炭黑填充橡胶复合材料动态力学性能和生热预报

危银涛[1], 杨挺青[1], 马六成[2], 杜星文[2]

(1. 华中理工大学 力学系, 湖北 武汉　430074; 2. 哈尔滨工业大学 复合材料研究室, 黑龙江 哈尔滨　150001)

摘要: 基于应变放大因子的概念, 对炭黑填充橡胶的动态力学性能和在不同外载条件下的生热性能作了分析预报。对非均一橡胶复合部件或混炼不充分导致炭黑分散不均匀胶料的生热性能和动态模量进行了研究, 用两种材料并联而成的复合材料模型说明了炭黑分散度对橡胶性能的影响。结果表明, 随着炭黑分散度的提高, 动态模量和滞后损失都下降, 并且趋于炭黑完全分散时的值。还对复合部件在不同外载条件下的生热情况和动态性能作了比较。

关键词: 炭黑; 填充橡胶; 动态力学性能; 生热; 分散度

中图分类号: TQ330.38+1　　文献标识码: A　　文章编号: 1000-890X(2000)02-0067-06

橡胶的力学性能随炭黑的加入变化非常明显[1~7]。在橡胶中加入炭黑的主要目的是补强, 即提高橡胶的拉伸强度、疲劳寿命、磨耗性能等。同时, 橡胶的弹性和粘性等也受到影响, 其弹性模量、动态模量、滞后损失都随炭黑的加入而提高。

弹性模量的提高可以用应变放大因子的概念来解释[2~7]。由于炭黑的模量相对于纯胶的模量来说高几个数量级, 因此可以认为炭黑是刚性的。在受外载时, 填充橡胶中的基体部分(胶料部分)经受比外加应变更大的变形以与外载平衡, 即应变放大。应变放大因子 X 可用下式表示:

$$X = 1 + 2.5V + 14.1V^2 \qquad (1)$$

式中, V 为炭黑的体积分数。

因为基体应变大于填充橡胶的应变, 所以填充橡胶的模量 E_f 要大于基体模量 E_u, 其扩大的倍数等于应变放大倍数, 即:

$$E_f = XE_u \qquad (2)$$

上式仅适用于低结构球形炭黑, 如 N990。对于高结构炭黑, 式(1)中的 V 需要考虑包容胶效应, 此时 V 可以用 ϕ 代替, ϕ 的值为

$$\phi = 0.5V\left(1 + \frac{1 + 0.02139V_{DBP}}{1.46}\right) \qquad (3)$$

式中, V_{DBP} 为炭黑的 DBP 吸油值, 是炭黑结构度的量度, 此式为 Medalia 首先引入。

像轮胎这样的橡胶复合材料制品主要是在动态条件下工作[8], 因此橡胶材料动态特性和生热特性对其产品性能影响很大。研究炭黑的形态、结构以及用量与填充橡胶动态性能和生热之间的关系一直是橡胶工业的热点。基于应变放大因子的概念同样可以对填充橡胶的动态性能和生热进行预测。本文首先介绍这方面的工作。在此基础上, 对非均一橡胶复合部件(或混炼不充分导致炭黑分散不均匀材料)的生热和动态模量进行了研究。复合部件由两种材料并联而成, 用此简单模型可以很好地说明炭黑分散度对橡胶性能的影响效果: 分散度越高, 储存模量和损耗模量越低, 同时材料的滞后损失也降低。该模型同时也表明复合部件在不同的外载条件下的生热效果和动态性能的迥异, 因此在设计此类结构的产品时要引起重视, 应注意区分产品的使用环境。

1　粘弹性材料在循环载荷下的能耗

粘弹性材料在谐应变作用下的应力-应变关系可以用复模量(动态模量)来表示:

$$\sigma = E^* |\varepsilon| \sin\omega t \qquad (4)$$

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(19632030)

