炭黑填充橡胶非线性压缩生热性能的研究

安林^{1,2},陈子龙²,于飞¹,辛振祥²,李文博^{3*}

(1.青岛科技大学 自动化与电子工程学院,山东 青岛 266042;2.青岛科技大学 高分子科学与工程学院,山东 青岛 266042:3.南昌航空大学 材料科学与工程学院,江西 南昌 330000)

摘要:采用试验与有限元分析相结合的方法对炭黑填充橡胶(简称橡胶)静动态力学性能和压缩生热性能进行研究。结果表明:橡胶在循环加载时表现出明显的应力软化效应,且通过动态力学分析仪测得橡胶的储能模量和损耗模量 都随着温度的升高而明显降低;进一步通过静动刚度仪得到应力软化和温升双重作用下橡胶圆柱(动态压缩)的损耗模量,并通过拟合得到非线性的压缩温升速率方程,最后建立热力耦合有限元模型,其可对橡胶压缩过程中的生热和传热 进行拟合分析。

 关键词:炭黑填充橡胶;压缩生热;非线性;热力耦合;动态力学性能;应力软化;有限元分析

 中图分类号:TQ330.1;O241.82
 文章编号:1000-890X(2020)07-0502-07

 文献标志码:A
 DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2020.07.0502



动态生热是橡胶制品使用过程中不可避免的 问题,主要是由于橡胶分子链的内摩擦导致能量 损耗;温度升高还会影响橡胶制品的使用寿命,因 此一直以来受到广泛关注[1]。炭黑作为重要的补 强填料,可以显著提高橡胶制品的强度性能和耐 磨性能等物理性能^[2-4],但其与橡胶间形成的聚合 物-填料网络会明显加剧橡胶制品的生热,随着炭 黑用量的增大,橡胶制品的滞后损耗增大^[5]。研 究^[6-7]表明,炭黑的分散程度、粒径、结构度均会影 响橡胶制品的生热和粘弹性。因此建立准确的生 热计算模型对深入研究炭黑对橡胶制品生热的影 响机理尤为重要。目前在橡胶制品的温度场预测 方面已有大量的文献报道^[8-10]。但是大多数研究 都是采用单一热源的方法进行温度场计算,忽略 了动态工况下生热速率的变化,从而导致预测结 果不理想^[11]。因此,本工作深入研究炭黑填充橡 胶(简称橡胶)在动态压缩过程中的非线性生热行 为,并对其温度场分布进行准确预测。

1 橡胶静动态力学性能分析

1.1 超弹性和应力软化

本工作所使用的橡胶为通用的三角带底胶,

作者简介:安林(1991一),男,山东青岛人,青岛科技大学在读 硕士研究生,主要从事橡胶材料加工与性能仿真分析的研究。 *通信联系人(2579000450@qq.com) 由浙江三力士股份有限公司提供。由于三角带底 胶需要有高模量、高硬度和抗变形能力,因此其配 方中炭黑填充量达到60份。为了对橡胶的超弹性 进行研究并获得材料参数,需要进行准静态力学 性能测试,并使用超弹性本构方程拟合。本工作 使用万能拉力机分别对哑铃形试样和圆柱形试样 进行循环拉伸和循环压缩测试,最大应变分别为 80%和20%,结果如图1所示。为了得到橡胶准静 态力学曲线,应变速率设定为100 mm•min⁻¹。

从图1可以看出,橡胶经过循环拉伸或压缩后 出现了明显的应力软化现象。这是由于炭黑微观 填料网络破坏和分子滑移导致橡胶塑性形变引起 的。炭黑用量越大,橡胶应力软化现象越明显。 橡胶的应力软化现象也会在动态压缩时出现。

