

DOI: 10.7511/jslx20221107002

碳纳米管增强氟橡胶高温力学行为 及本构关系研究

左彦江¹, 王柱¹, 王俊璞^{*1,2}

(1. 陕西科技大学 机电工程学院, 西安 710021;

2. 西安交通大学 机械结构强度与振动国家重点实验室, 西安 710049)

摘要:改性氟橡胶因其优异的耐油耐高温及良好的物理性能,广泛应用于汽车、航空航天和国防等领域。本文通过对不同温度(120 °C~220 °C)下碳纳米管增强氟橡胶的单轴拉伸试验结果进行分析,得到改性氟橡胶力学行为随温度变化的特点。通过本构模型评估和材料参数拟合,推导出适用于改性氟橡胶的温度相关修正本构方程。最终对比了特定温度下单轴拉伸的试验结果与模型预测结果,证明了温度相关的修正 Yeoh 模型可以较好地描述试验温度内碳纳米管增强氟橡胶的力学性能,为高温下改性氟橡胶的工程应用提供理论基础。

关键词:碳纳米管增强氟橡胶;温度效应;超弹性本构模型;力学性能;单轴拉伸

中图分类号:O302

文献标志码:A

文章编号:1007-4708(2024)03-0593-06

1 引言

氟橡胶因耐油、耐高低温和耐燃烧而广泛用于汽车配件、机械密封以及航空航天等领域^[1-3]。实际工程应用中,常通过添加填料(如炭黑和二氧化硅等)提高其性能。近些年,碳纳米管因其极高的机械强度和独特的导电特性等,广泛应用于物理、化学和材料科学界以及高新技术产业领域^[4],已成为橡胶增强改性的重要填料。由于碳纳米管增强氟橡胶常用于高温环境中,且橡胶类聚合物材料力学性能受温度影响较大^[5,6],传统的橡胶类材料本构模型已不能准确反映材料的力学性能变化,因此建立考虑温度效应的氟橡胶本构模型成为研究者目前十分关注的问题。

祝效华等^[7]对硫化丁腈橡胶进行了不同温度的热老化试验研究,分析了橡胶材料力学性能随温度的变化规律,并以 Mooney-Rivlin 模型进行了橡胶仿真研究。Chen 等^[8]提出一种考虑热效应的初始状态嵌入方法,建立了推导软弹性体任意初始状态本构方程的一般框架,以此推导了常见各向同性弹性体的本构方程并使其显性化。除此之外,

Huang 等^[9]在实时保温条件(40 °C~150 °C)下对炭黑填充的 HNBR 进行了单轴压缩试验,推导出能够预测其应力-应变行为的修正 Yeoh 模型。

尽管以上针对氟橡胶或其他填充类橡胶的研究都涉及了温度对于超弹性材料性能的影响,但试验采用的最高温度均不超过 150 °C,而当改性氟橡胶用于发动机密闭件时,其工作环境温度常超过 200 °C,因此,有必要对更高温度的改性氟橡胶进行研究。本文通过试验研究了碳纳米管增强氟橡胶在不同高温条件(120 °C~220 °C)下的单轴拉伸性能,借助于有限元分析软件 ABAQUS 对传统超弹性本构模型进行评估,确定模型参数并建立了高温下改性氟橡胶的修正本构模型。最终以特定温度下单轴拉伸的模型预测结果与试验结果的对比,验证了模型的正确性。

2 橡胶材料超弹性本构模型

超弹性材料的力学性能和其应变能有关,因此超弹性材料的本构模型通常采用应变能密度函数表示^[10]。目前常用的橡胶类材料本构模型包括基于连续介质力学理论的唯一象模型和基于统计力学

收稿日期:2022-11-07; 修改稿收到日期:2022-12-19.

基金项目:国家自然科学基金(11702209);陕西省自然科学基金(2019JQ-400;2021JQ-547)资助项目.

