

ZDMA 补强 EVA/CPE/NBR 共混型热塑性硫化胶的 Payne 和 Mullins 效应研究

李 帅, 魏东亚, 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:采用动态硫化法制备乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)/氯化聚乙烯(CPE)/丁腈橡胶(NBR)共混型热塑性硫化胶(TPV), 研究 TPV 的应力-应变行为、微观相结构、Payne 和 Mullins 效应。结果表明:甲基丙烯酸锌(ZDMA)补强 TPV 的储能模量随应变的增大而显著下降, 表现出典型的 Payne 效应; TPV 存在明显的 Mullins 效应, 相同拉伸比下, 与 EVA/CPE/NBR TPV 相比, ZDMA 补强 TPV 的最大应力、瞬时残余应变、内耗、损耗因子和软化因子均有所提高。

关键词: 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物; 丁腈橡胶; 氯化聚乙烯; 甲基丙烯酸锌; Payne 效应; Mullins 效应

中图分类号: TQ330.38⁺5; TQ334; TQ333.7 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2014)12-0709-06

双官能度的甲基丙烯酸酯盐类化合物用作助交联剂可提高硫化胶的综合性能。目前甲基丙烯酸锌(ZDMA)用于共混型热塑性硫化胶(TPV)补强的报道很少。Payne 效应表征填充橡胶的储能模量对所施加应力振幅的依赖性^[1]。填充橡胶达到相同形变量所需外力随形变次数的增加而降低的应力软化现象称为 Mullins 效应^[2]。

本工作制备 ZDMA 补强的乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)/氯化聚乙烯(CPE)/丁腈橡胶(NBR)TPV, 并对其应力应变行为、微观相结构、Payne 和 Mullins 效应进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

NBR, 牌号 3305, 丙烯腈质量分数为 0.35, 中国石油兰州石化公司产品; EVA, 牌号 630, 醋酸乙烯质量分数为 0.17, 日本东曹公司产品; CPE, 牌号为 CPE-135, 青岛海晶化工集团有限公司产品; ZDMA, 西安有机化工厂产品; 增塑剂 DCP, 上海高桥石化精细化工有限公司产品。

基金项目: 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]; 山东省自然科学基金资助项目(ZR2012EMM002)

作者简介: 李帅(1989—), 男, 山东潍坊人, 硕士, 现在贝内克-长顺公司工作, 主要从事热塑性材料性能研究。

* 通信联系人

1.2 NBR 胶料基本配方

NBR 100, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 防老剂 D 1, 增塑剂 DCP 2, ZDMA 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; GT-TCS-2000 型电子拉力机, 中国台湾高铁科技股份有限公司产品; JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM), 日本电子公司产品; RPA2000 型橡胶加工分析仪, 美国阿尔法科技有限公司产品。

1.4 试样制备

在两辊开炼机上将 NBR 与 ZDMA 及各种配合剂混炼均匀制成母炼胶, 下片; 然后将定量的 EVA 和 CPE 置于 165 °C 的高温两辊炼胶机上充分熔融塑化, 加入母炼胶, 进行动态硫化, 条件为 165 °C × 8 min, 下片; 最后将动态硫化样品在平板硫化机上于 165 °C 预热 5 min, 排气 3~5 次, 然后保压 8 min, 取出冷压 8 min 后出片, 裁片制样。NBR 静态硫化胶的硫化条件为 165 °C × 8 min。

1.5 测试分析

(1) 力学性能。采用电子拉力机测试试样的应力-应变行为和进行单轴循环拉伸试验, 应变速率为 0.042 s⁻¹。

(2) 微观相态结构。将 TPV 置于 115 °C 二甲苯中刻蚀 30 min, 真空干燥后将其表面真空喷金, 然后用 FE-SEM 观察刻蚀样品表面的微观相结构。

