

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物/丁腈橡胶热塑性硫化胶的相容及 Mullins 效应研究

魏东亚, 赵 静, 杜芳林, 王兆波*

(青岛科技大学 材料科学与工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要:采用动态硫化方法制备丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物(ABS)/丁腈橡胶(NBR)热塑性硫化胶(TPV), 以氯化聚乙烯(CPE)为相容剂改善其界面相容性, 研究 CPE 用量对 TPV 物理性能、Mullins 效应和微观结构的影响。结果表明: CPE 可显著改善 ABS/NBR TPV 的界面相容性, 当 CPE 用量为 6 份时, TPV 的综合性能较好; TPV 在单轴循环拉伸过程中存在明显的 Mullins 效应, 在相同的拉伸比下, TPV 的最大应力、内耗能和损耗因子在第 1 次加载-卸载循环中最大, 在第 2 次循环拉伸时显著下降, 但随后下降幅度减小; 与未相容 TPV 相比, 相容 TPV 具有较高的瞬时残余形变、应力软化因子和损耗因子。扫描电子显微镜分析结果表明, 相容 TPV 的断面较为平整, NBR 硫化胶粒子均匀分散在 TPV 的表面。

关键词:丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物; 丁腈橡胶; 热塑性硫化胶; 相容剂; Mullins 效应

中图分类号: TQ333.92; TQ333.7 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2015)05-0267-06

采用动态硫化方法制备的热塑性硫化胶(TPV)在微观上呈现海-岛结构, 常温下具有橡胶高弹性, 在高温下能塑化成型^[1-2]。多数情况下, 橡胶与塑料间只具有一定的相容性, 易导致体系相分离和性能劣化。在动态硫化体系中加入相容剂, 可强化界面作用并改善性能。

Mullins 效应是指橡胶在首次拉伸形变后产生的软化现象, 伴随着残留形变和诱导产生的各向异性^[3]。虽然对 Mullins 效应的研究已陆续建立了断键、分子滑移、填料网络破坏、解缠绕、双层模型等理论模型, 以试图解释其形成机理, 但到目前为止学术界尚无定论^[4]。关于 Mullins 效应的文献报道以橡胶填充体系居多, 另涉及少数结晶性纯胶体系^[5], 但鲜见 TPV 有关报道。

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物(ABS)具有良好的耐油性能、韧性和加工性能, 丁腈橡胶(NBR)是常用的耐油橡胶。将 ABS 与 NBR 共

混并进行动态硫化, 可获得新型 TPV 材料。本工作以氯化聚乙烯(CPE)为相容剂改善 ABS/NBR TPV 的界面相容性, 并对 TPV 的物理性能、Mullins 效应和微观结构进行研究。

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 0.35, 中国石油兰州石化公司研究院产品; CPE, 牌号 CPE-135, 青岛海晶化工集团有限公司产品。

1.2 试验配方

(1) NBR 胶料。NBR 100, 氧化锌 5, 硬脂酸 1.5, 防老剂 RD 1, 硫黄 1, 促进剂 TS 1.5, 促进剂 CZ 1.2。

(2) ABS/NBR TPV。ABS/NBR 35/65, CPE 变量。

1.3 主要设备与仪器

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 型电子拉力机, 中国台湾高铁科技股份有限公司产品; LX-A 型硬度计, 上海险峰电影机械厂产品; JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜

基金项目: 山东省自然科学基金资助项目(ZR2012EMM-002); 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—), 男, 山东济宁人, 青岛科技大学在读硕士研究生, 主要从事动态硫化热塑性硫化胶的研究。

* 通信联系人

(SEM),日本电子产品。

1.4 试样制备

将ABS和CPE混合物置于165℃的开炼机上充分熔融塑化,加入按常规混炼工艺制备的NBR混炼胶,动态硫化5 min后下片。将动态硫化试样在180℃的平板硫化机上预热6 min,排气3~5次,保压5 min,冷压8 min后出片。

1.5 测试分析

1.5.1 物理性能

邵尔A型硬度采用硬度计按GB/T 531—2008《橡胶袖珍硬度计压入硬度试验方法》进行测试;100%定伸永久变形按ASTM D 1566—2014《橡胶相关标准术语》进行测试,将试样拉伸至应变为100%,保持1 min后卸载应力,然后放置1 min测试永久变形;拉伸强度和撕裂强度采用电子拉力机分别按GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》和GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试(直角形试样),拉伸速率为500 mm·min⁻¹。