作者简介:王俊璞*(1986-),女,博士,副教授(E-mail:wangjunpu@sust.edu.cn).

引用本文:左彦江,王柱,王俊璞.碳纳米管增强氟橡胶高温力学行为及本构关系研究[J].计算力学学报,2024,41(3):593-598.
ZUO Yan-jiang, WANG Zhu, WANG Jun-pu. Study of mechanical behavior and constitutive relation of carbon nanotube reinforced fluororubber at high temperature[J]. Chinese Journal of Computational Mechanics, 2024, 41(3): 585-598.

理论的分子链网络模型。常用的唯象模型有 Mooney-Rivlin 模型^[11-12]、Yeoh 模型^[13]和 Ogden 模型^[14]等。基于分子热力学统计理论的本构模型有高斯统计模型及非高斯统计模型,常见的 Arruda-Boyce 八链模型^[15]属于非高斯统计模型。

基于各向同性和不可压缩假设的橡胶材料本构模型用应变能密度函数表示为

$$W(E) = W(I_1, I_2, I_3) \quad (1)$$

Rivlin 基于此提出级数形式应变能密度函数

$$W(E) = \sum_{i+j+k=1}^{\infty} C_{ijk} (I_1 - 3)^i (I_2 - 3)^j (I_3 - 3)^k \quad (2)$$

考虑到橡胶为不可压缩材料,因此取第三不变量 $I_3 = 1$, 即

$$W(I_1, I_2) = \sum_{i,j=0}^n C_{ij} (I_1 - 3)^i (I_2 - 3)^j \quad (3)$$

式中 C_{ij} 为材料参数, I_1 和 I_2 为第一和第二 Green 应变不变量。三个 Green 应变不变量与三个主伸长比 λ_1, λ_2 和 λ_3 的关系为 $I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2$, $I_2 = \lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_2^2 \lambda_3^2 + \lambda_1^2 \lambda_3^2$, $I_3 = \lambda_1^2 \lambda_2^2 \lambda_3^2$ 。

2.1 Mooney-Rivlin 模型

Mooney-Rivlin 模型可以在小应变和中等应变时较好地描述橡胶材料的超弹性特性,其应变能密度函数表达式为

$$W = C_{10}(I_1 - 3) + C_{01}(I_2 - 3) \quad (4)$$

式中 C_{10} 和 C_{21} 为材料参数,只要 $C_{10} + C_{01} > 0$, Mooney-Rivlin 模型就稳定^[16]。

2.2 Neo-Hookean 模型

当式(3)只取第一项,得到 Neo-Hookean 模型的应变能密度函数

$$W = C_{10}(I_1 - 3) \quad (5)$$

材料参数 C_{10} 与参考构形中线弹性理论的经典剪切模量 μ 的关系为 $2C_{10} = \mu$, 因此, Neo-Hookean 模型是无条件稳定的^[17]。

2.3 Yeoh 模型

Yeoh 模型适合模拟填充橡胶的大变形行为^[16],其应变能密度函数为

$$W = C_{10}(I_1 - 3) + C_{20}(I_1 - 3)^2 + C_{30}(I_1 - 3)^3 \quad (6)$$

式中 C_{10}, C_{20} 和 C_{30} 为材料参数,可通过单轴拉伸试验确定。

2.4 缩减多项式模型

在式(3)中,如果 $j = 0, C_{ij} \neq 0$, 则得到缩减多项式模型,其应变能密度函数为

$$W = \sum_{i=1}^n C_{i0} (I_1 - 3)^i \quad (7)$$

Neo-Hookean 模型和 Yeoh 模型本质上分别

为 $n=1$ 和 $n=3$ 的缩减多项式模型,因此其拟合能力会因阶数不同而发生改变。

2.5 Ogden 模型

Ogden 模型以缩减主伸长比 λ_i 作自变量,其应变能密度函数为

$$W = \sum_{i=1}^N \frac{\mu_i}{\alpha_i} (\lambda_1^{\alpha_i} + \lambda_2^{\alpha_i} + \lambda_3^{\alpha_i} - 3) \quad (8)$$

