没 有黑色衬度斑块,也未出现明显的填料聚集体。 这说明本研究硫化胶的填料分散较为均匀。

3 结论

对白炭黑填充的SBR/BR并用胶(硫化胶)进 行溶剂抽提后进行SEM分析,得出如下结论。

(1)不对硫化胶进行溶剂抽提时,硫化胶中的 填充油和其他助剂会大量析出,干扰对试样中填 料分散状态的观察,无法准确判断填料的真实分 布和形态。

(2)使用弱极性甲苯和强极性溶剂丙酮分别 对硫化胶进行抽提,可以有效消除硫化胶中填充 油及其他助剂析出的影响,试样表面的黑色衬度 斑块全部消失,可以清晰判断试样中填料聚集体 的形态和分布。

(3)溶剂抽提温度对试样的SEM成像效果无 明显影响。

参考文献:

- Wang M J. Effect of Polymer–Filler and Filler–Filler Interactions on Dynamic Properties of Filled Vulcanizates[J]. Rubber and Chemistry Technology, 1998, 71 (3):520–589.
- [2] 张海潮,许耀东,张秀娥,等. SEM/EDS 联用技术在橡胶行业的应用[J].橡胶工业,2016,63(10):623-626.
- [3] 张翠兰,陈跟平.电子显微镜在高分子材料研究中的应用[J].甘肃 科技,2007,23(11):89-90.
- [4] Al-Hartomy O A, Al-Ghamdi A A, Al-Said S A F, et al. A Comparative Study of the Phase Distribution in Carbon–Silica Hybrid Fillers for Rubber Obtained by Different Methods[J]. Materials Sciences and Applications, 2014, 5 (10):685–697.
- [5] 贾红兵,吉法祥,张士齐.电子显微镜在橡胶研究中的应用[J].合成橡胶工业,1996,19(6):373-377.
- [6] Ngeow Y W, Heng J Y Y, Williams D R, et al. TEM Observation of Silane Coupling Agent in Silica–flled Rubber Tyre Compound[J]. Journal of Rubber Research, 2019, 22 (1) : 1–12.
- [7] Ladd W A, Ladd M W. Modern Role of the Electron Microscope in Rubber Research[J]. Rubber and Chemistry Technology, 1961, 34 (2): 697–704.
- [8] Hess W M. The Analysis of Pigment Dispersion in Rubber by Means of Light Microscopy, Microradiography, and Electron Microscopy[J]. Rubber and Chemistry Technology, 1962, 35 (1):228–249.
- [9] Hess W M, Ford F P. Microscopy of Pigment–elastomer Systems[J]. Rubber and Chemistry Technology, 1963, 36 (5) :1175–1229.
- [10] Smith R W. Vacuole Formation and the Mullins Effect in SBR Blends with Polybutadiene[J]. Rubber and Chemistry Technology, 1967,40(2):350-358.
- [11] Ardenne M V, Beischer D. Investigation of the Fine Structure of High-molecular Substances with the Universal Electron Microscope.
 Part II. The Morphology of Rubber and Buna[J]. Rubber and Chemistry Technology, 1941, 14 (1):15-26.

收稿日期:2019-12-30

Effect of Solvent Extraction on SEM Imaging of Vulcanizate Sample

ZHANG Hongxia, ZHANG Hao, YU Xiaobo, ZHAO Guo, LIU Junxia, ZHANG Xiubin (EVE Rubber Institute Co., Ltd, Qingdao 266045, China)

Abstract: In this study, the effect of solvent extraction on scanning electron microscope (SEM) imaging of vulcanizate samples was studied by taking SBR/BR blend (vulcanizate) filled with silica as an example. The vulcanizate was extracted with toluene and acetone, then frozen and sectioned, and the sectioned samples were analyzed by SEM to evaluate the dispersion of the filler in the vulcanizate. The results showed that, in SEM analysis, without solvent extraction of vulcanizate, some areas on the surface of the sample were covered by precipitating filling oil and other additives, which affected the judgment of filler dispersion of the vulcanizate. When solvent such as toluene with weak polarity or acetone with strong polarity was used

to extract the vulcanizate at different temperatures, the influence of other additives precipitated from the vulcanizate could be eliminated, and the imaging effect of the sample was improved significantly, so the dispersion of the fillers on the sample surface could be well observed. In addition, the solvent extraction temperature had no significant effect on SEM imaging of the sample.

Key words: SEM; vulcanizate; silica; frozen section; solvent extraction; filler dispersion