1.5.2 Mullins 效应

Mullins 效应采用电子拉力机进行单轴循环拉伸测试,应变速率为0.042 s⁻¹。每种TPV取两个样品,一个做单轴拉伸试验,另一个做单轴循环拉伸试验。单轴循环拉伸测试是将试样按程序设定在依次增大的拉伸比下分别进行多次循环拉伸。预设拉伸比下每个循环中的应力峰值为最大应力,每个循环结束时应力为零时对应的残余形变为瞬时残余形变。

1.5.3 微观相态结构

在真空条件下,将TPV拉伸断面和刻蚀表面喷涂薄铂层,采用SEM观察其表面形貌并拍照。TPV置于丙酮溶液中室温刻蚀4 h,然后在30℃的真空干燥箱中干燥24 h,观察其刻蚀表面。

2 结果与讨论

2.1 物理性能

图1所示为不同CPE用量ABS/NBR TPV的应力-应变曲线。

从图1可以看出,所有TPV的应力-应变曲

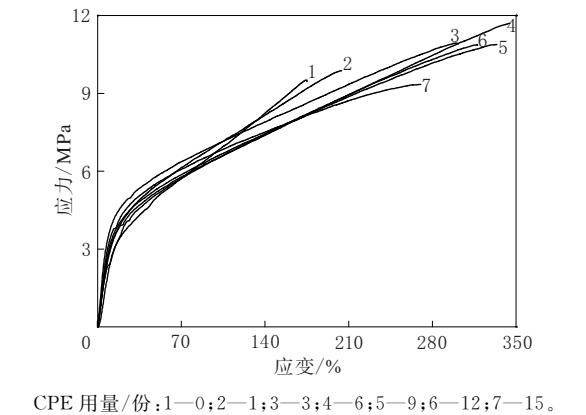


图1 CPE 用量对 TPV 应力-应变曲线的影响
线形状相似,表现出“软而韧”的典型弹性体特性。

表1所示为CPE用量对ABS/NBR TPV物理性能的影响。

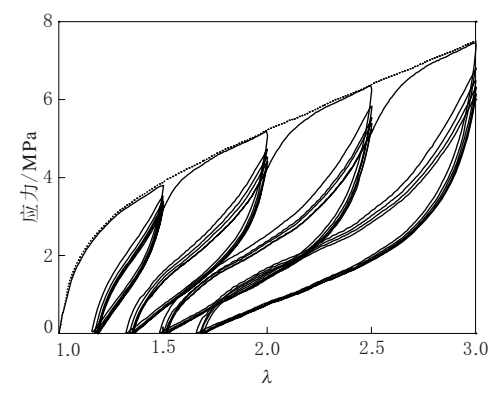
项 目	CPE 用量/份						
	0	1	3	6	9	12	15
邵尔 A 型硬度/度	82	86	86	85	85	84	85
拉伸强度/MPa	9.5	9.9	10.9	11.7	10.9	10.8	9.3
拉断伸长率/%	179	204	301	345	334	318	270
100%定伸永久变形/%	20	35	42	37	40	40	40
拉断永久变形/%	35	40	75	77	77	74	71
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	49	58	61	63	58	57	57

从表1可以看出:随着CPE用量的增大,TPV的硬度变化不大;拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度均先增大后减小,CPE用量为6份时达到最大值;拉断永久变形的变化趋势与拉断伸长率相似;100%定伸永久变形均小于50%。由于TPV的拉断伸长率均大于100%,100%定伸永久变形均小于50%,根据ASTM D 1456—2014规定,不同CPE用量的TPV均属于弹性体。

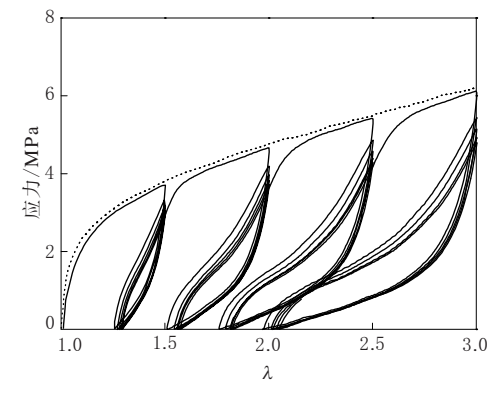
与ABS/NBR TPV空白样相比,当CPE用量为6份时,TPV的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度分别提高了23.2%,92.7%和29.1%。CPE的极性介于ABS和NBR之间,相容剂CPE的存在不仅可促进交联橡胶粒子在树脂相中的分散,而且可使两相间的界面作用增强^[6]。在拉伸测试中,一方面,基体中CPE的存在可促使ABS发生塑性变形;另一方面,CPE强化界面后橡胶相可以承担更大外力,从而提高TPV的强度。

