

橡胶材料的混合高弹性本构模型研究

于海富, 李凡珠, 杨海波*, 张立群

(北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029)

摘要: 基于分子统计理论提出了一种适用于橡胶材料的混合高弹本构模型。采用修正Gaussian模型和修正8-链网络模型的非线性组合分别描述Gaussian变形和非Gaussian变形部分; 对于微观层面上的分子链密度和宏观层面上的拉伸比, 均将其分解为Gaussian变形和非Gaussian变形部分。不同拉伸模式下的应力-应变试验数据与Treloar数据的拟合对比证明了混合本构模型的适用性, 经与Gaussian模型、3-链网络模型和8-链网络模型对比, 其精确性有明显提高。

关键词: 橡胶材料; 非线性; 高弹性; 分子统计理论; 本构模型

中图分类号: TQ330.1⁺2; O241.82 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2018)-0000-05

橡胶材料因其良好的高弹性广泛应用于社会生产, 同时利用计算机模拟手段表征橡胶制品的力学性能已得到越来越多人的认可^[1]。因此橡胶材料高弹性本构方程的研究具有重大意义。对橡胶材料高弹性的理论研究通常可分为唯象理论和统计理论两部分^[2]。唯象理论是基于应变不变量或拉伸比得到应变能函数。基于应变不变量的典型模型包括Mooney-Rivlin模型^[3]、Yeoh模型^[4]和Gent-Thomas模型^[5]等, 基于拉伸比的典型模型包括Valanis-Landel模型^[6]和Ogden模型^[7]等。基于唯象理论的本构模型已有很多研究^[8-10]。统计理论则由橡胶材料的微观结构出发, 由分子链网络构象熵的变化得到自由能的关系, 进而与宏观层面的拉伸比建立联系, 得到最终的本构模型。依据橡胶分子链末端距的径向分布函数是否符合Gaussian函数, 可将统计模型分为Gaussian链网络模型和非Gaussian链网络模型^[11]。典型的非Gaussian链网络模型有3-链网络模型^[12]、4-链网络模型^[13]和8-链网络模型^[14]等。相比于3-链网络模型和4-链网络模型只能描述单一变形模式下的力学行为, 8-链网络模型能较好地描述不同变形模式下的力学行为。虽然非Gaussian链网络模型能够预测大变形情况, 但是在小变形下的预测能力较差。因此, 近年来出现了混合本构模型。

P. D. Wu等^[15]提出了以3-链网络模型和8-链网络模型的线性组合来替代全网络模型, A. Elias-Zuniga等^[16]进一步修正了该模型, 但上述混合模型的基础是两个非Gaussian统计模型。

本工作采用修正Gaussian链网络模型与修正8-链网络模型的非线性组合, 建立了一种新的混合本构模型。

1 本构理论

1.1 混合本构模型

对于橡胶材料而言, 其高弹性可认为是熵弹性, 即由于构象熵的变化所导致^[17]。对于Gaussian链网络模型而言^[2, 11], 其单位体积构象熵(ΔS_G)的表达式如下:

$$\Delta S_G = -\frac{1}{2}nk(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad (1)$$

式中, n 为分子链网络的分子链密度, k 为Boltzmann常数, λ_i ($i=1, 2, 3$)为拉伸比。

对于8-链网络模型而言^[2, 14, 16], 其单位体积构象熵(ΔS_N)的表达式如下:

$$\Delta S_N = k[c - N_8(\lambda_r \beta + \ln \frac{\beta}{\sin \beta})] \quad (2)$$

$$\lambda_r = \sqrt{\frac{\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2}{3N_8}}$$

式中, c 为常数, N_8 为链段数, λ_r 为相对链伸长, β 为Langevin函数 $L(\beta)$ 的逆函数, 即: $\lambda_r = L(\beta) = \coth \beta - \beta^{-1}$ 。