为了消除应力软化对橡胶有限元模型的影响,一般将趋于稳定状态的材料参数应用到模型中,其方法是将多次循环加载后的应力应变曲线沿水平轴平移到原点,从而消除残余应变,并进一步对该曲线进行拟合。图2(a)所示为橡胶初次加载得到的应力应变曲线和经过4次循环拉伸或压缩加载后的应力应变曲线。使用Ogden,Mooney-Rivlin,Neo-Hooke和Yeoh四种常用的超弹性本构模型对后者(曲线)进行拟合,得到图2(b)。

从图2可以看出,使用Ogden,Mooney-Rivlin



图1 橡胶循环拉伸和压缩曲线

和Neo-Hook模型拟合得到的橡胶应力应变曲线 与实测曲线在拉伸或压缩区域都有偏差,Yeoh模 型拟合得到的曲线同实测曲线重合度最好。因此 本工作在后续有限元建模时采用Yeoh本构模型。

1.2 粘弹性

考虑到橡胶的动态粘弹性特征,使用动态力 学分析(DMA)仪对其进行频率扫描,测试其动态 模量和滞后损耗角,结果如图3所示(试验温度为 室温)。从图3可以看出,随着频率的增大,橡胶的 储能模量、损耗模量和滞后损耗角都随之增大,这 说明频率升高导致橡胶分子链的运动逐渐跟不上 加载速度,从而使相位差变大,每一个周期的生热 量也随之上升;同时,大分子链和填料间的摩擦也 会引起相位差增大,滞后损耗增大。

使用Matlab软件对橡胶动态模量曲线进行 拟合(采用3阶Maxwell模型),拟合曲线与实测数 值曲线的对比如图4所示。从图4可以看出,使用 Maxwell模型拟合的效果较好,其中储能模量的 相关因数为0.996 6,而损耗模量的相关因数为



1一实测曲线;2—Ogden模型拟合曲线;3—Mooney-Rivilin模型 拟合曲线;4—Neo-Hook模型拟合曲线;5—Yeoh模型拟合曲线。
(b)4种超弹性本构模型对循环加载后橡胶的拟合力学曲线

图2 加载后橡胶的力学曲线

0.956 0,得到的瞬时模量近似为12.39 MPa。

2 橡胶压缩力学模型分析

进一步建立橡胶压缩有限元模型,并定义橡胶的超-粘弹性,分析橡胶压缩时的应力应变。模型形状和尺寸满足GB/T 1687.1—2016要求,如图 5(a)所示,模型直径为17.8 mm,高度为24.8 mm, 网格划分使用六面体混合单元。为简化模型,将压头和底板简化为钢板,用于施加载荷,接触摩擦因数定义为0.3。根据标准要求,在上部压头定义2.0 MPa的预压力(N),达到平衡位置后再施加赋值为 2.225 mm的交变位移载荷,频率为30 Hz,如图5(b) 所示。

采用有限元计算得到橡胶压缩过程中下压位 移为7.4 mm时的应力应变云图,如图6所示。从图 6可以看出,橡胶圆柱除了接触面的边缘出现了应



图3 橡胶动态模量和滞后损耗角曲线

力集中外(最大值为3.54 MPa),整体分布较为均 匀,应力约为1.56 MPa,应变约为30%。因此,可 以认为橡胶圆柱总体受力均匀,每个单元的应变 近似相等,同时每个橡胶单元的生热量约等于总 生热量与圆柱体积之比。上述应力应变的计算使 用的是常温下橡胶的材料参数,而随着压缩生热 的进行,应力软化和温升都会对应力应变造成影 响,因此通过使用力学模型输出的结果间接计算 生热速率非常复杂。为了解决这一问题,我们提 出下面合理的方案。

3 橡胶压缩生热性能及热力耦合分析

对橡胶圆柱压缩生热的工况特点进行分析, 其交变应变是简谐的,且应变幅值基本不变,为 ±2.225 mm。这大大简化了橡胶圆柱生热速率的 计算方程。又因为每个橡胶单元的生热量约等于 总生热量与圆柱体积之比,橡胶圆柱各个单元的 单位体积生热速率近似等于整个橡胶圆柱的单位 体积生热速率,并可以以体热流的形式加载到有