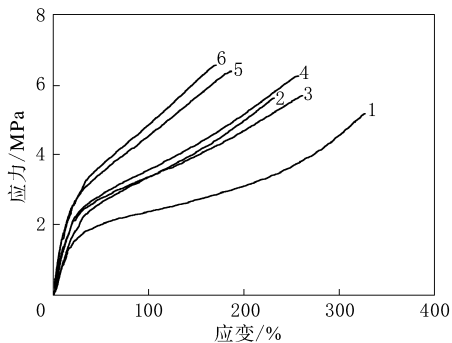
(3) 动态粘弹性能测试。采用 RPA2000 型

橡胶加工分析仪测试 TPV 的动态粘弹性能。采用应变扫描模式测试,先将样品升温到 150 ℃,之后降温至 100 ℃,在频率为 0.5 Hz、应变范围 0.28%~98% 下测试动态粘弹行为。

2 结果与讨论

2.1 应力-应变曲线

ZDMA 补强 EVA/CPE/NBR TPV 的应力-应变曲线如图 1 所示。由图 1 可以看出: EVA/CPE/NBR/ZDMA TPV 呈现出“软而韧”的典型弹性体特征;且随着 TPV 中 ZDMA 含量的增大,拉伸强度逐渐提高,拉断伸长率则明显下降。体系中 ZDMA 的存在使得产物 TPV 生成了高能离子交联键且增大了相邻胶料的交联密度,在动态硫化过程中 ZDMA 还可能均聚成微小颗粒,均对 TPV 产生了显著的补强效果。



EVA/CPE/NBR/用量比为 30/10/70。ZDMA 用量/份:
1—0; 2—2; 3—4; 4—6; 5—8; 6—10。

图 1 EVA/CPE/NBR/ZDMA TPV 的应力-应变曲线

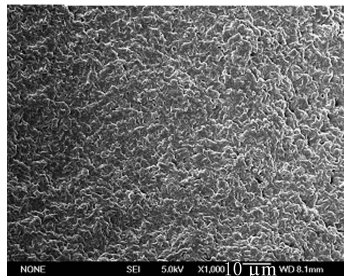
2.2 FE-SEM 分析

二甲苯刻蚀后 TPV 的 SEM 照片见图 2。由图 2 可见:经刻蚀后,TPV 表面的 EVA 和 CPE 被去除,交联的 NBR 粒子凸起并分散于样品表面;NBR 粒子的尺寸为数微米,直径约为 10 μm 的大粒子则为表面包裹 NBR 的 ZDMA 粒子。

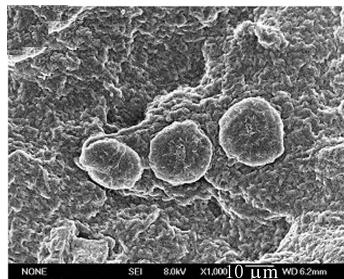
2.3 表征 Payne 效应的 Kraus 模型

Kraus 模型是目前经典的描述填充橡胶 Payne 效应的理论模型^[3],其基本思想是在周期性的应变过程中,填充橡胶体系存在着弱的物理交联作用的破坏与重建。该模型可用以下公式表示:

$$G'(\Delta\epsilon) = G'_\infty + \frac{G'_0 - G'_\infty}{1 + (\Delta\epsilon/\Delta\epsilon_c)^{2m}} \quad (1)$$



(a) EVA/CPE/NBR 用量比为 30/10/70



(b) EVA/CPE/NBR/ZDMA 用量比为 30/10/70/6
放大 1 000 倍。

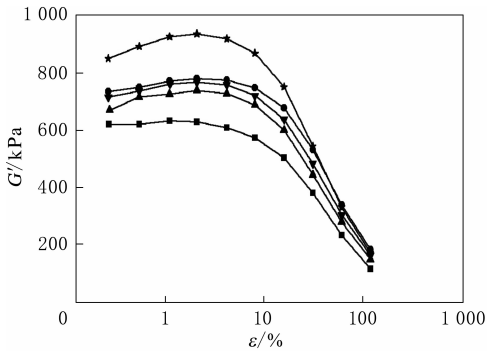
图 2 二甲苯刻蚀后 TPV 样品的 FE-SEM 照片

$$G''(\Delta\epsilon) = G''_\infty + \frac{2(G''_m - G''_\infty)(\Delta\epsilon/\Delta\epsilon_c)^m}{1 + (\Delta\epsilon/\Delta\epsilon_c)^{2m}} \quad (2)$$