橡胶材料的变形从统计理论而言主要反映在

作者简介: 于海富(1992—), 男, 内蒙古赤峰人, 北京化工大学硕士研究生, 主要从事橡胶本构方程方面的研究。

*通信联系人

微观层面和宏观层面两方面。微观层面主要取决于构象熵,本工作主要考察单位体积分子链的数目即 n 的影响。而反映在宏观层面上,则主要考察 λ 的影响。

由于将变形分解为Gaussian变形部分和非Gaussian变形部分,因此微观层面上的 n 也分为两部分。定义函数 ϕ 表示 n 中非Gaussian部分所占比例,函数关系如下:

$$\phi = bI_m \quad (3)$$

式中, b 为常数, I_m 为非Gaussian变形部分所主导的范围。

I_m 与最大应变变量($\epsilon_{\max}$)的关系如下:

$$I_m = (1 + d\epsilon_{\max 1})^2 + (1 + d\epsilon_{\max 2})^2 + (1 + d\epsilon_{\max 3})^2 \quad (4)$$

式中, d 为常数,且 $d > 0$ 。

对于宏观层面上的 λ 同样分解为Gaussian变形和非Gaussian变形两部分,定义函数 ρ 表示非Gaussian变形部分所占比例。考虑到橡胶材料处于小变形或大变形条件下时,分子链的变形状态分别趋近于Gaussian变形和非Gaussian变形。因此函数 ρ 采用如下形式:

$$\rho = 1 - [\exp(-\frac{I_1}{I_m})]^\alpha \quad (5)$$

式中, α 为常数, $I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2$ 。

由式(1)及(3)~(5)可得到混合模型中单位体积Gaussian变形部分的构象熵:

$$\Delta S_G = -\frac{1}{2}n(1 - bI_m)k[(1 - \rho)^2(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2) - 3] \quad (6)$$

由式(2)~(5)得到单位体积非Gaussian变形部分的构象熵:

$$\Delta S_N = nbI_mk[c - N_8(\lambda'_r\beta' + \ln \frac{\beta'}{\sin \beta'})] \quad (7)$$

$$\text{其中 } \lambda'_r = \rho \sqrt{\frac{\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2}{3N_8}} \quad \beta' = L^{-1}\lambda'_r$$

由以下构象熵(ΔS)与自由能(W)的关系式(T 为温度)^[18]:

$$W = -T\Delta S \quad (8)$$

可分别得到Gaussian变形和非Gaussian变形部分的自由能函数:

$$W_G = \frac{1}{2}(1 - bI_m)\mu[(1 - \rho)^2(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2) - 3] \quad (9)$$

$$W_N = bI_m\mu N_8(\lambda'_r\beta' + \ln \frac{\beta'}{\sin \beta'}) - w_0 \quad (10)$$

式中, w_0 为常数, $\mu = nkT$ 。

对于Langevin函数的逆函数而言,不能找到它的闭型,故采用其近似式^[19],函数形式如下:

$$L^{-1}(\lambda'_r) \approx \frac{\lambda'_r(3 - \lambda'^2_r)}{1 - \lambda'^2_r} \quad (11)$$

因此,混合模型的自由能函数为:

$$W = W_G + W_N \quad (12)$$

1.2 加载条件

橡胶材料通常被认为是不可压缩材料,主拉伸方向上Cauchy应力(σ_i)与自由能的关系如下^[20]:

$$\sigma_i = \lambda'_r \frac{\partial W}{\partial \lambda'_i} - pI \quad (13)$$

式中, p 为静水压力, I 为应变不变量, $i = 1, 2, 3$ 。

在橡胶材料的力学性能测试中,常用到的加载模式主要有单轴拉伸(UT)、平面拉伸(PT)和等双轴拉伸(ET)^[21]。因此,通过式(12)和(13)针对不同加载条件可得到相应的Cauchy应力如下:

$$\sigma_{UT} = (1 - bI_m)(1 - \rho)^2(\lambda^2 - \lambda^{-1})(1 - 2I_1\alpha/I_m) + bI_m\mu\beta'(\lambda^2 - \lambda^{-1})[\frac{\rho}{3\lambda'_r} + \frac{2N_8\lambda'_r\alpha(1 - \rho)}{I_m}] \quad (14)$$