作者简介: 危银涛(1971-), 男, 湖北京山人, 华中理工大学博士后研究人员, 从事轮胎力学与数值分析方面的研究。

式中，E^* 为复模量：

$$E^* = E' + iE'' \tag{5}$$

应力又可以写为

$$\sigma = |E^*||\varepsilon|\sin(\omega t + \delta) \tag{6}$$

式中，δ 为应力和应变之间的相位角，

$$\tan\delta = \frac{E''}{E'}$$

$$E' = |E^*|\cos\delta$$

$$E'' = |E^*|\sin\delta$$

则在一周内单位体积材料耗散的能量为：

$$W_L = \int_0^T \sigma d\varepsilon = \pi|\sigma||\varepsilon|\tan\delta = \pi\frac{|\sigma|^2}{E'}\tan\delta = \pi|\varepsilon|^2 E'' \tag{7}$$

这部分耗散的能量一方面转换为热量，导致材料的温度升高，另一方面也是轮胎滚动阻力的原因。因此要想降低轮胎的滚动阻力和温升，就必须降低轮胎中材料的应力应变水平，同时还要根据轮胎中各部位材料受载的情况，选择设计适当的材料：总的原则是尽量减小其滞后损失，对于受常应变载荷部分的材料，应尽量减小其储存模量；对于常应力部分，尽量增大其储存模量，这些要求决定了橡胶中的炭黑类型、结构和用量。

这就要求从结构和材料两方面着手。轮胎结构的有限元分析方法在文献[8]中已有详细的研究，本课题试图探讨材料方面的问题。

上面的能耗公式是在谐应变情况下推导的，对于非谐应变情况(轮胎中的真实情况)，也可以将非谐应变用傅立叶变换的方法转换成谐应变，然后再分析[8]。

2 炭黑对均匀填充橡胶生热的影响

2.1 位移控制

在位移控制情况下，比较填充橡胶和未填充橡胶在受同样谐应变情况下的生热和动态力学性能，此时如果应变放大因子理论正确的话，则填充橡胶和未填充橡胶中单位体积的能耗(生热)之比为：

$$\frac{W_{Lf}}{W_{Lu}} = X^2(1 - V) \tag{8}$$

Meinecke[2~4]认为式(8)中的因子$(1 - V)$是不必要的，即

$$\frac{W_{Lf}}{W_{Lu}} = X^2 \tag{9}$$

可以看出填充橡胶中的能耗要大大高于未填充橡胶的能耗。由动态力学性能之间的关系还可以得到：

$$E_f' = XE_u' \tag{10}$$

$$(\tan\delta)_f = X(\tan\delta)_u \tag{11}$$

$$E_f'' = X^2 E_u'' \tag{12}$$

应注意，上面的关系仅适用于小变形范围。

2.2 载荷控制

在载荷控制情况下，比较填充橡胶和未填充橡胶在受同样谐应力情况下的生热和动态力学性能。此时式(10)~(12)仍然成立，因为无论外载荷如何，材料性能总是不变的。但生热比却有很大的变化，由式(7)，(10)和(11)可得到

$$\frac{W_{Lf}}{W_{Lu}} = 1 \tag{13}$$

可以看出，在载荷控制情况下，填充橡胶中的能耗等于未填充橡胶的能耗。

3 炭黑对复合橡胶部件(炭黑分散不均匀的橡胶)生热的影响

此节利用上述结论，分析由两种不同材料并联组成的部件，用该种结构可以得到所需要的力学响应。填充橡胶，作为一种近似，也有可能出现这样的微观结构，即高浓度炭黑(高模量)区域和低浓度炭黑(低模量)区域互相交替，在混炼不充分、炭黑分散不好的情况下可用这种结构模型来表征。