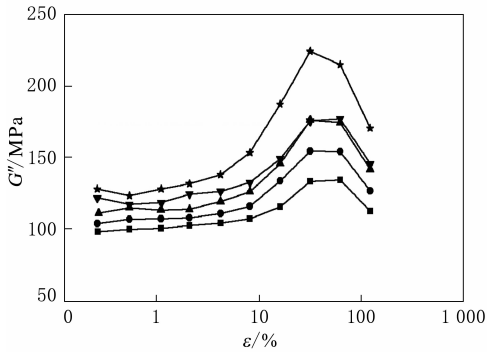
式中, G' 为储能模量; G'' 为损耗模量; $\Delta\epsilon$ 为应变振幅; $\Delta\epsilon_c$ 为应变振幅的特征值,此应变振幅下损耗模量达到最大值 G''_m ; G'_∞ 和 G''_∞ 分别为大应变下 Payne 效应终止时的储能模量和损耗模量; G'_0 为小应变下储能模量的初始值; m 是经验公式中的物理参数,其值在 0.5 左右,且与频率、温度以及填充体系中的炭黑含量都无关,通常认为 m 由填料自身的性质所决定。

2.4 ZDMA 补强 EVA/CPE/NBR TPV 的 Payne 效应研究

图 3 所示为 EVA/CPE/NBR/ZDMA TPV 的应变(ϵ)扫描曲线。由图 3 可以看出:随着 ZDMA 用量的增大,相对未填充 ZDMA 的体系,ZDMA 补强 TPV 的 G' 和 G'' 趋于升高;随着 ϵ 的增大,图 3(a)中呈现出明显的 Payne 效应,其 G' 在应变为 10% 左右即开始发生急剧下降,图 3(b)的 G'' 则在 ϵ 为 40% 左右出现峰值。在交变应力作用下,TPV 中基体 EVA 与分散相 NBR 两相之间界面作用会发生破坏;另一方面,ZDMA 补强体与 NBR 相之间产生的网络也可能被逐渐破坏,并由此导致了 Payne 效应的产生。



(a) G' - ϵ 曲线



(b) G'' - ϵ 曲线

EVA/CPE/NBR 用量比为 30/10/70。ZDMA 用量/份:

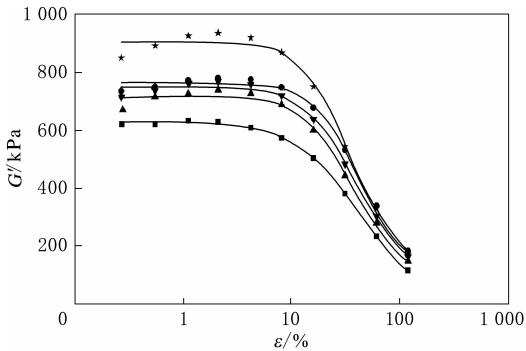
■—0; ●—2; ▲—4; ▼—6; ★—8。

图 3 EVA/CPE/NBR/ZDMA TPV 的应变扫描曲线

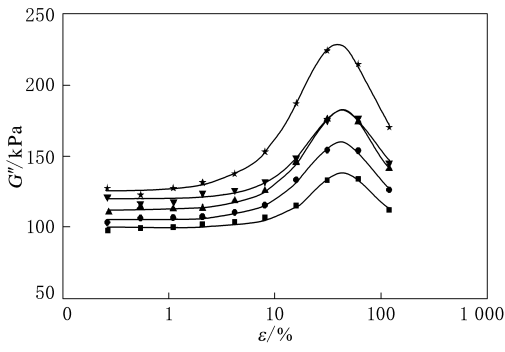
采用 Kraus 模型公式,根据实测数据利用 Origin 8.0 软件拟合出来的曲线如图 4 所示。由图 4 可见,利用 Kraus 模型公式对 EVA/CPE/NBR/ZDMA TPV 的 G' 和 G'' 变化的拟合较为理想。拟合后的参数见表 1。由表 1 可以看出:随着 TPV 中 ZDMA 含量的增大,相对 EVA/CPE/NBR TPV 而言, G'_0 , G'_∞ , G''_∞ 和 G''_∞ 总体上趋于增大; $\Delta\epsilon_c$ 变化不大,表明损耗峰位置基本一致; m 值差异的物理含义尚不确定。