$$\sigma_{PT} = (1 - bI_m)(1 - \rho)^2(\lambda^2 - \lambda^{-2})(1 - 2I_1\alpha/I_m) + bI_m\mu\beta'(\lambda^2 - \lambda^{-2})[\frac{\rho}{3\lambda'_r} + \frac{2N_8\lambda'_r\alpha(1 - \rho)}{I_m}] \quad (15)$$

$$\sigma_{ET} = (1 - bI_m)(1 - \rho)^2(\lambda^2 - \lambda^{-4})(1 - 2I_1\alpha/I_m) + bI_m\mu\beta'(\lambda^2 - \lambda^{-4})[\frac{\rho}{3\lambda'_r} + \frac{2N_8\lambda'_r\alpha(1 - \rho)}{I_m}] \quad (16)$$

2 试验数据

针对本工作提出的混合本构模型,对炭黑填充天然橡胶(NR)的试验数据和文献数据(Treloar数据^[17,22])两方面进行拟合验证。

2.1 试验配方和数据拟合

试验配方:NR 100,炭黑 40,氧化锌 3,硬脂酸 1,硫黄 1,促进剂CZ 1.5。制备不同拉伸模式下的试样,消除试样的Mullins效应^[23]后进行测试。对于UT,PT和ET测试,均保持100%的最大应变条件,试验结果如图1所示。

利用本构模型式(14)~(16)将UT,PT和ET三组数据同时进行拟合,得到一组共同的本构参数,见表1。

应用Gaussian模型、3-链网络模型和8-链网络模型以相同的方法进行数据拟合,并与混合本构

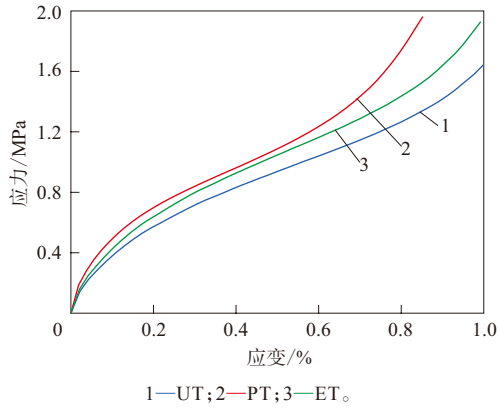


图1 单轴拉伸、平面拉伸和等双轴拉伸的试验数据

表1 不同模型在试验数据条件下的参数

模 型	μ/MPa	N_3/N_8	α	b	d
Gaussian 模型	0.903 5				
3-链网络模型	0.863 6	60			
8-链网络模型	0.862 6	22.46			
混合本构模型	12.20	30	0.496 1	0.078 83	0.000 998 3

模型的拟合效果进行对比。

$$\sigma_G = \mu(\lambda_i^2 - \lambda_j^2) \quad (17)$$

$$\sigma_{3\text{-chain}} = \frac{\mu}{3} \sqrt{N_3} (\lambda_i \beta_i - \lambda_j \beta_j) \quad (18)$$

其中

$$\beta_i = \frac{L^{-1} \lambda_i}{\sqrt{N_3}} \quad (19)$$

$$\sigma_{8\text{-chain}} = \frac{\mu \beta (\lambda_i^2 - \lambda_j^2)}{3 \lambda_i}$$

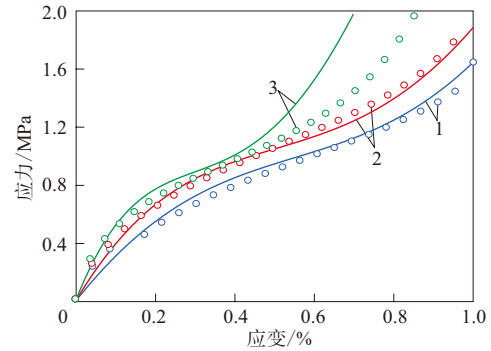
混合本构模型及其他本构模型的数据拟合结果如图2所示。由图2可见,混合本构模型的整体拟合效果较好,初步说明该模型的正确性。虽然混合本构模型对ET数据的拟合不是很理想,但是相比于其他3个模型已得到改善,且在整体的拟合效果上有了较大改进。