式中 α_i 和 μ_i 为材料参数, N 为多项式的阶数(可以取 1~6)。为了满足模型稳定性,限制 $\mu_i \alpha_i > 0$ ^[17]。研究表明,为了提高 Ogden 模型的分析精度并保证有限元计算时收敛,一般取 $N < 4$, 在工程应用中常取 3 阶^[18]。

2.6 Arruda-Boyce 模型

Arruda-Boyce 模型的应变能函数为

$$W = \mu \sum_{i=1}^5 \frac{C_i}{\lambda_m^{2i-2}} (I_1 - 3)^i + \frac{1}{D} \left(\frac{J^2 - 1}{2} - \ln J \right) \quad (9)$$

式中 $C_1 = 1/2, C_2 = 1/20, C_3 = 11/1050$

$$C_4 = 19/7000, C_5 = 519/673750$$

由热力学统计方法得到, μ, λ_m 和 D 为材料参数, D 取值决定了材料的可压缩性, $D \approx 10^{-3}$ 时有限元结果与模型理论值一致,且求解迅速^[19]。

3 试样制备与试验方法

试验件为碳纳米管增强氟橡胶,由机械混炼法制得,其中每 100 份氟橡胶(AFLAS90)中添加碳纳米管 10 份,试验件形状及尺寸如图 1 所示。试验过程按照 GB/T 528 1998 在带有环境箱的材料拉伸试验机上进行,采用位移控制,加载速度为 500 mm/min。分别记录 120 °C, 140 °C, 160 °C, 180 °C, 200 °C 和 220 °C 下拉伸过程中的载荷及位移,每组有 3 个试验件,结果为 3 次试验结果的平均值。

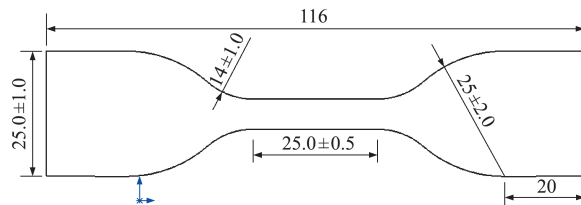


图 1 拉伸试验所用标准试件(单位:mm)

Fig. 1 Standard specimen for tensile test (unit:mm)

4 结果与讨论

4.1 试验结果分析

试验所得不同温度下改性氟橡胶的名义应力应变关系如图 2 所示,横坐标表示名义应变,纵坐

标表示名义应力。由图2中曲线变化趋势可知,改性氟橡胶的超弹性行为有明显的温度相关性。随着名义应变的增加,名义应力呈非线性增长,在0.3~0.6的应变范围内,非线性最为明显,并且曲线的非线性程度受温度影响较大。通过对比不同温度下的应力应变曲线可知,与未填充橡胶不同,改性氟橡胶的曲线斜率随着温度的升高先减小,在温度大概超过180℃后又逐渐增大。这是由于随着温度的升高改性氟橡胶首先发生软化,而在温度超过一定值后又因为刚度系数的变大逐渐变硬。随着温度的升高,材料分子间作用力减小,分子链更容易产生滑脱而断裂,导致试件的断裂伸长率和拉伸强度下降。综上所述,改性氟橡胶的力学行为受温度影响明显,特别是在较高的温度下。因此,建立能够描述温度对改性氟橡胶影响的力学本构模型对于工程应用十分必要。