2.5 ZDMA 补强 EVA/CPE/NBR TPV 的 Mullins 效应研究

EVA/CPE/NBR TPV(用量比30/10/70)和



(a) G' - ϵ 曲线



(b) G'' - ϵ 曲线

注同图 3。

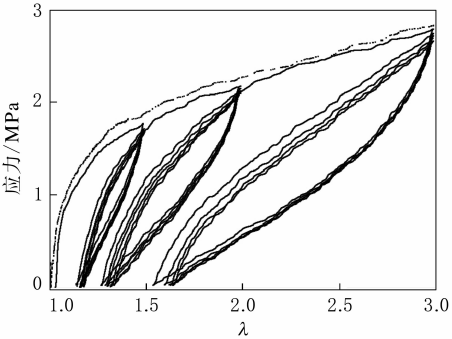
图 4 拟合后 EVA/CPE/NBR/ZDMA TPV 的应变扫描曲线

EVA/CPE/NBR/ZDMA TPV (用量比 30/10/70/6)单轴拉伸的加载-卸载循环曲线见图 5。由图 5 可见,在固定的拉伸比(λ)下,随着拉伸次数的增加,所需最大应力明显下降,表现出应力软化即 Mullins 效应,且在每次卸载时存在明显的瞬时残余形变。

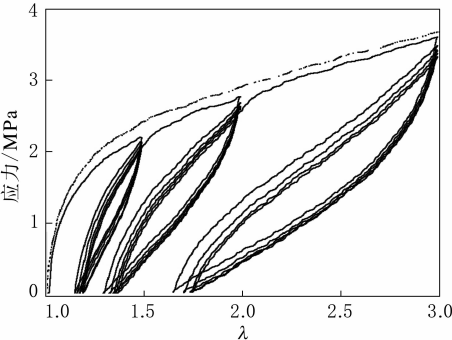
不同 λ 下多次循环拉伸对 TPV 及 ZDMA 增强 TPV 应力最大值的影响见图 6。由图 6 可以看出:当 λ 相同时,在第 1 次循环拉伸中应力达到最大值,在此后的循环中,应力最大值不同程度下降;与 EVA/CPE/NBR TPV 相比,ZDMA 补强

表 1 利用 Kraus 模型对 EVA/CPE/NBR/ZDMA TPV 动态粘弹行为参数的拟合数据

EVA/CPE/NBR/ZDMA 用量比	G'				G''			
	G'_0	G'_∞	$\Delta\epsilon_c$	m	G''_m	G''_∞	$\Delta\epsilon_c$	m
30/10/70/0	629.7	5.9	41.2	0.72	138.2	100.1	42.5	1.6
30/10/70/2	766.0	99.8	43.9	0.96	159.8	105.4	41.1	1.4
30/10/70/4	719.6	89.0	36.6	0.92	182.5	112.5	41.9	1.4
30/10/70/6	752.5	87.0	39.5	0.90	182.4	119.9	42.8	1.4
30/10/70/8	910.3	104.5	35.1	0.94	229.0	125.2	38.5	1.2