2.2 Mullins 效应

图 2 所示为 TPV 的单轴拉伸加载-卸载循环曲线。



(a)CPE 用量为零



(b)CPE 用量为 6 份

λ 为拉伸比, 值为试样拉伸后的长度与初始长度之比。

图 2 TPV 的单轴拉伸加载-卸载循环曲线

从图 2 可以看出:在一定拉伸比下,随着拉伸次数的增加,所需最大应力明显下降,出现应力软化即 Mullins 效应^[3],且应力卸载时存在明显的瞬时残余形变;当拉伸比超过之前的拉伸比后,应力-应变曲线又返回至与单轴拉伸相同的路径。这说明之前的拉伸对后续更大拉伸比的应力-应变行为影响很小。

图 3 所示为 TPV 在不同拉伸比下循环拉伸次数对每个加载-卸载循环中最大应力的影响。

从图 3 可以看出:当拉伸比相同时,在第 1 次循环中应力达到最大值;在第 2 次循环时,最大应力明显下降,但当循环次数继续增加时,最大应力下降趋势减小。

为了解释单轴循环拉伸下的应力软化行为, Mullins 与 Tobin 提出了物理模型^[7],即发生应

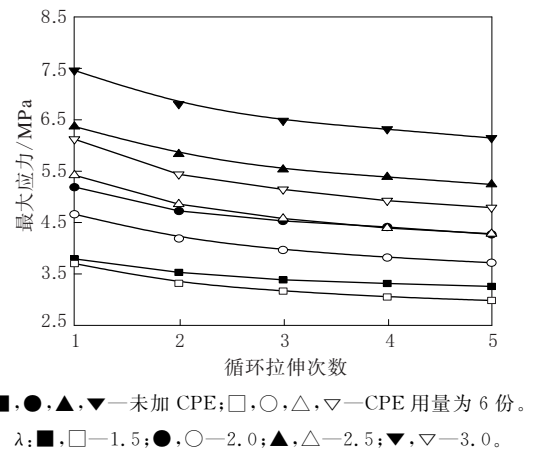


图 3 TPV 在不同拉伸比下循环拉伸次数对每个循环中最大应力的影响

力软化材料在微观结构上为硬相与软相组成的复合体系,且材料的破坏程度主要取决于材料拉伸过程中的拉伸比。应力软化程度与材料的异质性有关,异质性越大,应力软化效应越明显——异质性是 Mullins 效应的“放大器”^[8]。ABS/NBR TPV 中基体 ABS 为硬相,分散相 NBR 为软相,TPV 结构简化模型如图 4 所示。

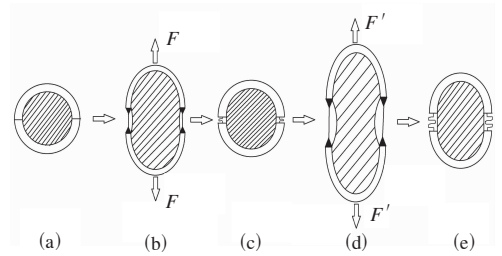
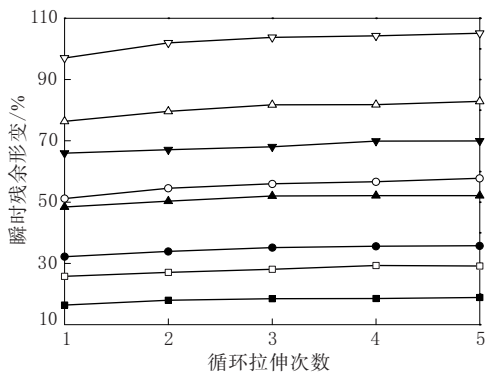