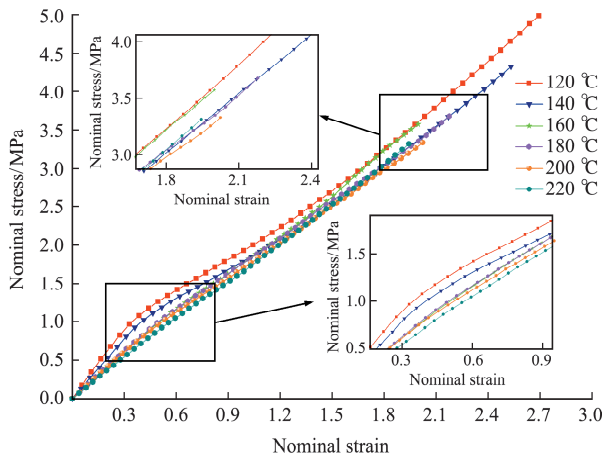


图2 不同温度下的名义应力-名义应变曲线

Fig. 2 Nominal stress-strain curves at different temperatures

4.2 本构模型拟合结果

针对第3节得到的不同温度下碳纳米管增强橡胶的试验数据,借助于商业有限元软ABAQUS,对Mooney-Rivlin模型、Neo-Hookean模型、Ogden模型、Arruda-Boyce模型及Yeoh模型分别进行评估,结果如图3所示。由表1可知,Yeoh模型的系数值 R^2 最大,因此,Yeoh模型拟合结果更接近于试验结果。

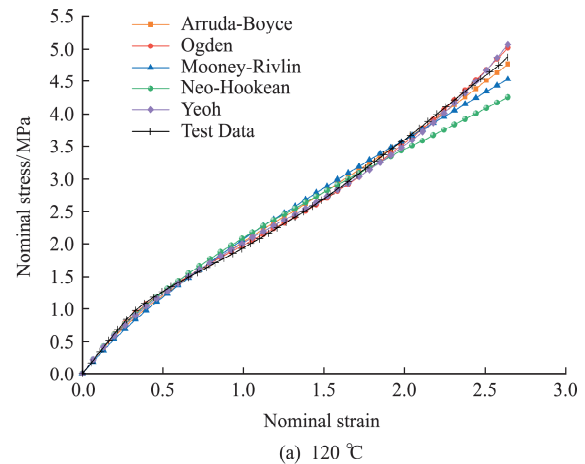
从图3可以看出,在名义应变小于0.7时,五种模型的拟合效果都较好,但在应变超过0.7后,Neo-Hookean模型逐渐偏离试验曲线,这是因为Neo-Hookean只有一个与材料初始剪切模量有关的材料参数。Mooney-Rivlin模型和Ogden模型显示不稳定,即结果不收敛。Arruda-Boyce模型在图3所示三种温度下围绕试验曲线均出现波动。Yeoh模型与试验结果吻合较好。综上所述,本文将

对Yeoh模型分析改进,继而建立含温度的修正Yeoh模型。用Yeoh模型拟合试验数据得到式(6)的 C_{10} , C_{20} 和 C_{30} 数值列入表2。