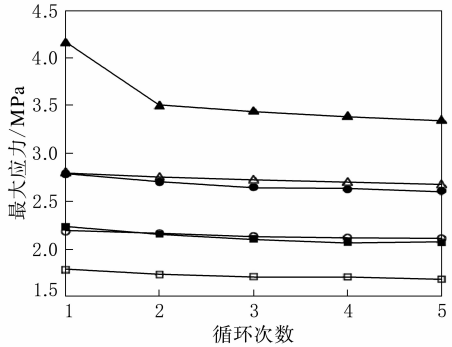


(a) EVA/CPE/NBR 用量比为 30/10/70



(b) EVA/CPE/NBR/ZDMA 用量比为 30/10/70/6
虚线为简单单轴拉伸,实线为循环单轴拉伸。

图5 TPV 的单轴拉伸加载-卸载循环曲线



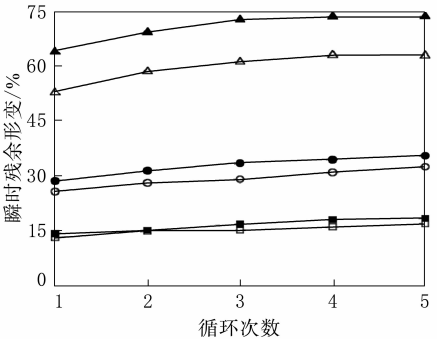
EVA/CPE/NBR 用量比为 30/10/70 时 λ : $\square$ —1.5, $\bigcirc$ —2, $\triangle$ —3; EVA/CPE/NBR/ZDMA 用量比为 30/10/70/6 时 λ : $\blacksquare$ —1.5, $\bullet$ —2, $\blacktriangle$ —3。

图6 循环拉伸次数对 TPV 应力最大值的影响

后 TPV 的应力最大值明显提高。为了解释单轴循环拉伸下的应力软化行为, Mullins 和 Tobin 提出了一种由硬相和软相组成的结构模型^[4], 体系的异质性导致了应力软化, 材料的破坏程度取决于材料拉伸过程中的 λ 。本研究中 TPV 的基体 EVA 为硬相, 在初次拉伸时, 基体 EVA 相将产生明显的塑性形变, 所需应力最大; 而在后续的循环拉伸中, EVA 基体在上次拉伸中产生的塑性

形变仅部分恢复, 所需应力有所降低。

不同 λ 下的循环拉伸次数对 TPV 及 ZDMA 补强 TPV 卸载后的瞬时残余形变的影响见图 7。

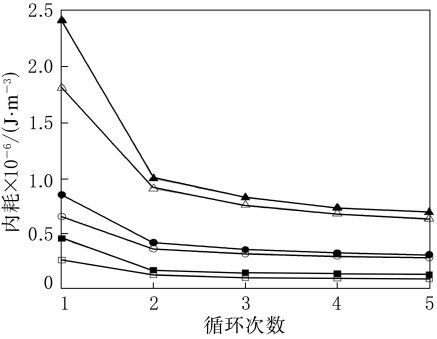


注同图 6。

图7 循环拉伸次数对 TPV 卸载后瞬间残余形变的影响

由图 7 可以看出: 随着循环拉伸次数的增加, TPV 的瞬时残余形变持续增大; 与 EVA/CPE/NBR TPV 相比, ZDMA 补强 TPV 的瞬时残余形变有所提高。在第 1 次拉伸时, 外力的作用使基体树脂相发生塑性形变, 在卸载时, 橡胶相的回复应力通过界面传递给基体, 但基体的塑性形变只能产生部分恢复, 并导致瞬时残余形变的产生。当在 TPV 中加入 ZDMA 时, 离子键及其形成的离子簇易在外力的作用下发生弛豫, 从而使 TPV 的瞬时残余形变增大^[5]。

不同 λ 下的循环拉伸次数对 TPV 加载-卸载循环过程中滞后内耗的影响见图 8。由图 8 可以看出: 当 λ 一定时, 内耗在第 1 次拉伸时达到最大值, 在第 2 次循环拉伸中, 内耗即发生大幅度下降, 但在之后的循环拉伸中则仅轻微下降; 与 EVA/CPE/NBR TPV 相比, EVA/CPE/NBR/ZDMA TPV 的内耗显著增大。第 1 次拉伸时, 基



注同图 6。

图8 循环拉伸次数对 TPV 内耗的影响

体相 EVA 由于发生塑性形变,大分子之间发生滑移,需要消耗较多能量克服内摩擦力,且塑性形变难以完全恢复,导致大内耗的产生。自第 2 次拉伸时,由于基体已经发生塑性形变且难以彻底恢复,因此较小的应力便可以使 TPV 发生同样拉伸比的形变,所消耗能量明显降低。而加入 ZDMA 补强后,发生同样形变,TPV 需更大的应力且 TPV 中离子键及其形成的离子簇在外力的作用下发生弛豫,从而提高其内耗。

