ABS/NBR热塑性硫化胶压缩Mullins效应及 其可逆恢复的研究

魏东亚¹,何 宁²,王兆波^{1*}

(1.青岛科技大学 材料科学与工程学院,山东 青岛 266042;2.青岛市产品质量监督检验所,山东 青岛 266101)

摘要:研究丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物(ABS)/丁腈橡胶(NBR)热塑性硫化胶(TPV)的压缩Mullins效应及其 可逆恢复。结果表明:NBR粒子均匀分散在TPV表面,其粒径为10~15 μm;在循环单轴压缩过程中TPV出现明显Mullins 效应,且同一压缩应变下,TPV的最大压缩应力、内耗和损耗因子(tanδ)均在第1次加载-卸载循环时达到最大,在第2次加 载-卸载循环时显著下降,此后呈缓慢下降趋势;随着压缩次数增加,TPV的瞬时残余形变和应力软化因子(D_s)增大;随着 压缩应变增大,TPV的最大压缩应力、瞬时残余形变、内耗和tanδ均显著增大,D_s碱小;随着热处理温度升高,TPV在第2次 循环压缩时最大压缩应力的恢复程度增大,热处理温度为110℃时,TPV压缩Mullins效应的恢复效果最佳。

热塑性硫化胶(TPV)是热塑性弹性体(TPE) 的一种,具有常温下高弹性和高温下热塑性的特征^[1-2]。上世纪80年代美国埃克森美孚公司率先实 现TPV的商业化生产,并在汽车、建筑、家用设备、 电缆、医疗器械等领域得以应用。

Mullins效应指弹性体在首次形变后发生的软 化现象,通常伴随残留形变和诱导产生的各向异 性^[3]。文献对Mullins效应的研究通常以填充橡胶 和填充TPE为主,另涉及少数结晶性纯胶体系^[4]。 Mullins效应的恢复研究表明,填充橡胶的强度在 室温下仅能部分恢复,在高温、真空或与溶剂接触 条件下可显著加速Mullins效应的恢复^[5]。目前, 文献中仅报道过TPV拉伸模式下的Mullins效应, 而TPV在压缩和剪切模式下也会产生应力软化。 对TPV压缩Mullins效应的研究,无论在理论还是 在应用方面均有重要意义,但国内尚未见对TPV压 缩Mullins效应及其可逆恢复研究的报道。

本工作研究丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚

*通信联系人

物(ABS)/丁腈橡胶(NBR) TPV^[6]的压缩Mullins 效应及其可逆恢复。

1 实验

1.1 主要原材料

ABS,牌号EX18T,日本UMG ABS株式会社产品;NBR,牌号3305,丙烯腈质量分数为0.35,兰州石化股份有限公司产品;氯化聚乙烯橡胶(CM),牌号CM-135,青岛海晶化工集团有限公司产品。

1.2 配方

NBR胶料配方:NBR 100,氧化锌 5,硬脂 酸 1.5,防老剂RD 1,硫黄 1,促进剂TMTM 1.5,促进剂CZ 1.2。

1.3 主要设备和仪器

X(S)K-160型两辊开炼机和50 t平板硫化机, 上海群翼橡塑机械有限公司产品;TCS-2000型伺 服控制拉力试验机,中国台湾高铁科技股份有限 公司产品;CH-10型厚度计,扬州市俊平试验机械 有限公司产品;DZF-6020型真空干燥箱,上海和 呈仪器制造有限公司产品;JSM-6700F型场发射 扫描电子显微镜(FE-SEM),日本电子公司产品。

1.4 试样制备

在开炼机上将NBR与各种配合剂混炼均匀,

基金项目:山东省自然科学基金资助项目(ZR2012EMM002); 山东省高等学校科技计划项目(J12LA15);青岛市科技发展计划 项目[12-1-4-3-(9)-jch]

作者简介:魏东亚(1991一),男,山东济宁人,青岛科技大学硕 士研究生,现于宁波托普集团工作,主要从事高性能汽车减震材料 的研究。

下片,制得母炼胶。将ABS和增容剂CM混合物置 于165 ℃开炼机上充分熔融塑化,加入母炼胶,动 态硫化5 min,下片。将动态硫化胶料置于模具中, 在180 ℃平板硫化机上预热6 min,排气3~5次,保 压5 min,冷压8 min后取出,制得TPV。