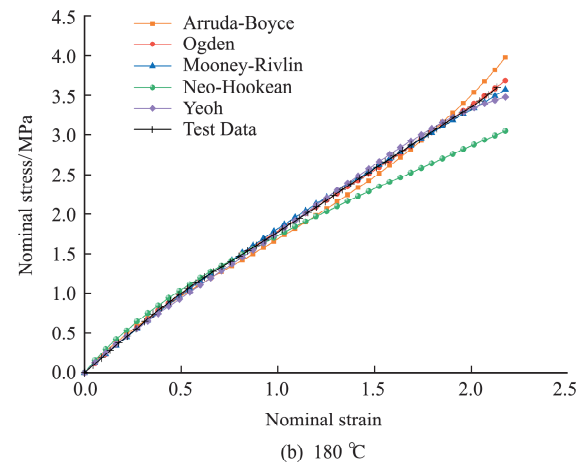
表1 模型拟合决定系数

Tab. 1 Determination coefficient of model fitting

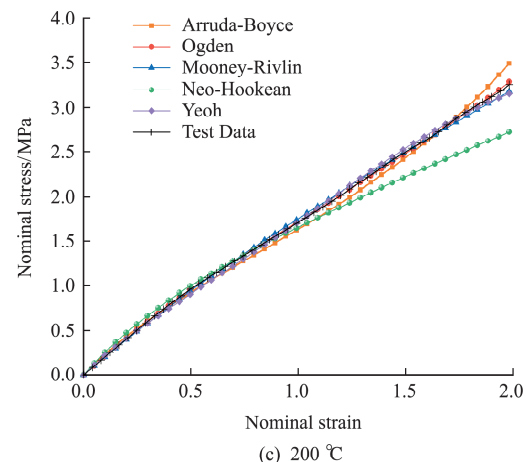
Model	R^2	Model	R^2
Neo-Hookean	0.98786	Arruda-Boyce	0.99710
Ogden	0.99135	Yeoh	0.99875
Mooney-Rivlin	0.99418		



(a) 120 °C



(b) 180 °C



(c) 200 °C

图3 三种温度下的五种超弹性模型评估结果

Fig. 3 Evaluation results of five hyperelastic models at three temperatures

表 2 五种温度下 Yeoh 模型参数
Tab. 2 Yeoh model parameters at the five
temperatures

Temperature/°C	C_{10}	C_{20}	C_{30}
120	0.58837	-0.00525	6.77809E-4
140	0.51867	6.54688E-4	3.59087E-4
180	0.41621	0.02677	-0.00148
200	0.40201	0.02734	-0.00163
220	0.3538	0.03943	-0.0025

4.3 本构模型修正

为了得到参数 C_{10} , C_{20} 和 C_{30} 与温度的关系, 利用 Origin 已有的函数模型对表 2 所示三个参数的曲线分别进行拟合, 如图 4 所示。其中, cubic 模