图 4 TPV 的 Mullins 效应形成机制模型

图 4 中,内部球形粒子是交联的 NBR 粒子,外壳为 ABS 树脂层。在初次拉伸时,赤道附近的基体层由于受力最大而产生明显的塑性变形并消耗较多能量[图 4(b)]^[9],所需应力最大。当去除外力时,基体在拉伸中产生的塑性变形仅部分恢复[图 4(c)]。在固定的拉伸比下后续拉伸循环过程中,树脂层对变形所需应力的贡献较小,大部分应力由软相变形产生,所需应力降低。

从图 3 还可以看出,随着拉伸比的增大[图 4(d)],所需的应力增大。这是因为拉伸比增大后,大形变导致树脂层发生更大的塑性变形,所需的应力更大。

图 5 所示为 TPV 在不同拉伸比下循环拉伸次数对每个循环卸载后瞬间残余形变的影响。

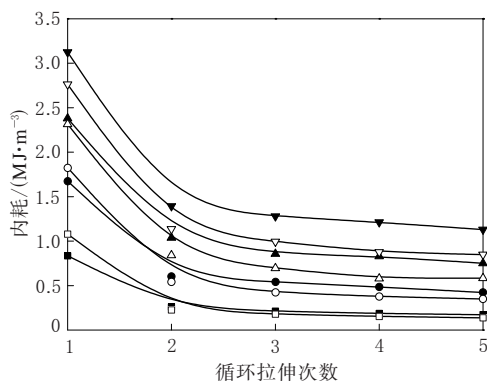


注同图3。

图5 在不同拉伸比下循环拉伸次数对TPV每个循环卸载后的瞬间残余形变的影响

从图5可以看出:当拉伸比一定时,随着拉伸次数的增加,TPV瞬时残余形变略微增大;随着拉伸比的增大,瞬时残余形变增大。这是由于在第1次拉伸时,外力的作用使基体树脂相发生塑性变形,应力卸载时,橡胶相的恢复应力通过界面传递给基体,但基体的塑性变形只能恢复一部分,并由此导致残余形变的产生[图4(c)];而当拉伸比增大时,基体树脂将发生更大的塑性变形,因此导致更大的残余形变[图4(e)]。

图6所示为TPV在不同拉伸比下的循环拉伸次数对加载-卸载循环过程中滞后内耗的影响。



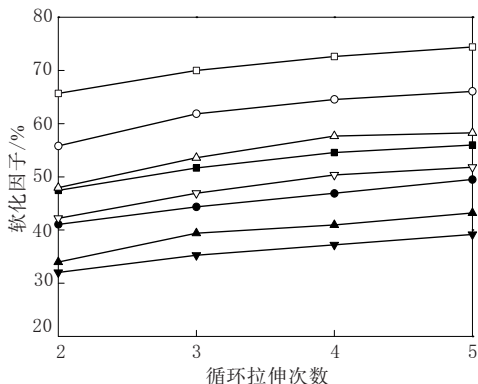
注同图3。

图6 TPV在不同拉伸比下循环拉伸次数对加载-卸载循环过程中内耗的影响

从图6可以看出,当拉伸比一定时,TPV在第1次拉伸时内耗最大,在第2次循环拉伸中,内耗大幅下降,但在之后的循环拉伸中略微下降。第1次拉伸时内耗较大有两方面原因:ABS相发生塑性变形,大分子间相互滑移,需消耗较多能量

克服内摩擦力;NBR相在变形过程中由于粘弹行为也产生内耗。自第2次拉伸开始,由于基体已经发生塑性变形且难以彻底恢复,此时主要为NBR相的粘弹行为产生的内耗,较小的应力便可产生同样拉伸比的形变,内耗明显降低。当拉伸比继续增大时,由于树脂相需继续发生塑性变形且NBR相形变更大将产生更大的滞后,因此需要消耗的能量增加。

图7所示为TPV在不同拉伸比下循环拉伸次数对软化因子的影响。



注同图3。

图7 TPV在不同拉伸比下循环拉伸次数对软化因子的影响

软化因子(D_s)计算公式为^[3]

$$D_s = \frac{W_1(\epsilon) - W_i(\epsilon)}{W_i(\epsilon)} \cdot 100\%$$

式中, $W_1(\epsilon)$ 为第1次拉伸至预定拉伸比所需的应变能,即第1次应力-拉伸比曲线与横轴所包围的面积; $W_i(\epsilon)$ 为第*i*次拉伸至预定拉伸比所需的应变能,即第*i*次拉伸时应力-拉伸比曲线与横轴所包围的面积。从图7可以看出:当拉伸比一定时,随着循环拉伸次数的增加,TPV的软化因子增大,应力软化现象增强;随着拉伸比的增大,TPV应力软化现象逐渐减弱。