所讨论的结构示于图 1，其宽度为 1，填充区域的宽度为 α(用下标 f 表示)，非填充区域的宽度为$(1-\alpha)$(用下标 u 表示)。炭黑总的体积分数为常数，也就是说当 α 增加时，填充区域的炭黑浓度减小，总的炭黑体积分数 ϕ(包括包容胶)和填充区域内炭黑的体积分数 ϕ_f 之间的关系为：

$$\phi_f = \frac{\phi}{\alpha} \tag{14}$$

可以近似认为 α 是炭黑分散度的量度，完

全分散时 $\alpha=1$, 此时 $\phi_f=\phi$。下面讨论并联结构的动态力学性能和生热与 α 的联系, 并由此说明分散度对硫化胶性能的影响。

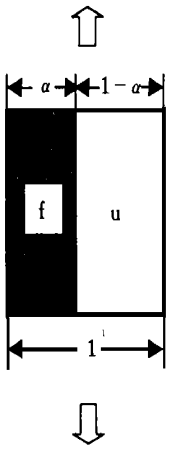

图 **1**　填充和非填充区域并联结构

3.1　位移控制

由式(10)~(12)很容易得到并联结构的如下性能:

$$E' = (1-\alpha+\alpha X_f)E_u' \tag{15}$$

$$E'' = (1-\alpha+\alpha X_f^2)E_u'' \tag{16}$$

$$\tan\delta = \frac{1-\alpha+\alpha X_f^2}{1-\alpha+\alpha X_f}(\tan\delta)_u \tag{17}$$

式中 X_f 为填充区域的应变放大倍数, 其值为

$$X_f = 1+2.5\phi_f+14.1\phi_f^2 \tag{18}$$

其生热情况由式(7)也很容易得到。现在我们感兴趣的是并联结构的生热和动态力学性能与炭黑完全分散时(即 $\alpha=1$, 用下标 m 表示)的比较, 因为是位移控制, 并联结构的炭黑完全分散结构受同样的应变, 由式(10)~(12), (15)~(17)得到下列关系式:

$$\frac{E'}{E_m'} = \frac{1-\alpha+\alpha X_f}{X_m} \tag{19}$$

$$\frac{\tan\delta}{(\tan\delta)_m} = \frac{1-\alpha+\alpha X_f^2}{(1-\alpha+\alpha X_f)X_m} \tag{20}$$

$$\frac{W_L}{W_{Lm}} = \frac{1-\alpha+\alpha X_f^2}{X_m^2} \tag{21}$$

$$\frac{W_{Lf}}{W_{Lu}} = X_f^2 \tag{22}$$

E'/E_m', $\tan\delta/(\tan\delta)_m$, W_L/W_{Lm}和 W_{Lf}/W_{Lu}随 α 和炭黑填充量的变化关系由图 2~9 表示, 其中包含两种炭黑: 一种是低结构大粒径的 N990, 其 DBP 吸油值为 42, 另外一种是高结构、小粒径的 N110, 其 DBP 吸油值为 113。在以下所有的图中, 炭黑的填充量都是用每 100 份橡胶的炭黑份数来表示的(记为 m_{phr}), 在计算中需要将其转化为体积分数, 下面给出计算公式:

$$V = \frac{\rho_T-\rho_G}{\rho_C-\rho_G}$$

式中, ρ_T, ρ_G 和 ρ_C 分别是炭黑填充胶、纯胶和炭黑的密度。本文中 ρ_G 和 ρ_C 分别取为:

$$\rho_G = 0.94\ \mathrm{Mg\cdot m^{-3}}$$

$$\rho_C = 2.00\ \mathrm{Mg\cdot m^{-3}}$$

炭黑填充胶的密度为:

$$\rho_T = \frac{100+m_{phr}}{\frac{m_{phr}}{\rho_C}+\frac{100}{\rho_G}}$$

图 2 和 3 为炭黑 N990 和 N110 的模量比, 图 4 和 5 为其滞后损失比, 图 6 和 7 为能量耗散比。可以看出在位移控制情况下, 随着 α 的增大(分散度增大)和炭黑填充量的减小, 复合件的模量、滞后损失和能耗都减小并趋于炭黑完全分散时的值, 这与一般的文献[1,2,7]和工程经验是相吻合的, 这说明本文的模型可以很好地解释炭黑的分散度对硫化胶性能的影响。