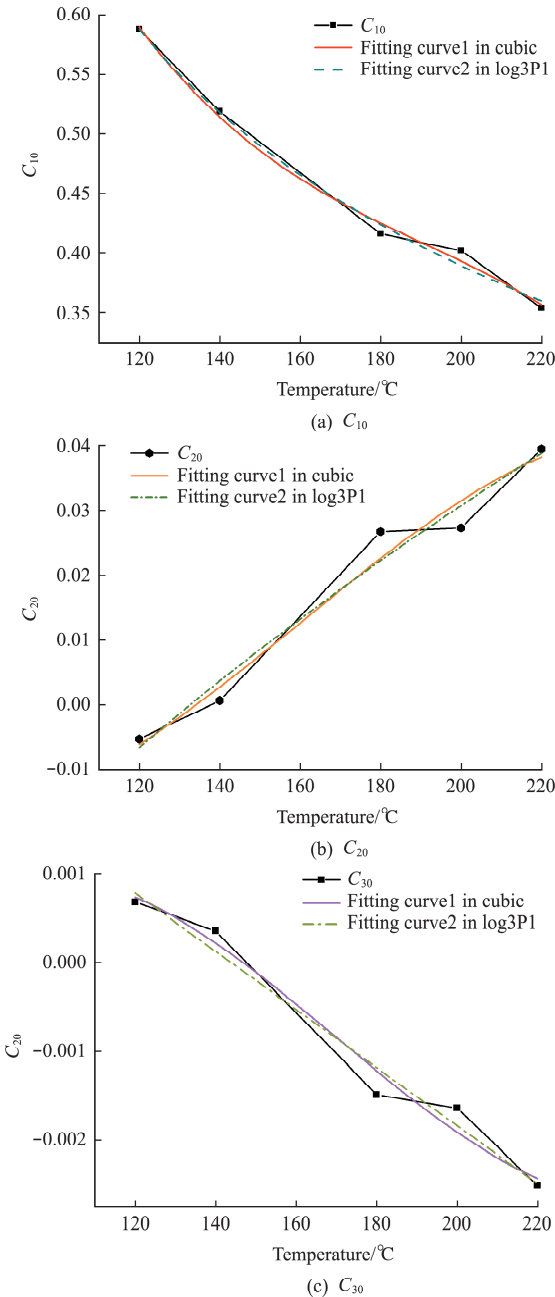


图 4 Yeoh 模型参数的拟合结果
Fig. 4 Fitting results for the Yeoh model parameters

型和式(10)所示方程拟合的效果相近, 但 cubic 模型拟合产生 12 个参数且拟合偏差较大, 考虑到工程应用, 应尽量选择参数较少的模型, 因此三个参数与温度的关系如式(10)所示, 其中引入的材料参数 $a_1, a_2, a_3, b_1, b_2, b_3, c_1, c_2$ 数值列入表 3。

$$\begin{cases} C_{10}(T) = a_1 - b_1 \ln(T + c_1) \\ C_{20}(T) = a_2 - b_2 \ln(T + c_2) \\ C_{30}(T) = \ln(a_3 + b_3 T) \end{cases} \quad (10)$$

表 3 本构模型参数值
Tab. 3 Constitutive model parameter values

参数	i		
	1	2	3
a_i	0.9127	-0.88515	1.00468
b_i	0.1453	-0.14832	-3.2536e-5
c_i	-71.15644	159.56167	

将式(10)代入式(6)即可得到如式(11)所示含温度修正的 Yeoh 模型, 该模型可直接应用于有限元软件中, 针对复杂应力状态下的该类材料进行力学分析。经过相关推导和泰勒级数化简, 可得到单轴拉伸下含温度的显性本构方程

$$W = C_{10}(T)(I_1 - 3) + C_{20}(T)(I_1 - 3)^2 + C_{30}(T)(I_1 - 3)^3 \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \sigma = & C_{10}(T)(6\epsilon^5 - 5\epsilon^4 + 4\epsilon^3 - 3\epsilon^2 + 3\epsilon) + \\ & 12C_{20}(T)(8\epsilon^5 - 5\epsilon^4 + 3\epsilon^3 - 0.5\epsilon) + \\ & 54C_{30}(T)(3\epsilon^5 - 24\epsilon^4 - \epsilon - 1) \end{aligned} \quad (12)$$

结合式(12)及表 3 参数数值, 可对 160 °C 下改性氟橡胶的单轴拉伸应力应变行为进行预测, 结果如图 5 所示。通过与试验结果对比可知, 在应变较小情况下, 预测曲线与试验结果有一定误差, 而在应变大于 0.9 后, 预测曲线与试验结果吻合很好, 即在大应变范围内能够较好地预测试验结果。因此, 该修正 Yeoh 模型能够较好地描述高温下碳纳米管增强氟橡胶的大变形行为。

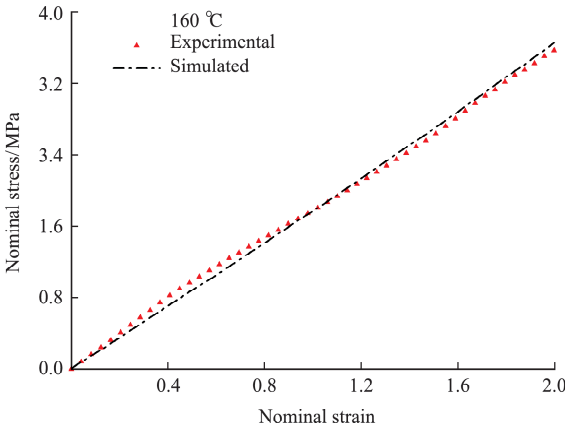


图 5 160 °C 下应力应变关系预测结果和试验结果对比
Fig. 5 Comparison of prediction result and test result of stress-strain relationship at 160 °C