1.5 测试分析

1.5.1 FE-SEM分析

将试样置于40 ℃丙酮溶剂中刻蚀4 h,在30 ℃ 真空干燥箱中干燥24 h,然后在真空下于刻蚀表面 上喷涂一薄层铂,采用FE-SEM观察其形貌。

1.5.2 压缩Mullins效应

采用伺服控制拉力试验机进行循环单轴压缩 测试,应变速率为0.0083s⁻¹,一个试样进行单轴 压缩试验,另一个进行循环单轴压缩试验,根据程 序设定依次增大压缩应变。

特定压缩应变下每个循环中的应力峰值为最 大压缩应力,每个循环结束时应力为零所对应的 形变为瞬时残余形变。采用Origin 8.0软件计算 内耗,即积分加载-卸载曲线所包围的面积。软化 因子(D_s)根据公式(1)计算^[3]。

$$D_{\rm s} = \frac{W_{\rm l}(\varepsilon) - W_{\rm i}(\varepsilon)}{W_{\rm i}(\varepsilon)} \times 100\% \tag{1}$$

式中, $W_1(\varepsilon)$ 为第1次压缩至给定压缩应变所需的 应变能,即第1次加载曲线以下的面积; $W_i(\varepsilon)$ 为第 i次压缩至给定压缩应变所需的应变能,即第i次加 载曲线以下的面积。损耗因子($\tan \delta$)用每个循环 中的内耗与应变能的比值表示,即滞后圈面积/压 缩曲线下的面积。

1.5.3 可逆恢复

试验前,将试样放入100 ℃烘箱中退火30 min, 取出后冷却至室温,测定试样厚度,记为 h_0 。在应 变速率为0.008 3 s⁻¹的条件下对试样进行第1次循环 单轴压缩试验,压缩应变依次增加,然后将试样分 别在室温(23 ℃),40,60,80,100,110,120和130 ℃ 下热处理30 min,冷却至室温,测定试样厚度,记为 h_2 。按相同应变速率和压缩应变进行第2次循环单 轴压缩,采用公式(2)计算压缩永久变形K。

$$K = \frac{h_0 - h_2}{h_0 - h_1} \times 100\%$$
(2)

式中, h1为压缩至最大应变时试样的厚度。

2 结果与讨论

2.1 FE-SEM分析

TPV刻蚀表面的FE-SEM照片如图1所示。 从图1可以看出,NBR粒子均匀分散在TPV刻蚀表 面,其粒径为10~15 μm。这是由于TPV表层中的 ABS被选择性刻蚀去除。

2.2 压缩Mullins效应

TPV单轴压缩及循环单轴压缩应力-应变曲 线如图2所示。从图2可看出:压缩应变一定,随着 压缩次数增加,TPV所需最大应力下降,出现明显 应力软化,即Mullins效应,且在卸载时存在瞬时残 余形变;当压缩应变超过之前压缩应变后,压缩应 力-应变曲线又返回到与单轴压缩相同的路径,说 明之前的压缩对后续更大压缩应变的压缩应力-应变行为影响很小。

不同压缩应变下压缩次数对TPV最大压缩应 力的影响如图3所示。从图3可看出,在相同压缩 应变下,TPV的压缩应力在第1次加载-卸载循环中 达到最大,在第2次加载-卸载循环后显著下降,在



图2 TPV单轴压缩及循环单轴压缩应力-应变曲线



此后的压缩过程中,压缩应力下降趋势减小;压缩 应变越大,PTV的应力软化越明显。

为解释填充橡胶单轴拉伸时的应力软化现

象,Mullins与Tobin提出一种物理模型^[7],对于发 生应力软化的材料,其微观结构可视为硬相与软 相的复合体系,材料的破坏程度取决于材料拉伸 过程中的最大应变。应力软化的程度与材料的 异质性有关,异质性越大,应力软化效应越显著, 即异质性是Mullins效应的"放大器"^[8]。TPV压缩 Mullins效应的形成机制及恢复模型如图4所示。 TPV中树脂相ABS为硬相,橡胶相NBR为软相,结 合图1所示刻蚀表面,可将其微观结构简化成如图 4中a所示模型,内部球形粒子为NBR,外壳为ABS 树脂层。TPV的强度主要由树脂相ABS决定^[9], 在初次被压缩时,赤道附近(如图4中b阴影部分 所示)的树脂层由于受力最大而产生明显塑性形 变并消耗较多能量^[10];去除外力时,树脂相在压缩 过程中产生的塑性形变仅部分恢复(如图4中c所





