

橡胶材料分子链网络本构模型的研究进展*

谭江华¹, 罗文波^{1,2}

(1 湘潭大学土木工程与力学学院, 湘潭 411105; 2 湘潭大学低维材料及其应用技术教育部重点实验室, 湘潭 411105)

摘要 橡胶材料本构模型大致可以分为两大类: 基于应变能函数的唯象模型和基于分子链网络的统计模型。概述了分子链网络本构模型中的几个典型代表及其优缺点, 以及近年来发展的几种修正模型。

关键词 橡胶弹性 分子链网络 非高斯链 本构模型

Advances in Studies on Molecular Chain network Based Constitutive Models of Rubber Materials

TAN Jianghua¹, LUO Wenbo^{1,2}

(1 College of Civil Engineering and Mechanics, Xiangtan University, Xiangtan 411105; 2 Polymech Group, Key Laboratory of Low Dimensional Materials & Application Technology of Ministry of Education, Xiangtan University, Xiangtan 411105)

Abstract The constitutive models for rubber materials are mainly classified into two types: the phenomenological models based on strain energy density and the statistical models based on molecular chain network. Some typical and representative models in the latter type are summarized and compared to demonstrate their merits and drawbacks. Meanwhile, some recently developed amended models are introduced and reviewed briefly.

Key words rubber elasticity, molecular chain network, non-Gaussian chain, constitutive model

对橡胶材料本构模型的研究可以追溯到 20 世纪 40 年代, 橡胶材料独特的本构行为一直是众多力学家和工程师研究的课题。20 世纪 40 年代出现的橡胶弹性统计理论, 50 年代的有限应变弹性理论以及 70 年代以后的近代应变能函数形式, 从不同的角度对橡胶弹性行为进行了表征^[1-4]。20 世纪 80 年代, 用应变能函数描述的橡胶(超)弹性模型已经应用在商业有限元软件中。通常, 橡胶弹性理论可以分为两大类^{2,3}: 一类是不考虑弹性体的微观结构和分子链特性, 认为橡胶弹性体是连续介质的唯象学方法, 典型的代表模型有 Neo-Hookean 模型、Rivlin 模型、Mooney-Rivlin 模型、Yeoh 模型、Gent 模型、Valanis-Landel 模型和 Ogden 模型等; 另一类是基于分子链统计特性的分子链网络理论, 以高斯网络模型、3 链网络模型、4 链网络模型、8 链网络模型、全链网络模型等为代表。近年来, 有不少学者提出了基于上述网络模型的混合模型和为描述时间相关性、应力软化等特性的 8 链修改模型。本文对橡胶材料分子链网络本构模型的研究进展进行了简要分析和总结。

1 基本理论

橡胶材料的微观结构是一个由任意取向的柔性长链分子通过分子间稀疏的交联点组成的分子链网络, 由于分子间的相互作用力很弱, 使得其应力应变行为主要取决于构象熵³。对理想分子链网络, 认为分子链网络各向同性, 交联点在形变前后均固定在其平均位置上, 变形为仿射变形。设分子链网络的分子链密度为 n , 则变形前后单位体积的分子链网络构象熵的

变化为各单独网链构象熵变化的总和, 即 $\Delta S = \sum_{m=1}^n \Delta S_m$, 由热力学分析并忽略内能变化的影响得到分子链网络在恒温变形过程中的应变能密度为 $W = -T \Delta S$ 。通常认为橡胶材料是不可压缩的, 此时应变能密度是应变不变量 I_1 和 I_2 的函数, 即 $W = W(I_1, I_2)$, 相应的 Cauchy 应力张量为:

$$\boldsymbol{\sigma} = 2 \left[\frac{\partial W}{\partial I_1} \mathbf{B} - \frac{\partial W}{\partial I_2} \mathbf{B}^{-1} \right] - p \mathbf{I} \quad (1)$$