限元模型中。橡胶压缩屈挠属于简谐的恒应变模式,生热速率同损耗模量成正比。

为了考察橡胶动态粘弹性随温度的变化,使用 DMA仪进行温度扫描测试,结果见图7(扫描频率 为30 Hz)。从图7可以看出,橡胶的储能模量和损 耗模量均随温度的升高而明显下降。其中损耗模 量在25~100℃时下降幅度可达52%,当温度超过 100℃以后,损耗模量趋于稳定。

同时我们还需要考虑橡胶在压缩屈挠过程中 的应力软化,这同样是影响滞后生热速率的重要



图7 温度对橡胶动态模量的影响

因素。由于橡胶圆柱动态压缩时的生热行为是非 线性的,因此不采用通过提取力学模型结果间接 计算生热速率的方法。损耗模量测试仪器静动刚 度仪如图8所示。



图8 静动刚度仪

静动刚度仪模拟压缩生热的工况,直接测得 橡胶圆柱整体损耗模量随压缩历程的变化,并计 算出整体滞后生热速率的变化。试验条件如下: 通过静动刚度仪施加给试样的预压力和动态振动 位移、频率同压缩生热试验一致;同时,分别提取 不同时刻的损耗模量变化值,初始阶段动态蠕变 和温升现象明显,取点间隔为5~10 s,当压缩时 间超过10 min,时间间隔延长到300 s,共提取23 个点;不用单独计算温度、形变、材料属性的变化 引起的压缩生热速率的改变。根据力学模型分析 结果,可以认为每个橡胶单元的生热速率近似相 等。静动刚度仪模拟测试的橡胶损耗模量相关曲 线如图9所示。

从图9(a)可以看出,在动态压缩模式下,橡胶 圆柱压缩5 s后的损耗模量为1.12 MPa,在前400 s 内损耗模量迅速下降到0.87 MPa左右,这是因为 一方面应力软化现象明显,材料内部网络发生了 变化,另一方面整个橡胶圆柱的温度迅速升高,对 材料的粘弹性和压缩生热速率产生了显著影响。 在经过压缩生热测试400 s后,损耗模量变化平缓, 这主要是由于一方面应力软化趋于稳定,这可以 从平衡位置的变化来判断。另一方面,橡胶圆柱 的温度场趋于稳定,生热和散热开始趋于平衡,这 也可以从压缩生热实际测得的温度变化来判断。 对图9(a)中的损耗模量归一化以用于热力耦合模 型内热源的定义。

从图9(b)可以看出,将橡胶圆柱起始损耗模



图9 橡胶损耗模量相关曲线

量定义为1,则最终剩余损耗模量为0.76,橡胶圆 柱损耗模量下降了24%。为了进一步计算橡胶圆 柱单位体积在压缩生热试验中的生热速率随时间 的变化规律,并应用于热力耦合模型中,对归一化 曲线进行拟合,拟合曲线与实测曲线非常相近,相 关因数达到了0.9975。将起始的损耗模量乘以 拟合方程即可准确表示损耗模量随时间的变化趋 势。得到非线性的压缩生热速率后,使用子程序 Heatval将其定义到模型中。

同时,热力耦合模型中还需要定义比热容和 热导率等热物理参数。橡胶的比热容和热导率随 温度的变化分别通过扫描量热法和稳态热流法测 得,如图10所示,并通过线性插值的方式将其定义 到模型中。由于炭黑的热导率较大,本工作中橡 胶导热性能得到提高。