不同 λ 下循环拉伸次数对 TPV 损耗因子 ($\tan\delta$) 的影响见图 9。 $\tan\delta$ 可以用滞后圈的面积与拉伸曲线以下的面积比值表示^[6]。由图 9 可见:当 λ 一定时, $\tan\delta$ 在第 1 次拉伸时达到最大值,在后续的循环拉伸中 $\tan\delta$ 逐渐减小;与 EVA/CPE/NBR TPV 相比,在相同 λ 下,EVA/CPE/NBR/ZDMA TPV 的 $\tan\delta$ 有所增大。

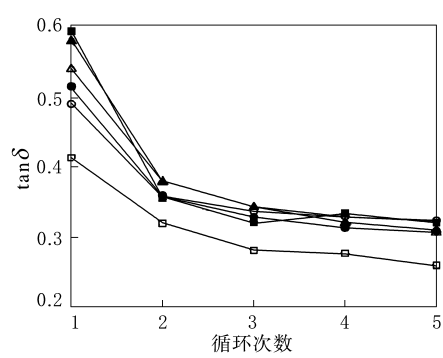


图 9 循环拉伸次数对 TPV 损耗因子的影响
软化因子(D_s)可以用下式表示^[2]:

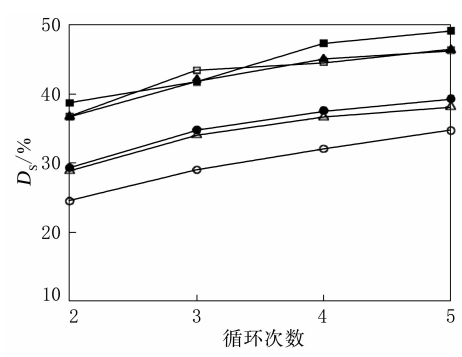
$$D_s = \frac{W_1(\epsilon) - W_i(\epsilon)}{W_1(\epsilon)} \cdot 100\% \quad (3)$$

其中, $W_1(\epsilon)$ 和 $W_i(\epsilon)$ 分别为第 1 次和第 i 次拉伸至给定 λ 所需的应变能,即第 1 次和第 i 次拉伸曲线以下的面积。

不同 λ 下循环拉伸次数对 TPV D_s 的影响见图 10。由图 10 可见:当 λ 一定时,随着循环拉伸次数的增加, D_s 逐渐增大,应力软化现象逐渐增强;与 EVA/CPE/NBR TPV 相比,在相同 λ 下,EVA/CPE/NBR/ZDMA TPV 的 D_s 有所增大。

3 结论

(1) ZDMA 补强的 EVA/CPE/NBR 动态硫



注同图 6。
图 10 循环拉伸次数对 TPV 软化因子的影响
化体系呈现出典型弹性体的应力-应变行为;FE-SEM 分析表明,交联 NBR 粒子的尺寸为微米级且均匀分散于刻蚀样品表面,ZDMA 表面被交联 NBR 包裹且分散于基体中。

(2)在应变扫描模式下,随着 TPV 中 ZDMA 含量的增大, G' 和 G'' 显著上升;应变增大, G' 下降,表现出明显的 Payne 效应; G'' 出现峰值。Kraus 模型公式可以对应变扫描过程中 TPV 的 G' 和 G'' 的变化规律进行较为理想的拟合。

(3)单轴循环拉伸试验表明,TPV 及 ZDMA 补强 TPV 存在着 Mullins 效应;同一拉伸比下,每个循环拉伸过程中最大应力、内耗和损耗因子随循环拉伸次数的增加而降低,瞬时残余应变和软化因子随循环拉伸次数的增大而缓慢增加;增大拉伸比,最大应力、瞬时残余应变和内耗均明显增大。与 EVA/CPE/NBR TPV 相比,ZDMA 补强 TPV 的最大应力、瞬时残余应变、内耗、损耗因子和软化因子均增大。