式中: \mathbf{I} 是单位张量, p 为由边界条件确定的静水压力, \mathbf{B} 为左 Cauchy-Green 变形张量, 其不变量 I_i ($i = 1, 2, 3$) 与主伸长比 λ 的关系为:

$$\begin{aligned} I_1 &= \text{tr} \mathbf{B} = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 \\ I_2 &= \frac{1}{2} [(\text{tr} \mathbf{B})^2 - \text{tr}(\mathbf{B}^2)] = \lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_2^2 \lambda_3^2 + \lambda_3^2 \lambda_1^2 \\ I_3 &= \det \mathbf{B} = \lambda_1^2 \lambda_2^2 \lambda_3^2 \end{aligned} \quad (2)$$

由式(1)和(2)可以得到由主值 σ 表示的应力张量为:

$$\boldsymbol{\sigma} = \sum_i \sigma_i (\mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_i), \quad \sigma_i = 2 \left[\lambda_i^2 \frac{\partial W}{\partial I_1} - \frac{1}{\lambda_i^2} \frac{\partial W}{\partial I_2} \right] - p \quad (3)$$

$$\text{或者 } \boldsymbol{\sigma} = \sum_i \sigma_i (\mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_i), \quad \sigma_i = \lambda_i \frac{\partial W}{\partial \lambda_i} - p \quad (4)$$

分子链网络模型依分子链的统计特性分为两类: 高斯链网络模型和非高斯链网络模型。

2 高斯链网络模型

Kuhn 首先提出用统计理论计算高分子链的构象, 认为自

* 国家自然科学基金项目(10772156); 教育部留学回国人员科研启动基金项目(教外司留[2007]1108号)资助

谭江华, 男, 1982 年生, 硕士研究生, 主要研究橡胶材料大变形关系以及粒子填充橡胶力学行为的宏观模拟。罗文波, 通讯作者, 男, 1969 年生, 博士, 教授, 博士生导师, Tel.: 0732-8293240, E-mail: luowenbo@xtu.edu.cn

由状态和小变形下高分子链末端距的径向分布函数为高斯函数,末端距的分布符合高斯函数的高分子链称为“高斯链”。1943年Treloar把高斯链统计理论应用到高分子网链中以描述橡胶材料的宏观行为^[9],得到单位体积分子链网络构象熵的改变为:

$$\Delta S = -\frac{1}{2}nk(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad (5)$$

于是高分子链网络的应变能密度函数为:

$$W_C = \frac{1}{2}C_R(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) = \frac{1}{2}C_R(I_1 - 3) \quad (6)$$

其中: $C_R = nkT$ 为材料初始剪切模量, k 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度, $\lambda_i (i = 1, 2, 3)$ 为主伸长比。

依式(3)或式(4),得到Cauchy应力张量为:

$$\sigma = \sum_i \alpha^c (e_i \otimes e_i), \quad \alpha^c = C_R \lambda^2 - p \quad (7)$$

由于分子链的高斯统计特性只在其末端距远小于分子链的完全伸展长度时才有效,因此高斯链网络模型仅适合描述小变形(例如 $\lambda < 2$),对中等变形(例如 $2 < \lambda < 4$)高斯模型的预测结果要大于实验值,而对大变形的预测值则大大低于实验值。

3 非高斯链网络模型

当分子链的末端距达到完全伸展长度的40%时,橡胶分子链末端距矢量的径向分布已经不再符合高斯函数,也正因为如此,高斯链网络模型就不能对中等变形和大变形行为给出恰当的描述。因此需要发展新的模型以及分子链的非高斯统计特性。

假设橡胶分子链由 N 个长度为 l 的链段组成,自然状态下的均方末端距为 $r_0 = \sqrt{N}l$,完全伸展长度为 $r_L = Nl$,因此其极限伸长比 $\lambda_L = r_L/r_0 = \sqrt{N}$ 。Kuhn 和 Gr \ddot{u} h 运用 Langevin 统计理论给出了端矢长度为 r 的分子链的构象熵^[9]:

$$S = k \left\{ C - N \left[\frac{\lambda \beta}{\sqrt{N}} + \ln \left(\frac{\beta}{\sinh \beta} \right) \right] \right\} \quad (8)$$