2.2 与Treloar 数据对比

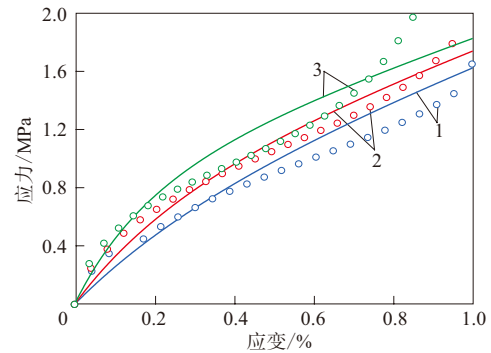
Treloar数据能够很好地表现3种拉伸方式间的关系,通常用来检验本构模型对3种拉伸方式的预测能力。为进一步检验混合本构模型的准确性,使用Treloar数据进一步验证,见图3。

以Treloar数据为基础,采用相同方法分别使用混合本构模型、Gaussian模型、3-链网络模型和8-链网络模型进行数据拟合(见图4),得到相应的本构参数见表2。

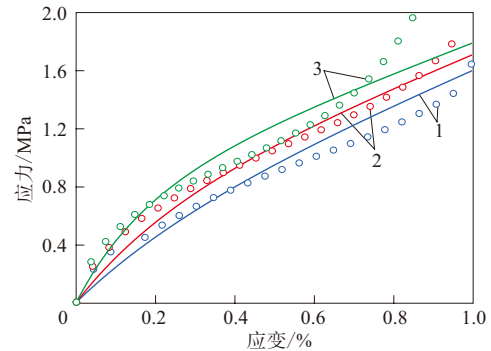
由图4可见,混合本构模型具有较好的拟合效果,相比于其他3个模型,拟合精度大幅提高。