最后需要定义热力耦合模型的热边界条件, 即定义模型与外界的传热行为。橡胶圆柱动态压 缩的传热行为较为简单,一方面没有出现大的位



图10 橡胶比热容与热导率随温度的变化

移,近似为与环境自然换热;另一方面橡胶圆柱与 钢板的接触为静态接触,因此分别定义橡胶圆柱 侧面与上下接触面的散热速率,并以反演的方法 确定散热系数。

图11所示为预测得到的1 800 s稳态时的热 流密度和温度场分布云图。从图11 (a) 可以看 出,稳态时橡胶圆柱的上下接触面热流密度值 最大,为4.148 mJ • (s • mm²)⁻¹,侧面较小,为 1.776 mJ • (s • mm²)⁻¹,而中心处最小,只有0.082 mJ • (s • mm²)⁻¹。这是因为上下接触面是橡胶圆 柱与压头和底板直接接触,传热系数大,因此传热 速率快,热流密度大。而侧面是橡胶圆柱与空气 间的散热,传热系数小,因此传热速率较慢。而中 心处传热速率最小是因为橡胶圆柱内部相对温差 小,且热量是由内向外扩散出去,因此中心部位的 热流密度很小。图11 (b) 直观地展现了稳态时橡 胶圆柱的温度分布。可以看出上下接触面的温度 最低,约为53 ℃,而侧面温度为85 ℃左右,中心部 位温度最高,达到了123 ℃。





通过压缩生热试验机检测橡胶圆柱表面温度 变化,得到其温升曲线,如图12所示。从图12(a) 可以看出,计算得到的温升拟合曲线与实测曲线 基本一致,其趋势都是随着压缩次数的增加,橡胶 圆柱的温度不断升高:试验的初始环境温度为27 ℃,在橡胶内生热的作用下温度迅速升高,在大约 600 s时变化趋于平缓,上下接触面温度维持在53 ℃。这说明所建立的热力耦合模型的参数和热边 界条件是合理的,可以用于分析和预测橡胶圆柱 压缩的生热和传热过程。从图12(b)可以看出,橡 胶圆柱中心点的温度升高幅度明显高于侧面温度 升高幅度,其最高温度为123 ℃,与侧面的最高温 差达到35 ℃。

对于高比例炭黑填充橡胶,动态生热现象严重,这对橡胶制品的使用性能影响非常大,尤其是 对于厚橡胶制品,提出更准确温度预测模型尤为 重要。

4 结论

(1)对橡胶应力应变进行拟合时一定要考虑 应力软化现象,并对应力应变曲线进行处理,联用



图12 橡胶温升曲线

Yeoh模型和Maxwell模型可以较好地表征橡胶的 超弹性和粘弹性,且计算得到的橡胶压缩应力应 变分布均匀和合理。

(2)在预测橡胶圆柱压缩生热时一定要考虑 应力软化和温升对滞后生热速率的影响,结合静 动刚度仪对压缩时的损耗模量进行测试,再通过 拟合得到非线性温升速率方程,将其应用到热力 耦合温度场计算。橡胶圆柱压缩生热温度先迅速 升高,其后趋于平缓,600 s时接近稳定。使用有限 元模型计算得到的稳态时橡胶圆柱上下接触面、 侧面和中心温度分别为53,85和123 ℃,热力耦合 温升拟合曲线与实测曲线基本一致。

参考文献:

 Willett P R. Heat Generation in Tires due to the Viscoelastic Properties of Elastiomoeric Components[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1974, 47 (2): 363–375.