图8所示为TPV在不同拉伸比下循环拉伸次数对损耗因子($\tan\delta$)的影响。 $\tan\delta$ 可用滞后圈的面积与应变能比值表示^[10]。

从图8可以看出:当拉伸比一定时,TPV在第1次拉伸时 $\tan\delta$ 值最大,在后续的循环拉伸中, $\tan\delta$ 值逐渐减小;随着拉伸比的增大,第1次拉伸时 $\tan\delta$ 值明显减小,但之后的变化幅度较小

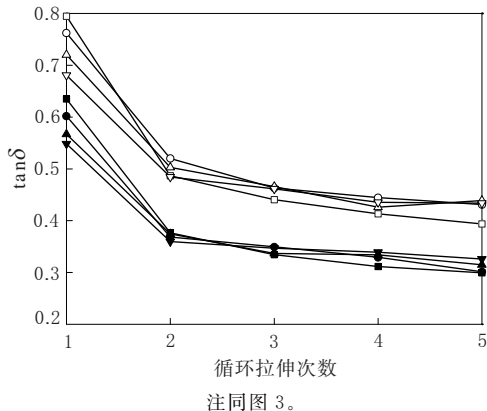
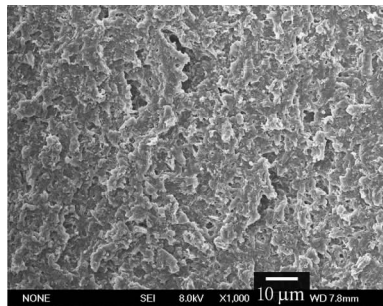


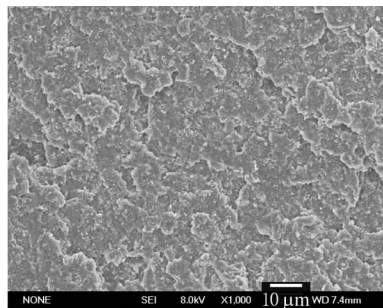
图 8 TPV 在不同拉伸比下循环拉伸次数对 $\tan\delta$ 的影响且规律不明显。

2.3 微观结构

图 9 所示为 ABS/NBR TPV 拉伸断面的 SEM 照片。



(a)CPE 用量为零



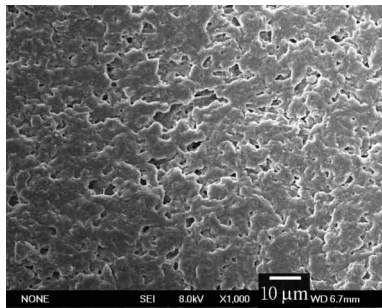
(b)CPE 用量为 6 份

放大 1 000 倍。

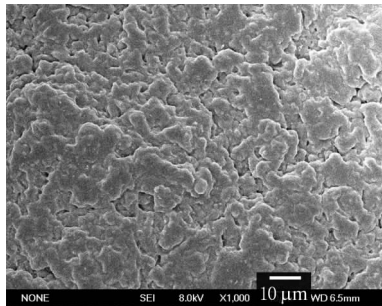
图 9 ABS/NBR TPV 拉伸断面的 SEM 照片

从图 9 可以看出,与空白样相比,加入相容剂的 ABS/NBR TPV 拉伸断面的块状凸起趋于平坦。这表明相容剂 CPE 强化了树脂相与橡胶相之间的界面结合,使 TPV 的变形恢复能力增强。

图 10 所示为 ABS/NBR TPV 刻蚀表面的 SEM 照片。



(a)CPE 用量为零



(b)CPE 用量为 6 份

注同图 9。

图 10 ABS/NBR TPV 刻蚀表面的 SEM 照片

从图 10 可以看出,由于表层的树脂相被选择性的刻蚀,NBR 硫化胶分散相粒子得以暴露,TPV 表面均匀分散着形状不规则的 NBR 硫化胶粒子,粒径为 10~20 μm 。