5 结 论

(1) 碳纳米管增强氟橡胶应力应变关系的非线性随着温度的升高逐渐变弱。120 ℃~180 ℃范围内试件应力应变曲线随温度升高先逐渐下降,温度超过180 ℃后又逐渐上升,体现了填充橡胶随温度先软化再变硬的特性。试件拉伸强度随着温度升高逐渐减小。

(2) 通过 ABAQUS 软件评估结果可知,第4.2节中的五种本构模型在应变较小时的拟合能力都很好,但 Ogden 模型和 Mooney-Rivlin 模型在拟合整段拉伸试验数据时不收敛,Arruda-Boyce 模型在大应变拟合曲线时出现抖动,Neo-Hookean 模型在大应变时逐渐远离试验曲线,而 Yeoh 模型能较好地反映曲线趋势。

(3) 基于 Yeoh 模型建立了能够反映碳纳米管增强氟橡胶任意应力状态下与温度相关的修正 Yeoh 模型。最后,通过单轴拉伸预测结果和试验数据的对比,证明该模型能够较好地描述高温条件下碳纳米管增强氟橡胶的大变形行为。

参考文献(References):

- [1] Ke Y C, Yao X F, Yang H, et al. Gas leakage prediction of contact interface in fabric rubber seal based on a rectangle channel model [J]. *Tribology Transactions*, 2017, **60**(1): 146-153.
- [2] Hetsikava M A. Friction features of a rubber surface modified by a carbon coating [J]. *Journal of Friction and Wear*, 2019, **40**(2): 188-193.
- [3] Han R J, Wang Z L, Zhang Y H, et al. Thermal stability of CeO₂/graphene/phenyl silicone rubber composites [J]. *Polymer Testing*, 2019, **75**(3): 277-283.
- [4] Kharlamova M V, Kramberger C. Applications of filled single-walled carbon nanotubes: Progress, challenges, and perspectives [J]. *Nanomaterials*, 2021, **11**(11): 2863.
- [5] Lev Y, Faye A, Volokh K Y. Experimental study of the effect of temperature on strength and extensibility of rubberlike materials [J]. *Experimental Mechanics*, 2018, **58**(5): 847-858.
- [6] Ilseng A, Skallerud B H, Clausen A H. Tension behaviour of HNBR and FKM elastomers for a wide range of temperatures [J]. *Polymer Testing*, 2016, **49**(1): 128-136.
- [7] 祝效华,王鹏飞,石昌帅.基于热老化实验的螺杆马达定子橡胶本构模型研究 [J]. *计算力学学报*, 2017, **34**(4): 459-465. (ZHU Xiao-hua, WANG Peng-fei, SHI Chang-shuai. Study on the constitutive model of the screw motor's stator rubber based on thermal aging experiment [J]. *Chinese Journal of Computational Mechanics*, 2017, **34**(4): 459-465. (in Chinese))
- [8] Chen W T, Zhao Y P. Thermo-mechanically coupled constitutive equations for soft elastomers with arbitrary initial states [J]. *International Journal of Engineering Science*, 2022, **178**(9): 103730.
- [9] Huang Y, Li Y X, Zhao H, et al. Research on constitutive models of hydrogenated nitrile butadiene rubber for packer at different temperatures [J]. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 2020, **34**(1): 155-164.
- [10] Li C. *Nonlinear Constitutive Theory of Hyperelastic Body* [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2012.
- [11] Mooney M. A theory of large elastic deformation [J]. *Journal of Applied Physics*, 1940, **11**(9): 582-592.
- [12] Rivlin R S. Large elastic deformations of isotropic materials IV: Further developments of the general theory [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 1948, **241**(835): 379-397.
- [13] Yeoh O H. Some forms of the strain energy function for rubber [J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1993, **66**(5): 754-771.
- [14] Ogden R W. *Non-linear Elastic Deformations* [M]. New York: Halsted Press, 1984.
- [15] Arruda E M, Boyce M C. A three-dimensional constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic materials [J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 1993, **41**(2): 389-412.
- [16] 胡小玲,刘秀,李明,等.炭黑填充橡胶超弹性本构模型的选取策略 [J]. *工程力学*, 2014, **31**(5): 34-42, 48. (HU Xiao-ling, LIU Xiu, LI Ming, et al. Selection strategies of hyperelastic constitutive models for carbon black filled rubber [J]. *Engineering Mechanics*, 2014, **31**(5): 34-42, 48. (in Chinese))
- [17] 赵亚薄.近代连续介质力学 [M]. 北京:科学出版社, 2016. (ZHAO Ya-pu. *Modern Continuum Mechanics* [M]. Beijing: Science Press, 2016. (in Chinese))
- [18] 王国权,刘萌,姚艳春,等.不同本构模型对橡胶制品有限元法适应性研究 [J]. *力学与实践*, 2013, **35**(4): 40-47. (WANG Guo-quan, LIU Meng, YAO Yan-chun, et al. Application of different constitutive models in the nonlinear finite element method for rubber parts [J]. *Mechanics in Engineering*, 2013, **35**(4): 40-47. (in Chinese))
- [19] 周建雄,魏志刚,毛欢,等.各向同性超弹性本构模型本构模型数值计算及验证 [J]. *计算力学学报*, 2022, **39**(4): 253-530. (ZHOU Jian-xiong, WEI Zhi-gang, MAO Huan, et al. Numerical calculation for isotropic hyperelasticity of constitutive model and verification [J]. *Chinese Journal of Computational Mechanics*, 2022, **39**(4): 253-530. (in Chinese))