508	橡	胶	I	业	2020年第67卷
[2] 李兴晨,李超芹.顺丁橡胶硫化胶的高温拉伸	生能研究[J]. 橡胶口	Ľ.	[8]	Merghach	ne S M, Ghernaout M E A. Experimental and Numerical
业,2020,67(3):181-186.				Study of	Heat Transfer Through a Synchronous Belt Transmission
[3] 马秀菊,付友健,徐艺,等.炭黑补强ESBR150	2/SSBR2466并用唐	交		Type AT1	0[J]. Applied Thermal Engineering, 2017, 127: 705-717.
的性能研究[J]. 轮胎工业,2020,40(2):102-10	5.		[9]	Li F,Liu	J, Yang H, et al. Numerical Simulation and Experimental
[4] 杨凤艳,王世杰,吕晓仁,等.炭黑及丙烯腈含量	しオ丁腈橡胶磨损机	几		Verificati	on of Heat Build-up for Rubber Compounds[J].Polymer,
理的影响[J]. 中国工程机械学报,2014,12(1):	76–80.			2016,101	:199–207.
[5] 刘华侨,潘弋人,王晓明,等.炭黑品种及用量对	计胎侧胶耐屈挠性俞		[10)] 智杰颖,	路洪丽,王海庆,等.基于广义 Maxwell 模型的轮胎橡胶
的影响[J]. 橡胶工业,2019,66(8):581-586.				动态压缩	宿性能分析[J]. 高分子学报,2016(7):887-894.
[6] 彭俊彪. 炭黑分布对天然橡胶/顺丁橡胶并用	咬性能的影响[J]. 榰	象	[11] Banic M	S, Stamenkovic D S, Miltenovic V D, et al. Prediction of
胶工业,2018.65(1):60-63				Heat Ge	neration in Rubber or Rubber-Metal Springs[1] Thermal

[7] 王利杰. 炭黑粒径、粒径分布及结构对SSBR/BR并用胶性能的影 响[J]. 特种橡胶制品, 2020, 41(1): 20-23.

- Science, 2012, 2 (16): 8527-8539.

收稿日期:2020-05-17

Study on Nonlinear Compression Heat Build-up Performance of **Carbon Black Filled Rubber**

AN Lin¹, CHEN Zilong¹, YU Fei¹, XIN Zhenxiang¹, LI Wenbo²

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Nanchang Aviation University, Nanchang 330000, China)

Abstract: The static and dynamic mechanical properties and compression heat build-up performance of carbon black filled rubber compound were studied by experiment and finite element analysis. The results showed that the compound had obvious stress softening under cyclic loading, and the storage modulus and loss modulus measured by dynamic mechanical analyzer decreased with the increase of temperature. Furthermore, the loss modulus under dynamic compression which caused both stress softening and temperature rise was obtained by the test using a static and dynamic stiffness tester, and the equation of nonlinear compression temperature rise rate was obtained. Finally, the thermo mechanical coupling finite element model was established to fit and analyze the heat build-up and heat transfer in rubber compression process.

Key words: carbon black filled rubber; compression heat build-up; nonlinear; thermal mechanical coupling; dynamic mechanical property; stress softening; finite element analysis

一种复合橡胶减震垫的制备方法 由李承忠 申请的专利(公布号 CN 110294875A,公布日期 2019-10-01)"一种复合橡胶减震垫的制备方 法",涉及的复合橡胶减震垫配方为:氢化丁腈橡 胶 80~100,天然橡胶 20~30,预处理中空碳 纤维 10~20,改性添加料 10~20,防老剂 2~4, 增塑剂1~4, 硫化剂 3~5, 促进剂1~3。 其中,预处理中空碳纤维的制备方法是将20~30 份中空碳纤维、3~4份酵母、20~30份淀粉、2~3 份甘油混合球磨,接着加入20~30份水继续球磨, 混合发酵,再加入1~2份淀粉酶,恒温处理后干 燥制得。改性添加料的制备方法是将玻璃微珠与

氢氟酸按质量比1:(10~20)混合并恒温搅拌反 应,产物经过滤、洗涤,制得一次处理玻璃微珠;将 20~30份一次处理玻璃微珠、3~5份沼液、2~3份 葡萄糖溶液、30~40份海藻酸钠液混合并发酵,产 物经过滤、洗涤、干燥、碳化,制得二次处理玻璃微 珠;将二次处理玻璃微珠与氯化铁溶液按质量比 1:(10~20)混合搅拌,接着加入氟化钠溶液(质 量为玻璃微珠的3%~5%),再滴加氢氧化钠溶液, 调节体系的pH值至8.6~8.9,反应物经过滤、干 燥、充氮高温反应、降温制得。该复合橡胶减震垫 具有优异的耐磨性能。

(本刊编辑部 赵 敏)