式中: C 为常数, $\lambda = r/r_0$ 为分子链的伸长比, $\beta = L^{-1}(\lambda/\sqrt{N})$, 而 $L^{-1}(x)$ 是 Langevin 函数 $L(x) = \coth x - 1/x$ 的反函数。于是单链的应变能函数为:

$$w = NkT \left[\frac{\lambda \beta}{\sqrt{N}} + \ln \left(\frac{\beta}{\sinh \beta} \right) \right] - w_0 \quad (9)$$

单链等温变形中对应的 Cauchy 应力为:

$$\sigma = \lambda \frac{\partial w}{\partial \lambda} = kT \sqrt{N} \beta \lambda \quad (10)$$

将非高斯单链的上述力学特性应用到橡胶分子链网络中,便得到非高斯链网络模型。

3.1 全链网络模型

1979年Treloar和Riding^[9]提出了全链模型,在单位球体的分子链网络中,分子链无规取向且以仿射变形,将式(10)在球体上积分就能得出单轴拉伸或者双轴拉伸时分子链网络的变形响应。1993年Wu和van der Gessen^[9]提出一个新方法求得所有载荷形式下的积分,得到的Cauchy应力张量为:

$$\sigma = \sum_i \alpha \left(e_i \otimes e_i \right), \quad \alpha = \frac{1}{4\pi} C_R \sqrt{N} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} L^{-1} \left(\frac{\lambda}{\sqrt{N}} \right) \lambda^4 m^2 \sin \theta \sin \varphi - p \quad (11)$$

$$\text{其中 } m_1 = \sin \theta \cos \varphi, m_2 = \sin \theta \sin \varphi, m_3 = \cos \theta, \lambda^{-2} = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i^2}{\lambda}.$$

该模型仅含两个材料参数 C_R 和 N ,模型预测结果与各种变形模式的实验结果吻合较好^[9],但是它需要通过数值积分才能得到应力张量,这需要花费很多的计算时间,因此在有限元计算中大多没有采纳这种模型。

3.2 P链网络模型

为了避免全链网络模型中繁琐的数值积分,在分子链网络单元中设想分子链沿 p 个特定方向取向和变形,则单位体积中每个方向的分子链数为 n/p ,于是分子链网络的总应变能就可以直接由 p 个单链的应变能总和乘上 n/p ^[10]。

最早的非高斯链网络模型是James和Guth于1943年提出的3链网络模型^[11]。3链模型中网络结构单元的3条分子链沿3个主应变方向分布,其应变能函数为:

$$W_{3ch} = \frac{C_R}{3} \sqrt{N} \sum_{i=1}^3 \left[\lambda_i \beta_i + \sqrt{N} n \left(\frac{\beta_i}{\sinh \beta_i} \right) \right] \quad (12)$$

其中: $\beta_i = L^{-1}(\lambda_i/\sqrt{N})$, $i = 1, 2, 3$ 。于是,由式(4)得到以主伸长比表示的Cauchy应力张量为:

$$\sigma = \sum_i \alpha^{3ch} \left(e_i \otimes e_i \right), \quad \alpha^{3ch} = \frac{1}{3} C_R \sqrt{N} \lambda L^{-1} \left(\frac{\lambda}{\sqrt{N}} \right) - p \quad (13)$$

1944年Flory提出4链四面体模型^[13],4条分子链分别由四面体的4个顶点与四面体的中心相连。为满足平衡要求,这个模型的中心点以非仿射方式变形,它比3链模型的变形方式更协调,因为随着四面体的变形,分子链可以伸长和旋转。由于对任意时刻的变形状态都必须计算四面体的中心位置,因此不能得出应力与伸长比之间的简单关系式,且由于它给出的结果与3链模型类似,所以这种模型并不常用^[3]。

3链模型和4链模型虽然均能较好地拟合和描述某一变形模式(如单轴拉伸)下的力学行为,但是在该模式中得到的材料参数并不能合理描述其他变形模式(如双轴拉伸和剪切等)下的行为,特别是对双轴载荷模式下的数据拟合很差。