Study of mechanical behavior and constitutive relation of carbon nanotube reinforced fluororubber at high temperature

ZUO Yan-jiang¹, WANG Zhu¹, WANG Jun-pu^{* 1,2}

(1. College of Mechanical & Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China;

2. State Key Laboratory for Strength and Vibration of Mechanical Structures, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Modified fluororubber is widely used in automobile engineering, aerospace engineering, national defense and other fields because of its excellent oil resistance, high temperature resistance and other good physical properties. In this paper, the uniaxial tensile test data of carbon nanotube-reinforced fluororubber at different temperatures (120 °C ~ 220 °C) are analyzed, and the characteristics of the mechanical behavior of modified fluororubber with temperature are obtained. Through constitutive model evaluation and material parameter fitting, a temperature-dependent constitutive equation suitable for modified fluororubber is derived. Finally, the test results of the uniaxial tensile test at a specific temperature are compared with the prediction results of the model, which proves that the improved Yeoh model can describe the mechanical properties of carbon nanotube-reinforced fluororubber during the test temperature range. The conclusions provide the theoretical basis for engineering applications of modified fluororubber at high temperature.

Key words: carbon nanotube reinforced fluororubber; temperature effects; hyperelastic constitutive model; mechanical behavior; uniaxial tensile

(上接第 549 页)

Study on buckling strength characteristics of the super-span space X-brace structure

FU Dian-fu^{*1}, CHEN Jing-jie², ZHANG Meng-zhu¹, ZHANG Wei-wei³

(1. CNOOC Research Institute, Beijing 100027, China;

2. School of Naval Architecture & Ocean Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

3. Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: In order to deeply study the load-bearing mechanism of an X-braced structure and reasonably guide engineering design, based on the existing theoretical models, this paper studies the transformation law of the buckling length coefficient of the X-braced structure with out-of-plane supports under typical load patterns, stiffness characteristics, endpoint constraints, and length factor (intersection position). Applied to an actual deepwater jacket structure, the buckling strength of the super-span space X-braced structure with out-of-plane support is analyzed by using the finite element method, and several conclusions are obtained which would provide effective technical support for engineering design.

Key words: out-of-plane support; X-brace structure; stiffness characteristics; length factor; buckling length coefficient