图 8 和 9 为填充区域和未填充区域能耗的比较, 从中可以看出, 填充区域的能耗要大大高于未填充区域的能耗, 这将导致局部能耗集中, 从而产生局部过热现象, 导致材料和结构的过

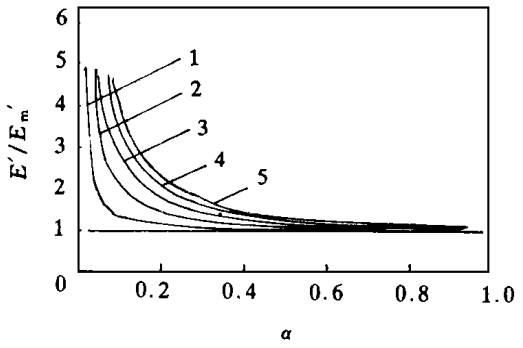

图 **2**　填充炭黑 **N990** 时复合件与炭黑完全分散的模量比 E'/E_m' 与炭黑分散度 α 的关系

位移控制

炭黑填充量: 1—10 份; 2—20 份; 3—30 份; 4—40 份; 5—50 份

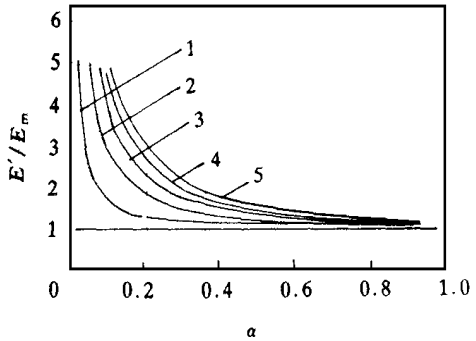

图 3 填充炭黑 N110 时复合件与炭黑完全分散的模量比 E'/E_m' 与炭黑分散度 α 的关系

注同图 2

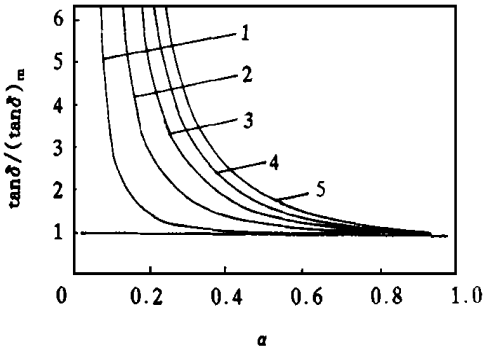

图 4 填充炭黑 N990 时复合件与炭黑完全分散的滞后损失比 $\tan\delta/(\tan\delta)_m$ 与炭黑分散度 α 的关系

注同图 2

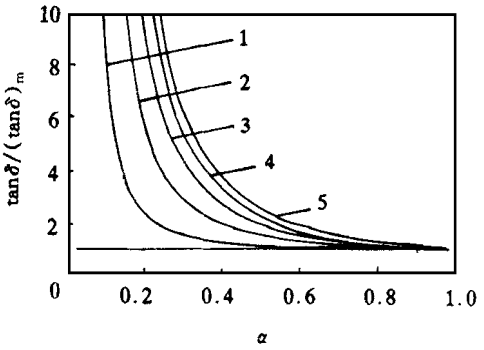

图 5 填充炭黑 N110 时复合件与炭黑完全分散的滞后损失比 $\tan\delta/(\tan\delta)_m$ 与炭黑分散度 α 的关系

注同图 2

早破坏。因此,保持硫化胶中炭黑分散度的均匀是非常重要的。

3.2 载荷控制

此时式(15)~(20)仍然成立,因为外载不影响其模量,但在载荷控制时并联结构和炭黑完全分散结构受同样的应力,此时它们之间的能耗比有所变化:

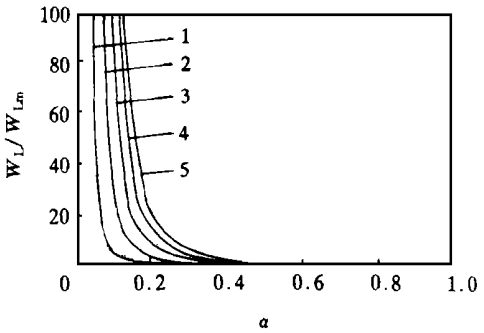

图 6 填充炭黑 N990 时复合件与炭黑完全分散的能量耗散比 W_L/W_{Lm} 与炭黑分散度 α 的关系

注同图 2

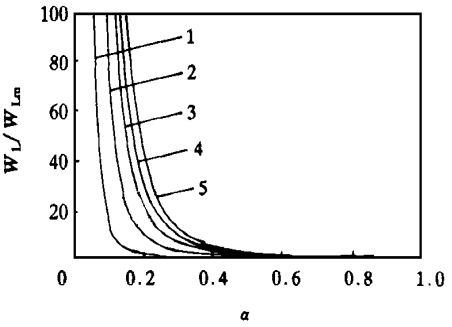

图 7 填充炭黑 N110 时复合件与炭黑完全分散的能量耗散比 W_L/W_{Lm} 与炭黑分散度 α 的关系

注同图 2

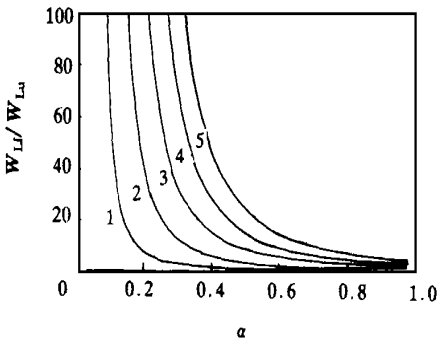

图 8 填充炭黑 N990 时填充区域与未填充区域炭黑的能量耗散比 W_{Lf}/W_{Lu} 与炭黑分散度 α 的关系

注同图 2

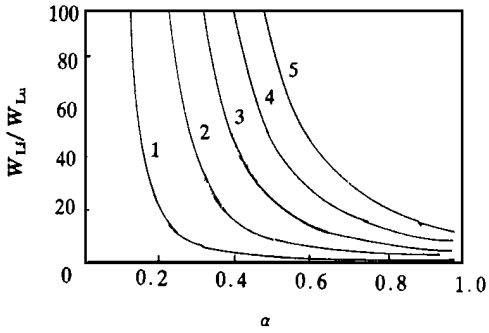

图 **9**　填充炭黑 **N110** 时填充区域与未填充区域炭黑的能量耗散比 W_{Lf}/W_{Lu} 与炭黑分散度 α 的关系

注同图 2

$$\frac{W_L}{W_{Lm}}=\frac{1-\alpha+\alpha X_f^2}{(1-\alpha+\alpha X_f)^2} \tag{23}$$

$$\frac{W_{Lf}}{W_{Lm}}=\frac{X_f^2}{(1-\alpha+\alpha X_f)^2} \tag{24}$$

W_L/W_{Lm}和 W_{Lf}/W_{Lm}随 α 的变化关系由图 10 ~ 13 表示(包含两种炭黑: N990 和 N110)。图 10 和 11 是载荷控制时复合件能耗和炭黑完全分散时的能耗之比, 可以看出此时复合件的能耗仍然高于炭黑完全分散时的能耗, 但已远远小于位移控制时的比值(见图 6 和 7)。图 12 和 13 是载荷控制时填充区域能耗和炭黑完全分散时的能耗之比, 可以看出此时填充区域的能耗仍然高于炭黑完全分散时的能耗, 但亦远远小于位移控制时的比值(图8和9)。这说明同一材料和结构的生热性能在不同的载荷环境下有很大差别, 在设计与分析时应引起注意。