为了克服3链模型和4链模型不能同时描述多种变形模式下力学行为的不足,Arruda和Boyce提出了8链网络模型^[13],8条分子链在立方体中心交联,其他端点位于立方体的8个角点处,由于这种分子链网络结构具有对称性,在变形过程中内部交联点始终处于中心位置,且各分子链具有相同的伸长比 $\lambda =$

$\sqrt{(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2)}/3$,相应的应变能密度函数为:

$$W_{8ch} = C_R \sqrt{N} \left[\beta \lambda + \sqrt{N} n \left(\frac{\beta}{\sinh \beta} \right) \right] \quad (14)$$

其中: $\beta = L^{-1}(\lambda/\sqrt{N})$ 。依式(4)得到以主伸长比表示的Cauchy应力张量为:

$$\sigma = \sum_i \alpha^{8ch} \left(e_i \otimes e_i \right), \quad \alpha^{8ch} = \frac{1}{3} C_R \sqrt{N} \frac{\beta}{\lambda} \lambda^2 - p \quad (15)$$

比较分析表明,3链模型虽然考虑了分子链的非高斯特性,对单轴拉伸行为能给出较好的描述,在小变形时也能模拟不同变形模式下的本构行为,但在大伸长比时它对所有变形模式下的力学行为的预测几乎都是一样的。8链模型能用同一组材料参数描述不同变形模式下的本构行为,特别是从单轴试验数据中拟合得到的材料参数对等双轴拉伸模式有较好的预测能力,而且比全链模型预测的结果要好^[2,9]。目前普遍认为8链模型是

最成功的非高斯网络模型。

P 链网络模型中,若 Langevin 反函数取其 Taylor 展开式的第一项,即 $L^{-1}(x) \approx 3x$, 则 P 链网络模型将退化为高斯网络模型^{2,9}。

4 混合模型及其它

尽管基于非高斯链统计理论的网络模型能说明在大变形中极限伸长的影响,但小变形阶段的预测值往往小于实验值。我们的分析表明,8 链网络模型在整体上特别是大变形阶段的模拟和预测能力很强,但是小变形阶段的预测值与实验值相差较大,相对误差可达 20%~30%。为了减小这种误差,近年来有不少学者提出了多个混合模型。

Boyce 等提出的混合模型中用 Flory-Erman 模型描述小变形,用 8 链网络模型描述大变形⁹。Flory-Erman 模型考虑了分子链之间的相互作用,可以理解为考虑了内能的影响。

Wu 和 van der Gessen 提出用 3 链和 8 链网络模型的线性组合来近似代替全链网络模型⁹。模型默认 3 链网络与 8 链网络中各分子链的链段数是相同的。随后 Elias-Zuniga 和 Beatty 也对这个混合模型进行了修改¹⁴,认为 3 链网络和 8 链网络的分子链段数是不同的,并讨论了不同变形模型下这两个网络模型中分子链段数之间可能的关系。3 链和 8 链网络模型均属非高斯链网络模型,尽管它们的混合模型在对实验数据的拟合上比单独模型有所改善,但模型中同时采用两个非高斯链网络模型,这在分子链统计特性的考虑上有所欠缺。

Lim 在其博士论文中提出一个基于高斯链网络模型和 8 链网络模型的混合模型¹³。认为当分子链端矢长度 $r < 0.4N$ 时,橡胶分子链为高斯链, $r > 0.4N$ 时橡胶分子链表现出非高斯统计特性。 $0.8N < r < N$ 时 8 链网络模型对材料的本构行为能进行准确描述,但小变形时 8 链网络模型的预测与实验值有偏差,因此 Lim 提出当 $r < 0.8N$ 时,采用包含高斯链网络模型与 8 链网络模型的混合模型,当 $0.8N < r < N$ 时,则仅采用 8 链网络模型。

尽管 8 链网络模型反映了橡胶材料本构行为的最基本特征,被认为是目前最成功的非高斯网络模型,但是,8 链网络模型并不能模拟和描述橡胶材料本构行为的全部特性。橡胶材料的力学性能非常独特和复杂,除本文讨论的超弹性本构特性以外,橡胶材料还具有独特的应力软化特性; Mullins 效应(静态软化特性)和 Payne 效应(动态软化特性)¹。此外,橡胶材料也表现与时间相关的力学性能^{16,17}。