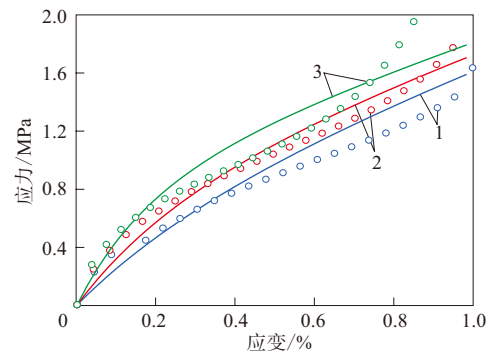
(a) 混合本构模型



(b) Gaussian模型



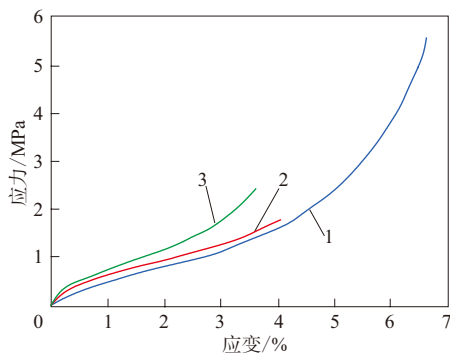
(c) 3-链网络模型



(d) 8-链网络模型

1—UT; 2—PT; 3—ET。实线为拟合数据,圈线为试验数据。

图2 4种模型的拟合数据与试验数据对比



注同图1。

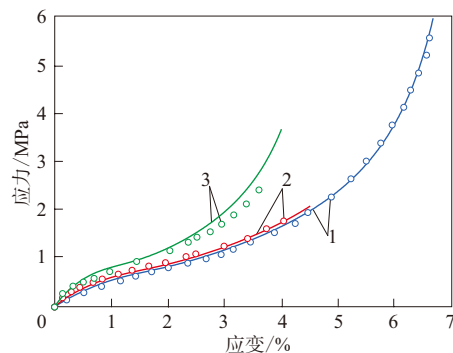
图3 Treloar数据下的单轴拉伸、平面拉伸和等双轴拉伸曲线

3 结论

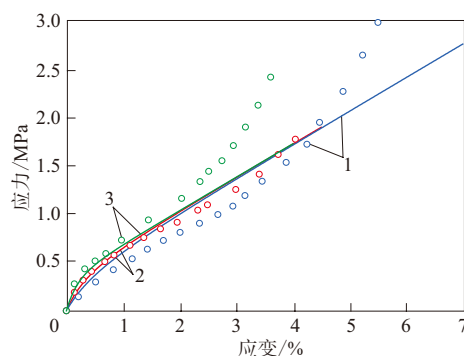
基于分子统计理论提出了一种适用于橡胶材料的混合高弹本构模型,采用修正Gaussian模型和修正8-链网络模型的非线性组合分别描述Gaussian变形和非Gaussian变形部分。微观层面上主要考察分子链密度,并将其分解为Gaussian变形和非Gaussian变形部分,并定义了表示非Gaussian部分所占比例的函数;宏观层面上的拉伸比也分解为两部分,并建立了非Gaussian部分的比例函数。由Gaussian变形和非Gaussian变形部分的构象熵变化得到构象熵变化之和,再由构象熵与自由能的关系,得到混合本构模型。该混合本构模型含有5个参数(μ, N_g, α, b, d),通过同时对UT,PT和ET三组数据拟合得到。通过试验数据和文献数据(Treloar数据)的拟合对比,初步证明了该混合本构模型的适用性。与Gaussian模型、3-链网络模型和8-链网络模型相比,混合本构模型在精确性方面有明显提高。

参考文献:

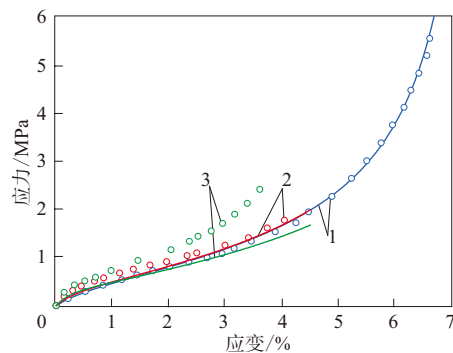
- [1] 黄乐,贾晓红,郭飞,等.基于有限元分析方法的聚氨酯磨损规律研究[J].橡胶工业,2016,63(7):398-402.
- [2] Boyce M C, Arruda E M. Constitutive Models of Rubber Elasticity: A Review [J]. Rubber Chemistry and Technology, 2000, 73(3):504-523.
- [3] Mooney M. A Theory of Large Elastic Deformation[J]. Journal of Applied Physics, 1940, 11(9):582-592.
- [4] Yeoh O H. Some Forms of the Strain Energy for Rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1993, 66(5):754-771.
- [5] Gent A N, Thomas A G. Forms for the Stored (Strain) Energy



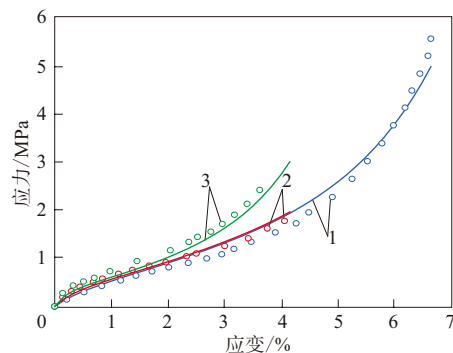
(a) 混合本构模型



(b) Gaussian模型



(c) 3-链网络模型



(d) 8-链网络模型

注同图2。

图4 4种模型的拟合数据与Treloar数据对比

表2 不同模型在Treloar数据条件下的参数

模 型	μ/MPa	N_3/N_8	α	b	d
Gaussian 模型	0.345 9				
3链模型	0.257 0	78.68			
8链模型	0.254 7	26.18			
混合模型	0.365 1	26.14	2	0.191 9	0.08