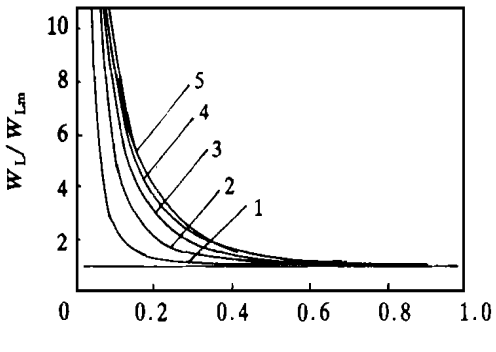

图 **10**　填充炭黑 **N990** 时复合件与炭黑完全分散的能量耗散比 W_L/W_{Lm} 与炭黑分散度 α 的关系

载荷控制

炭黑用量: 1—10 份; 2—20 份; 3—30 份; 4—40 份; 5—50 份

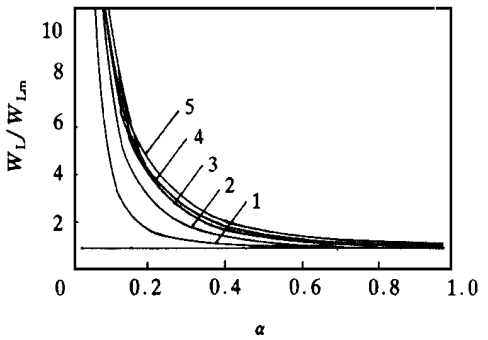

图 **11**　填充炭黑 **N110** 时复合件与炭黑完全分散的能量耗散比 W_L/W_{Lm} 与炭黑分散度 α 的关系

注同图 10

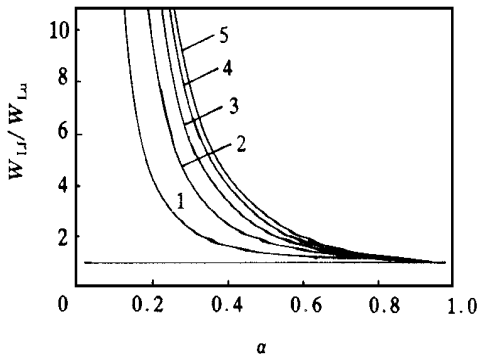

图 **12**　填充炭黑 **N990** 时填充区域与未填充区域的能量耗散比 W_{Lf}/W_{Lu} 与炭黑分散度 α 的关系

注同图 10

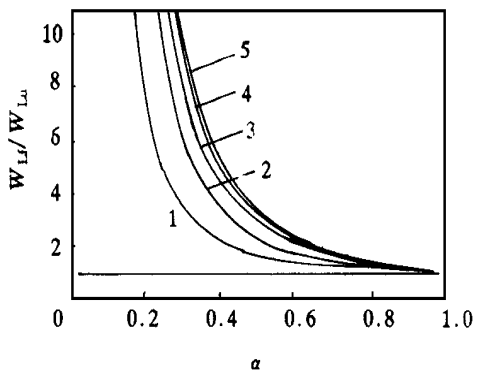

图 **13**　填充炭黑 **N110** 时填充区域与未填充区域的能量耗散比 W_{Lf}/W_{Lu} 与炭黑分散度 α 的关系

注同图 10

图 14 和 15 是 α=0 时，各量随炭黑填充量、外载条件的变化关系，从中可以更清楚地看出在位移控制和载荷控制情况下各量之间的比较关系。

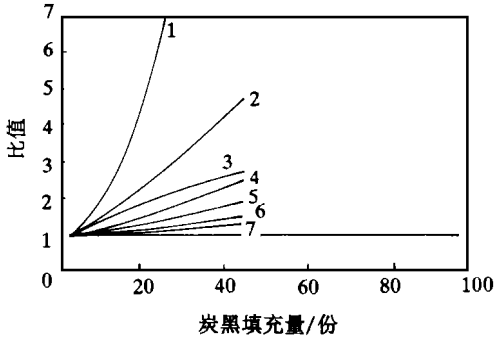

图 **14** 填充炭黑 **N990** 时能量损失、损耗因子和弹性模量比与炭黑填充量的关系

α=0.5

1— W_f/W_u（位移/载荷控制）；2— W_f/W_m（位移控制）；3— W_f/W_m（载荷控制）；4— W/W_m（位移控制）；5— $\tan\delta/(\tan\delta)_m$（位移载荷控制）；6— W/W_m（载荷控制）；7— E'/E_m'（位移/载荷控制）