从微观观层考虑,橡胶分子链网络在变形过程中,其网络结构也可能发生相应的变化,例如分子链断裂和某些分子链的缠结与解缠。Tomita 考虑这种物理变化机制,对经典 8 链网络模型进行修正,提出了一种非仿射本构模型^{18,19},即分子链段数视为最大拉伸比的函数,认为在变形过程中分子链密度 n 减少,而单链平均链段数 N 增加,同时认为单位体积内的总链段数保持不变,即 $nN = \text{constant}$ 。随后,Marckmann 等的研究也采用了这一观点¹⁴。

为了描述橡胶材料本构行为中的时间相关特性,目前的研究大多采用流变唯象模型,例如将 Langevin 弹簧元件与 Maxwell 流变单元并联,即通过 Langevin 弹簧来表征材料的超弹性,通常采用的是 8 链网络模型,材料的时间相关特性则通过

Maxwell 流变单元中的粘性元件进行描述¹⁹。

橡胶材料超弹性本构行为的本质是熵弹性,但实际上橡胶材料变形过程中内能的变化对材料力学行为的影响也值得研究和探讨^{20,21}。杨小震基于分子链的旋转异构态模型,考虑实际分子链的构象态和构象能(近似为内能),预报了天然橡胶形变过程中内能的贡献份额,结果与实验基本吻合²³。Eischoff 等在讨论可压缩橡胶材料的本构模型中,同时考虑了构象熵和内能的影响,模型较好地再现了静水压压缩中橡胶材料的压力-体积变化规律以及单轴拉伸过程中的应力-应变关系和体积变化规律²³。

5 结束语

自 20 世纪 40 年代以来,人们对橡胶材料的本构研究就一直没有停止过,已经提出了许多本构模型,部分模型已写入商用有限元软件,得到了广泛的应用,但由于大变形、物理非线性和时间相关性等特点同时存在,使问题还远没有得到完美的解决。现有的橡胶本构模型对力学行为的模拟各有偏重,在应用中都存在不同程度的缺陷和不足,往往不能描述和模拟全部的变形特点。基于分子链网络统计特性和熵本质的橡胶超弹性本构模型已经得到了长足的发展,尤其是 8 链网络模型的建立,为描述和预报橡胶材料的复杂力学行为提供了坚实的基础。近年来在 8 链网络模型基础上发展的混合模型和其他修正模型已经得到了越来越广泛的关注,在模拟和描述玻璃态高聚物的有限变形粘弹塑性行为方面也得到了很好的应用。

参考文献

- 1 杨挺青,罗文波,徐平,等.黏弹性理论与应用.北京:科学出版社,2004
- 2 Boyce M C, Arruda E M. Constitutive models of rubber elasticity: A review. Rubber Chem Technol, 2000, 73(3): 504
- 3 Treloar L R G. The physics of rubber elasticity. Oxford: Clarendon Press, 1975
- 4 危银涛,杨挺青,杜星文.橡胶类材料大变形本构关系及其有限元方法.固体力学学报,1999,20(4): 281
- 5 Bedalov T. Modeling hyperelastic behavior of rubber: A novel invariant-based and a review of constitutive models. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2007, 45(13): 1713
- 6 Treloar L R G. The elasticity of a network of long chain molecules. Rubber Chem Technol, 1943, 16(4): 746
- 7 Kuhn W, Gr \ddot{u} n F. Beziehungen zwischen elastischen Konstanten und Dehnungsdoppelbrechung hochelastischer Stoffe. Kolloid Zeitschrift, 1942, 101(3): 248
- 8 Treloar L R G, Riding G. A Non-Gaussian theory for rubber in biaxial strain. I. Mechanical Properties. Proc of the Royal Society of London Series A, Mathematical and Physical Sciences, 1979, 369(1737): 261
- 9 Wu P D, Van der Gessen E. On improved network models for rubber elasticity and their applications to orientation hardening in glassy polymers. Mechanics and Physics of Solids, 1993, 41(3): 427
- 10 Marckmann G, Verron E, Gornet L, et al. A theory of net-

work alteration for the Mullins effect · J Mechanics and Physics of Solids , 2002, 50(9) :2011