- Function for Vulcanized Rubber[J]. Journal of Polymer Science, 1958, 28(118):625-628.
- [6] Valanis K C. The Strain-energy Function of a Hyperelastic Material in Terms of the Extension Ratios[J]. Journal of Applied Physics, 1967, 38(7):2997-3002.
- [7] Ogden R W. Large Deformation Isotropic Elasticity-on the Correlation of Theory and Experiment for Incompressible Rubberlike Solids[J]. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 1972, 326(1567):565-584.
- [8] Kim B, Lee S B, Lee J, et al. A Comparison among Neo-Hookean Model, Mooney-Rivlin Model, and Ogden Model for Chloroprene Rubber[J]. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing, 2012, 13(5):759-764.
- [9] Khajehsaeid H, Arghavani J, Naghdabadi R. A Hyperelastic Constitutive Model for Rubber-like Materials[J]. European Journal of Mechanics-A/Solids, 2013, 38:144-151.
- [10] Lopez-Pamies O. A New I_1 -based Hyperelastic Model for Rubber Elastic Materials[J]. Comptes Rendus Mécanique, 2010, 338(1):3-11.
- [11] Treloar L R G. The Elasticity of a Network of Long-chain Molecules. II. [J]. Transactions of the Faraday Society, 1943, 39(2):241-246.
- [12] James H M, Guth E. Theory of the Elastic Properties of Rubber[J]. The Journal of Chemical Physics, 1943, 11(10):455-481.
- [13] Flory P J, Rehner J. Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks I. Rubberlike Elasticity[J]. The Journal of Chemical Physics, 1943, 11(11):512-520.
- [14] 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.
- [15] Wu P D, Van Der Giessen E. On Improved Network Models for Rubber Elasticity and Their Applications to Orientation Hardening in Glassy Polymers[J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1993, 41(3):427-456.
- [16] Elias-Zuniga A, Beatty M F. Constitutive Equations for Amended Non-Gaussian Network Models of Rubber Elasticity[J]. International Journal of Engineering Science, 2002, 40(20):2265-2294.
- [17] Treloar L R G. The Physics of Rubber Elasticity[M]. Clarendon: Oxford University Press, 1975.
- [18] 金日光. 高分子物理[M]. 北京:化学工业出版社, 1991.
- [19] Cohen A. A Pade Approximant to the Inverse Langevin Function[J]. Rheologica Acta, 1991, 30(3):270-273.
- [20] Bonet J, Wood R D. Nonlinear Continuum Mechanics for Finite Element Analysis[M]. UK:Cambridge University Press, 1997.
- [21] Li X, Wei Y. Classic Strain Energy Functions and Constitutive Tests of Rubber-Like Materials[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2015, 88(4):604-627.
- [22] Treloar L R G. Stress-strain Data for Vulcanised Rubber under Various Types of Deformation[J]. Transactions of the Faraday Society, 1944, 40:59-70.
- [23] Mullins L. Softening of Rubber by Deformation[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1969, 42(1):339-362.

收稿日期:2016-06-20

Study on Hybrid Hyperelastic Constitutive Model for Rubber Material

YU Haifu, LI Fanzhu, YANG Haibo, ZHANG Liquan

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Based on the molecular statistical theory, a hybrid hyperelastic constitutive model for rubber material was proposed. The modified Gaussian network model and modified 8-chain network model were used to describe Gaussian deformation part and non-Gaussian deformation part respectively. The network molecular chain densities at the micro-level and the stretch ratio at the macro-level were also decomposed into a Gaussian deformation part and a non-Gaussian deformation part. The comparison between test data and Treloar data of stress-strain under different tensile modes proved the applicability of the hybrid constitutive model. Compared with the Gaussian network model, 3-chain network model and 8-chain network model, the hybrid hyperelastic constitutive model had obvious improvements in accuracy.

Key words: rubber material; nonlinear; hyperelastic; statistical theory; constitutive model