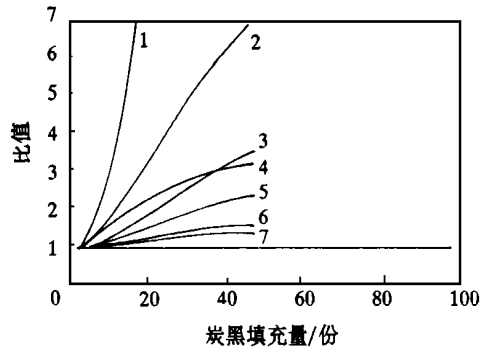

图 **15** 填充炭黑 **N110** 时能量损失、损耗因子和弹性模量比与炭黑填充量的关系

注同图 14

这些分析对设计由不同炭黑填充量胶料和混炼不充分而导致炭黑分散不均匀材料构成的结构非常重要，同时也很好地解释了炭黑分散度对硫化胶性能的影响。

4 结语

本文的分析表明，基于应变放大因子的概念，可以对炭黑填充橡胶的动态力学性能和在不同外载条件下的生热性能进行预报。在此基础上，对非均一橡胶部件（或混炼不充分导致炭黑分散不均匀材料）的生热和动态模量进行了研究。复合部件由两种材料并联而成，用此简单模型可以很好地说明炭黑分散度对橡胶性能的影响效果，即随着炭黑分散度的提高，动态模量和滞后损失都下降，并且趋于炭黑完全分散时的值。炭黑分散的不均匀将使材料和结构在受外载时有局部过热现象，从而使结构和材料过早破坏，因此充分的混炼使炭黑分散度完好是非常重要的。同时也表明在设计结构和材料时，应考虑部件在不同的外载条件下的生热效果和动态性能差异。

参考文献：

[1] 朱玉俊. 弹性体的填充补强及共混[M]. 北京：北京科学技术出版社，1992. 7.

[2] Meinecke E. Effect of carbon-black loading and crosslink density on the heat build-up in elastomers[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1991, 64(2): 269-284.

[3] Meinecke E, Maksin S. Effect of carbon-black on the mechanical properties of elastomers[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1988, 61(3): 534-547.

[4] Meinecke E, Tafaf M I. Influence of large deformation on dynamic properties of polymers-Ⅱ. Influence of carbon black loading[J]. Colloid & Polymer Science, 1980, 258: 556-563.

[5] Medalia A I. Heat generation in elastomer compounds: causes and effects[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1991, 64(3): 481-492.

[6] Govindjee S. An evaluation of strain amplification concepts via Monte Carlo simulations of an ideal composite[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1997, 70(1): 25-37.

[7] Coran A Y, Donnet J B. The dispersion of carbon black in rubber part Ⅲ. The effect of dispersion quality on the dynamic mechanical properties of filled natural rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1992, 65(5): 1 016-1 041.

[8] 危银涛. 轮胎热-力学分析及耐久性评价[D]：[学位论文]. 哈尔滨：哈尔滨工业大学，1997.

收稿日期：1999-08-23

Prediction of dynamic mechanical properties and heat build-up for black-filled rubber

WEI Yin-tao[1], *YANG Ting-qing*[1], *MA Liu-cheng*[2], *DU Xing-wen*[2]

(1. Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074; 2. Haerbin University of Technology, Haerbin 150001)

Abstract: The dynamic mechanical properties and heat build-up of black-filled rubber are predicted at different load conditions based on the concept of strain amplification. The heat build-up and dynamic modulus of the ununiform black/rubber composite or the ununiformly dispersed black-filled compound due to under-mixing are investigated. A composite model of two materials in parallel is made to describe the effect of the black dispersity on the compound properties. The results show that the dynamic modulus and hysteresis of the compound decrease as the black dispersity increases untill the black is dispersed totally.

Keywords: carbon black; black-filled rubber; dynamic mechanical properties; heat build-up; dispersity