参考文献:

[1] Ulmer J D. Strain Dependence of Dynamic Mechanical Properties of Carbon Black-filled Rubber Compounds[J]. Rubber Chemistry and Technology,1996,69(1):15-47.
[2] Mullins L. Softening of Rubber by Deformation[J]. Rubber Chemistry and Technology,1969,42(1):339-362.
[3] Lion A,Kardelky C. The Payne Effect in Finite Viscoelasticity: Constitutive Modelling Based on Fractional Derivatives and Intrinsic Time Scales[J]. International Journal of Plasticity,2004,20(8-9):1313-1345.
[4] 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.
[5] 王增林,李再峰,孙宝全,等. 甲基丙烯酸锌/炭黑增强氢化丁

腈橡胶的性能[J].合成橡胶工业,2011,34(3):218-222.

的关系[J].合成橡胶工业,2009,32(1):70-72.

[6] 王珍,陈祥宝,王景鹤,等.氢化丁腈橡胶的结构与阻尼性能

收稿日期:2014-06-15

Study on Payne Effect and Mullins Effect of ZDMA Reinforced EVA/CPE/NBR TPV

LI Shuai, WEI Dong-ya, WANG Zhao-bo

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

Abstract: Thermoplastic vulcanizate (TPV) of ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA)/chlorinated polyethylene (CPE)/nitrile butadiene rubber (NBR) was prepared by dynamic vulcanization, and the stress-strain behavior, microstructure, Payne effect and Mullins effect of the obtained TPV were investigated. The zinc dimethacrylate (ZDMA) reinforced TPV showed a typical Payne effect; the storage modulus decreased obviously with the increase of strain amplitude. The ZDMA reinforced TPV also showed a strong Mullins effect. Under the same extension ratio, compared with those of unreinforced TPV, the maximum stress, instantaneous residual strain, internal loss, loss factor and softening factor of ZDMA reinforced TPV were higher.

Key words: ethylene-vinyl acetate copolymer; nitrile butadiene rubber; chlorinated polyethylene; zinc dimethacrylate; Payne effect; Mullins effect

埃克森美孚新加坡丁基橡胶和 氢化石油树脂工厂奠基

中图分类号: TQ333.6; TQ326.8⁺2 文献标志码: D

2014年10月21日,埃克森美孚新加坡丁基橡胶和氢化石油树脂工厂举行了奠基仪式,开始兴建卤化丁基橡胶和氢化石油树脂特种聚合物生产装置。该项目再次体现了埃克森美孚不断致力于提供多种化工产品、推动地区经济发展的宗旨。

埃克森美孚新加坡丁基橡胶和氢化石油树脂工厂预计于2017年完工,届时将新增大约140个工作岗位,而目前这一体化生产基地拥有2000多名员工。

埃克森美孚公司称,在新加坡扩建的蒸汽裂解装置为多种石化基础原料提供了一个增长平台,这些石化基础产品可进一步加工成特种产品,如卤化丁基橡胶和粘合树脂。埃克森美孚新加坡化工厂拥有优势原料、规模效益以及卓越的物流,是满足快速增长的亚洲市场需求的理想生产

基地。

埃克森美孚公司认为,不断加大在新加坡的投资,扩大在本地区的运营规模,推动公司业务未来在新加坡的增长并提高竞争力,是认可新加坡在全球贸易和经济增长中长期重要作用的有力证据。

新加坡经济发展局助理局长林国强说:“非常高兴埃克森美孚在新加坡兴建另一个世界级生产设施,这将满足对卤化丁基橡胶等具有可持续发展优势的产品不断增长的需求。这项投资也体现了埃克森美孚与新加坡的长期合作关系。”

埃克森美孚是全球轮胎行业卤化丁基橡胶的主要供应商,此次扩建项目可增加14万t的年产能。氢化石油树脂生产装置将成为全球最大的同类装置,年产能9万t,可满足热熔胶领域的长期增长需求。

埃克森美孚在新加坡运营已有120多年的历史,是该国制造业规模最大的外国投资者之一。

(本刊编辑部 肖大玲)