3 结论

(1)相容剂 CPE 可显著强化 ABS/NBR 动态硫化体系的界面作用,当 CPE 用量为 6 份时,ABS/NBR TPV 的综合性能最佳。

(2)ABS/NBR TPV 的单轴循环拉伸中出现明显的应力软化效应,即 Mullins 效应;当拉伸比一定时,TPV 的最大应力、内耗和 $\tan\delta$ 在第 1 次拉伸时最大,在第 2 次拉伸循环时明显下降,但在之后的拉伸中下降趋势减弱;与未相容 TPV 相比,相容 TPV 具有较高的瞬时残余形变、软化因子和 $\tan\delta$ 。

(3)SEM 分析表明:相容 TPV 的断面形貌较为平坦;刻蚀后 TPV 表面均匀分散着形状不规则的 NBR 硫化胶粒子。

参考文献:

[1] 刘丛丛,伍社毛,张立群. CIIR/PA12 TPV 的制备与性能研

- 究[J]. 橡胶工业, 2009, 56(11): 645-649.
- [2] 吕秀凤, 张保生, 邱桂学. EPDM/POE 动态硫化热塑性硫化胶的性能与结构[J]. 橡胶工业, 2011, 58(9): 530-534.
- [3] Mullins L. Softening of Rubber by Deformation[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1969, 42(1): 339-362.
- [4] Diani J, Fayolle B, Gilormini P. A Review on the Mullins Effect[J]. European Polymer Journal, 2009, 45(3): 601-612.
- [5] Meier P, Lang M, Oberthur S. Reiterated Tension Testing of Silicone Elastomer [J]. Plastics, Rubber and Composites, 2005, 34(8): 372-377.
- [6] Li S, Liu T, Wang L J, et al. Dynamically Vulcanized Nitrile Butadiene Rubber/Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer Blends Compatibilized by Chlorinated Polyethylene [J]. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 2013, 52(1): 13-21.
- [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] Duin M V. Recent Developments for EPDM-based Thermoplastic Vulcanizates [J]. Macromolecular Symposia, 2006, 233(1): 11-16.
- [10] 王珍, 陈祥宝, 王景鹤, 等. 氢化丁腈橡胶的结构与阻尼性能的关系[J]. 合成橡胶工业, 2009, 32(1): 70-72.

收稿日期: 2014-11-02

Compatibility and Mullins Effect of ABS/NBR TPV

WEI Dong-ya, ZHAO Jing, DU Fang-lin, WANG Zhao-bo

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: Thermoplastic vulcanizates (TPV) based on acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer (ABS)/NBR were prepared by dynamic vulcanization method. Chlorinated polyethylene (CPE) was used as compatibilizer, and the effects of the addition level of CPE on physical properties, Mullins effect and microstructure of the TPVs were investigated. The results showed that, CPE could improve the compatibility of ABS/NBR system, and when the addition level of CPE was 6 phr, the comprehensive properties of ABS/NBR TPV were the best. Mullins effect could be observed during the uniaxial loading-unloading cycles, and the maximum stress, internal friction and $\tan\delta$ under fixed deformation were significantly reduced after the first loading-unloading cycle while they were only slightly reduced after later loading-unloading cycles. Compared with the TPV without CPE, CPE/ABS/NBR TPV had higher residual deformation, stronger stress softening effect and higher $\tan\delta$. Morphology analysis result by SEM showed that the fracture surface of compatibilized TPV was smooth and the crosslinked NBR particles were dispersed uniformly.

Key words: ABS; NBR; TPV; compatibilizer; Mullins effect

一种对废旧轮胎中钢丝与橡胶 进行分离和回收的装置

中图分类号 X783.3; TQ330.4+93 文献标志码 D

由江苏科技大学申请的专利(公开号 CN 103434046A, 公开日期 2013-12-11)“一种对废旧轮胎中钢丝与橡胶进行分离和回收的装置”, 涉及的对废旧轮胎中钢丝与橡胶进行分离和回收的装置包括机械耙爪、电磁铁、碾压轮和钢丝回收箱。其中, 机械耙爪通过旋转连杆带动, 旋转连

杆通过主轴带动, 钢丝回收箱位于电磁铁的下方, 废旧轮胎通过碾压轮碾碎, 被传送到栅台上。机械耙爪在主轴的带动下做回旋往复运动, 不断地将钢丝从废旧轮胎中抽出来; 电磁铁通电, 产生磁性, 吸附抽出的钢丝; 然后电磁铁在指定位置断电, 失去磁性, 放下钢丝, 从而完成对废旧轮胎中钢丝的回收。该装置安装方便, 操作简单, 零部件的标准化和通用化程度高, 设备制造成本低。

(本刊编辑部 赵敏)