11 James H M, Guth E · Theory of the elastic properties of rubber · J Chem Phys , 1943, 11(10) :455

12 Flory P J · Network structure and the elastic properties of vulcanized rubber · Chem Rev , 1944, 35 :51

13 Arruda E M, Boyce M C · A three dimensional constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic materials · Mechanics and Physics of Solids , 1993, 41(2) :389

14 Elias Zuniga A, Beatty M F · Constitutive equations for a modified non-Gaussian network models of rubber elasticity · Int Eng Sci , 2002, 40(20) :2265

15 Li m G T · Scratch behavior of polymers · PhD Dissertation · Texas A & M University , 2005

16 Bergstrom J S, Boyce M C · Constitutive modeling of the large strain time dependent behavior of elastomers · J Mechanics and Physics of Solids , 1998, 46(5) :931

17 Wu J D, Kenneth M L · Multiaxial and time dependent behavior of a filled rubber · Mechanics of Time-Dependent Materials , 2000, 4(4) :293

18 Tomita Y, Tanaka S · Prediction of deformation behavior of glassy polymers based on molecular chain network model · Int J Solids and Structures , 1995, 32(23) :3423

19 Tomita Y, Lu W, Naito M, et al · Numerical evaluation of micro to macroscopic mechanical behavior of carbon black filled rubber · Int J Mechanical Sciences , 2006, 48(2) :108

20 Shen M, Blatz P J · Energy contribution to rubber elasticity · J Appl Phys , 1968, 39(11) :4937

21 Indukuri K K, Lesser A J · Comparative deformational characteristics of poly(styrene-*b*-ethylene-co-butylene-*b*-styrene) thermoplastic elastomers and cross linked natural rubber · Polymer , 2005, 46(18) :7218

22 杨小震 · 链分子的构象弹性理论 · 中国科学(B) , 2001, 31(1) :78

23 Bischoff J, Arruda E, Grosh K · A new constitutive equation for the compressibility of elastomers at finite deformations · Rubber Chem Technol , 2001, 74(4) :541

(责任编辑 林芳)

《材料导报》研究简报征稿

《材料导报》创刊于1987年,是全国中文核心期刊,中国科技论文统计源期刊(科技核心期刊),中国科学引文数据库来源期刊和CNKI 期刊全文数据库收录期刊。

科学技术的飞速发展使研究成果产出的周期缩短,对快速及时发布科学研究新成果的需求也日益增强。为使科技工作者及其单位抢先获得科技成果的首发权和知识产权,本刊将特设一个新栏目——“研究简报”。此栏目以创新性和快速发布研究成果为特色,主要征集学术性强、具有创新思想的研究报道,以促进成果推广和学术交流。

一 投稿要求

- (1) 研究简报是学术论文、科技报道的一种新形式,是对课题研究成果的快速报道,具有原创性和较强的学术性、创新性。
- (2) 报道内容应为研究课题的最新阶段性或部分科研新成果或进展。
- (3) 文稿应论点明确、论据可靠、数据准确、逻辑严谨、文字通顺。
- (4) 文稿格式与研究论文相同,字数一般不超过6000字。
- (5) 文稿必须经过导师和课题组的严格讨论和审查,保证文稿的质量和原创性,投稿作者主要针对博士、教授及研究员等。稿件中需有第一作者简介、E-mail、电话、通讯地址等,以便联系。
- (6) 研究课题必须为国家或省部级基金资助项目。
- (7) 来稿一律不退,请自留底稿。

二 投稿及刊发

- (1) 投稿时请邮寄2份打印稿到重庆市渝北区洪湖西路18号《材料导报》编辑部,并请在信封上注明“特投研究简报栏目”,同时将稿件的电子版发送至matrev@163.com。
- (2) 投稿一经采用将在3个月内(从投稿之日算起)安排发表。
- (3) 如有一稿多投、剽窃或抄袭行为者,一切后果由作者本人负责。

《材料导报》编辑部