示),并产生较大残余形变;在固定压缩应变下的 后续循环压缩中,树脂相对形变时所需应力的贡 献较小,大部分应力由软相形变产生,所需应力降 低,因此最大压缩应力在第2次压缩后下降缓慢; 当压缩应变超过先前施加在试样上的最大应变 后,树脂层发生较大程度的塑性形变(如图4中d所 示),且由此产生的压缩应力显著提高。

不同压缩应变下压缩次数对TPV瞬时残余形 变的影响如图5所示。从图5可看出:压缩应变一 定,随着压缩次数增加,TPV的瞬时残余形变仅轻 微增大;随着压缩应变增大,TPV的瞬时残余形变 显著增大。这是由于在第1次压缩时,外力作用使 树脂相发生塑性形变,卸载时,橡胶相的恢复应力 通过界面传递给树脂相,在常温下树脂相的塑性 形变只能恢复一部分,并由此产生残余形变,如图 4中c所示;压缩应变增大时,树脂相发生更大且在 室温下难以恢复的塑性形变,并由此产生更大残 余形变,如图4中e所示。

不同压缩应变下压缩次数对TPV加载-卸载

循环过程内耗的影响如图6所示。从图6中可看 出,压缩应变一定,在第1次压缩时TPV的内耗达到 最大,在第2次压缩时内耗大幅下降,在之后循环 压缩中,内耗略有减小。这是因为在第1次压缩时 树脂相发生塑性形变,大分子之间发生滑移,需要 消耗较多能量克服内摩擦力,同时橡胶相在变形





图6 不同压缩应变下压缩次数对TPV内耗的影响 过程中由于粘弹行为而产生内耗。第2次压缩时, 由于树脂相已经发生塑性形变且难以彻底恢复, 此时的内耗主要由橡胶相的粘弹行为产生,因此 只需相对较小外力即可达到同等压缩应变,所需 能耗较小;当压缩应变增大,树脂相发生较大塑性 形变,所需能耗显著增大。

不同压缩应变下压缩次数对TPV D_s的影响如 图7所示。从图7中可看出,压缩应变一定,随着压 缩次数增加,TPV的D_s增大,应力软化现象增强;随 着压缩应变增大,D_s减小,这是因为之前压缩应变 时TPV已经发生部分软化,导致之后压缩应变时的 应力软化效应减弱。

不同压缩应变下压缩次数对TPV损耗因子 (tanδ)的影响如图8所示。从图8中可看出:压缩应 变一定,第1次压缩时TPV的tanδ最大,第2次压缩 时tanδ显著减小,后续循环压缩中tanδ逐渐减小, 这是因为第1次压缩时树脂层发生塑性形变需要 消耗较多能量,tanδ较大,后续压缩时树脂层已发



图7 不同压缩应变下压缩次数对TPV D。的影响



图8 不同压缩应变下压缩次数对TPV tan δ的影响 生过塑性形变,tanδ主要由橡胶相决定;压缩次数 一定,随着压缩应变增大,tanδ增大,这是由于压缩 应变增大,树脂相的塑性形变增大。

2.3 可逆恢复

热处理条件下填充橡胶Mullins效应具有一定 的可逆性。通常情况下,Mullins效应的"治愈"程 度可用热处理前后两条应力-应变曲线的靠近程 度进行直观考察,也可通过固定应变下的应力或 永久变形的恢复程度进行考核^[5]。不同热处理温 度对TPV单轴循环压缩中Mullins效应可逆恢复的 影响如图9所示。从图9可看出:第2次循环压缩时 TPV的压缩应力明显小于第1次循环压缩;随着热 处理温度升高,TPV第2次压缩时的压缩应力增大, 且热处理温度为110 ℃时,两次循环压缩的应力-应变曲线最接近,这表明110 ℃热处理温度超过110 ℃后,TPV的压缩应力减小且两次循环压缩的应 力-应变曲线距离变远。

第1次循环单轴压缩后,TPV分别在23,40, 60,80,100,110,120和130 ℃下热处理30 min,测 得其压缩永久变形分别为22.5%,16.1%,11.3%, 6.3%,2.3%,-2.8%,-11.8%和-12.9%。由此 可知,23 ℃下放置30 min,TPV的压缩永久变形较 大,表明TPV的形变可逆恢复能力较低;随着热处 理温度升高,TPV的压缩永久变形减小,表明升温 后,发生塑性形变的树脂层可逆恢复驱动力增强, 橡胶相的恢复力也增强,TPV形变的恢复能力增 强;当热处理温度为110 ℃时,TPV的压缩永久变 形小于零,之后随着温度升高,压缩永久变形负增 大,此时试样的尺寸恢复至略大于初始厚度,这是



图9 热处理温度对TPV循环单轴压缩中Mullins效应 可逆恢复的影响

因为较高温度下TPV中树脂相在橡胶相作用下发 生大分子链的粘性流动,试样变形。

结合图3和4可知,TPV在第1次压缩过程中树 脂相产生明显的塑性形变,分子链之间发生滑移, 所需应力较大,意味需要消耗较多能量来克服分 子之间的内摩擦力,从而导致TPV的最大压缩应 力较大。当热处理温度低于110 ℃时,第2次循环 单轴压缩后,树脂相的塑性形变不能彻底恢复, Mullins效应仍存在,TPV的压缩应力相应减少;图 9(a)和(b)中压缩应变为50%时,TPV第2次循环压 缩后的最大压缩应力反而大于第1次循环压缩,这 与试样的压缩永久变形有关,第2次压缩时,同样 压缩应变下,TPV被压缩至该应变时试样的残留厚 度比第1次压缩时的试样小,因此TPV中树脂相的 塑性形变也大于第1次压缩,导致压缩应力增大; 当热处理温度高于110℃,这时温度已超过ABS的 玻璃化温度,试样的残留取向逐渐减少直至完全 恢复,导致高温热处理试样厚度超过初始试样,在 第2次压缩时,同样压缩应变下,试样压缩后的残 留厚度反而小于第1次压缩后的试样,因此TPV中 树脂相的塑性形变小于第1次压缩,导致了压缩应 力减小。热处理温度为110℃时,试样的厚度虽已 基本恢复(如图4中f所示),但在相同压缩应变下, 其压缩应力并没完全恢复,这是由于23℃下压缩 应变达到50%后,试样的形变过大,其内部发生不 可逆化学松弛。

3 结论

(1)NBR粒子均匀分散在TPV表面,其粒径为10~15 μm。

(2) 在循环单轴压缩过程中TPV出现明显 Mullins效应,且同一压缩应变下,TPV的最大压缩 应力、内耗和tanδ均在第1次加载-卸载循环时达到 最大,在第2次加载-卸载循环时显著下降,此后呈 缓慢下降趋势;随着压缩次数增加,TPV的瞬时残 余形变和D_s增大;随着压缩应变增大,TPV的最大 压缩应力、瞬时残余形变、内耗和tanδ均显著增大, D_s减小。

(3)随着热处理温度升高,TPV在第2次循环 压缩时最大压缩应力的恢复程度增大,热处理温 度为110 ℃时,TPV压缩Mullins效应的恢复效果 最佳。

(4) TPV中树脂相的塑性形变及其恢复程度 是影响循环单轴压缩中TPV各项性能的重要因素, 热处理可促进树脂相塑性形变的恢复,表现为压 缩Mullins效应的可逆恢复。

参考文献:

- [1] 于文娟,张艺馨,王兆波. BR/EVA TPV的制备及性能研究[J]. 橡胶 工业,2011,58(9):535-538.
- [2] 赵洪玲,王兆波,程相坤,等.SBR/HIPS TPV的制备及性能研究[J]. 橡胶工业,2009,56(10):593-597.
- [3] Mullins L. Softening of Rubber by Deformation[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1969, 42 (1): 339–362.
- [4] Meier P, Lang M, Oberthur S.Reiterated Tension Testing of Silicone

Elastomer[J].Plastics, Rubber and Composites, 2005, 34 (8): 372-377.

- [5] Diani J, Fayolle B, Gilormini P. A Review on the Mullins Effect[J]. European Polymer Journal, 2009, 45 (3):601–612.
- [6] Wei D Y, Hua J, Wang Z B. Dynamically Vulcanized Acrylonitrile– Butadiene–Styrene Terpolymer/Nitrile Butadiene Rubber Blends Compatibilized by Chlorinated Polyethylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131 (21) :8558–8572.
- [7] Mullins L, Tobin N R. Theoretical Model for the Elastic Behavior of Filler-Reinforced Vulcanized Rubbers[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1957, 30 (2):555–571.
- [8] Rault J, Marchal J, Judeinstein P, et al. Stress–Induced Crystallization and Reinforcement in Filled Natural Rubbers: 2H NMR Study[J]. Macromolecules, 2006, 39 (24):8356–8368.
- [9] Wang Z B, Zhao H L, Zhao J, et al. Rheological, Mechanical and Morphological Properties of Thermoplastic Vulcanizates Based on High Impact Polystyrene and Styrene–Butadiene Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 117 (5) : 2523–2529.
- [10] Duin M V. Recent Developments for EPDM-Based Thermoplastic Vulcanizates[J]. Macromolecular Symposia, 2006, 233 (1):11-16. 收稿日期:2016-05-26

Compression Mullins Effect and Reversibility of ABS/NBR TPV

WEI Dongya¹, HE Ning², WANG Zhaobo¹

(1. Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, China; 2. Qingdao Institute of Products Quality Supervision and Inspection, Qingdao 266101, China)

Abstract: The compression Mullins effect and reversibility of thermoplastic vulcanizate (TPV) based on acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer (ABS) /nitrile butadiene rubber (NBR) blends were investigated. It was found that NBR with dimension of $10\sim15 \,\mu\text{m}$ was dispersed evenly in the surface of TPV. The Mullins effect of TPV was clear during uniaxial loading-unloading cycles, the maximum stress, internal friction and loss factor $(\tan\delta)$ of TPV under the fixed strain level showed the highest values at the first cycle, respectively, and they decreased obviously at the second cycle and continued to decrease, but only slightly, in the following cycles. When the number of the compression cycle increased, the instantaneous residual deformation and stress softening factor (D_s) increased. With the compression strain increasing, the maximum stress, instantaneous residual deformation, internal friction and tan δ of TPV increased obviously, and D_s decreased. The maximum compression stress reversibility of TPV during the second compressionwas improved with the heat treatment temperature increasing, and the best performance was achieved at 110 °C.

Key words: ABS; NBR; thermoplastic vulcanizate; compression Mullins effect; reversibility

我国学者获国际轮胎科学与技术特别提名奖

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

清华大学汽车工程系危银涛教授带领的轮胎与复合材料课题组在轮胎和橡胶材料疲劳耐久性仿真预测方法的研究方面取得了显著成果,与美国Endurica公司Will Mars博士研发团队合作完成的论文报告《Computing Tire Component Durability via Critical Plane Analysis》经国际轮胎 工业协会评选,获2015年度国际轮胎科学与技术 大会特别提名奖(Honorable Mention Award)。这 是我国学者首次获得该项奖励。国际轮胎科学与 技术大会由国际轮胎工业协会组织,自1980年以来 每年在著名的"轮胎之都"美国俄亥俄州阿克隆市 举办,会议由固特异、米其林、普利司通等国际知名 轮胎企业赞助支持,邀请世界众多轮胎企业和研发 团队参加,交流和研讨轮胎研发设计与制造的最新 技术和理论突破。每次大会设置1个最佳论文成果 奖和2个特别提名奖,以表彰在上年度轮胎科学与 技术研究领域取得突出成果的团队和个人。

(本刊编辑部)