

DOI:10.3969/j.issn.1001-4551.2016.01.007

炭黑增强天然橡胶 Mullins 效应的影响因素研究^{*}

王 鹭,付 宾,杨晓翔^{*}

(福州大学 机械工程及自动化学院,福建 福州 350116)

摘要:针对炭黑增强天然橡胶的 Mullins 效应及其变化规律的问题,对炭黑填充质量分数分别为 15.1%、24.7% 和 38.2% 的天然橡胶进行了单轴拉伸实验,找出了拉伸速率、恢复时间以及炭黑填充含量对炭黑增强天然橡胶 Mullins 效应的影响规律。利用控制单一变量的方法,将拉伸方法设置为程序控制,编写对应的循环拉伸实验方案。在其他条件保持不变时,分别进行了以拉伸速率、恢复时间及炭黑填充含量为变量的单轴拉伸实验,考察了其变化对炭黑增强天然橡胶 Mullins 效应的影响。研究表明,炭黑填充量越大,Mullins 效应越明显。在伸长比小于 1.5 时循环之间恢复的时间越久,Mullins 效应越弱,甚至不体现出明显的软化效应。此外,若伸长比小于 1.5,拉伸循环一定次数后,拉伸速率越大,对应曲线的 Mullins 效应越弱,甚至消失。但是,随着伸长比的增大,Mullins 效应会逐渐加强。

关键词:炭黑增强;单轴拉伸;Mullins 效应;拉伸速率;恢复时间

中图分类号:TH145;TB332;O348.3

文献标志码:A

文章编号:1001-4551(2016)01-0037-06

Influence factors of Mullins effect on carbon-reinforced natural rubber

WANG Lu, FU Bin, YANG Xiao-xiang

(School of Machine Engineering and Automation, Fuzhou University, Fuzhou 350116, China)

Abstract: Aiming at discovering the change rule of Mullins effect on carbon-reinforced natural rubber, 3 kinds of natural rubber test pieces filled with different mass fractions for 15.1%, 24.7% and 38.2% were loaded in simple tension from their virgin states to find out what changes can be brought out by different stretching rate, recovery time and the amount of carbon black. Simple variable method was used, and all the experiments were under process control. Corresponding stretching scheme was applied respectively in the test researching for stretching rate, recovery time and the amount of carbon black to study these factors' influences to Mullins effect. The results indicate that Mullins effect is intensified when the rubber is filled with larger amount of carbon black. In addition, when extension ratio is less than 1.5, the longer the recovery time is given between circles, the weaker the Mullins effect becomes and even disappears. Moreover, the results show that if the extension ratio is less than 1.5, Mullins effect gets weaker as the stretching rate increases which can be seen clearly after some certain circles. However, as the deformation goes larger, Mullins effect becomes stronger and finally be a characteristic of the stretch curves.

Key words: carbon-reinforced; simple tension; Mullins effect; stretching rate; recovery time

0 引 言

天然橡胶被公认为是性能最佳的通用性橡胶而被广为应用,又因为其具有特别优异的弹性及低生热性能,成为轮胎的主导原料橡胶,特别是在钢丝子午线轮

胎和飞机轮胎中,至今仍没有一种合成橡胶能替代^[1]。此外,天然橡胶还在工业、农业、国防、医疗等各个领域广泛应用。为了加强橡胶的力学性能,人们一般会在橡胶中加入填充补强剂,它对橡胶的拉伸性能有着重要影响。

收稿日期:2015-09-08

基金项目:国家自然科学基金资助项目(11372074)

作者简介:王 鹭(1990-),女,浙江衢州人,硕士研究生,主要从事炭黑填充橡胶的复合材料的力学性能方面研究. E-mail:1049715157@qq.com

通信联系人:杨晓翔,男,博士,教授,博士生导师. E-mail:yangxx@fzu.edu.cn

L. Mullins^[2]首次提出了填充橡胶在进行拉伸后,其材料性能会发生改变。后人以其名字将这种现象命名为 Mullins 效应(即应力软化现象,后文中不再作说明)。Mullins 效应是指对炭黑增强橡胶进行拉伸时,第一次达到某一应变(或拉伸比)所需的应力总是大于后续重加载所需的应力值。即便拉伸试样放置一段时间后再进行拉伸,其拉伸曲线也总是低于前一次拉伸得到的曲线。Mullins 和 Tobin^[3-4]还提出了橡胶在拉伸过程中先处于“硬相”,随着应变的增大进入到“软相”,并提出了相应的“双相”模型,Johnson & Beatty^[5]对该两相模型进行了改进。F. Bueche^[6]研究了硫化时间、炭黑填充量、实验温度以及固化时间对 Mullins 效应的影响。Harwood 和 Payne^[7]对 Tobin 和 Mullins 提出的模型进行了补充。随后,M. A. Johnson 和 M. F. Beatty^[8]对 Tobin&Mullins 的模型进行了扩展研究,将单轴拉伸应力软化理论应用于描述橡胶条重复拉伸时的横向振动行为。Ogden 和 Roxburgh^[9]提出了基于伪弹性理论的唯象模型,其不仅能用于单轴拉伸情况,也可以应用在多轴拉伸情况。该模型忽略了残余应变的影响。Ogden 和 Dorfmann^[10-11]研究了伪弹性模型在颗粒增强橡胶的加载、部分卸载、重加载过程中的应用,利用耗散函数来计算模型中加载和卸载时的能量耗散情况。

本研究主要通过实验方法探讨恢复时间、拉伸速率及炭黑填充量对 Mullins 效应的影响。

1 炭黑增强机理

增强是指让橡胶的拉伸强度、撕裂强度及耐磨耗性同时获得显著提高的作用。目前炭黑是最常用的补强剂,它能显著提高橡胶制品的强度和使用寿命,还能改善橡胶的加工性能。本研究中采用的炭黑为 N330(即高耐磨炭黑)。一般来说,炭黑的填充份数越高,补强作用越明显。

虽然,人们在不断地完善炭黑增强橡胶机理模型,但至今仍没有一种经典理论或学说可以全面解释炭黑对橡胶的补强机理。目前,用以解释炭黑补强橡胶机制的理论主要有 5 种^[12]:流体力学补强机理、弱键和强键学说、炭黑粒子与橡胶链的有限伸长理论、壳层模型理论和橡胶大分子链滑动学说。5 种理论中,分子

链滑动模型作为一种唯象模型虽然无法定量说明补强效应,但是对于 Mullins 效应的解释最为直观完善^[13]。分子链滑动理论是由 Dannenberg^[14]提出的。他认为炭黑补强是由于外力作用使炭黑粒子表面的橡胶分子链发生滑动从而使应力重新均匀分布,达到了提高橡胶强度的效果。

2 影响 Mullins 效应的因素

为了直观地理解应力软化现象,文献[15]中忽略了应力松弛在加载和卸载过程中造成的影响。Mullins 效应如图 1 所示。3 个循环的最大拉伸率(应变)分别对应 A、B、C 3 点所对应的值,对于应变小于等于 A 点应变时,第一次拉伸所需要的应力总是大于第二次和第三次拉伸所需应力,而应变小于等于 B 点应变时,第二次拉伸所需应力又大于第三次拉伸所需应力,以此类推,初次拉伸到达的最大应变处所需的应力总是大于后续拉伸到该最大值处所需应力的值。而图 1 中 ABC 所在的曲线被称之为主加载曲线,是初次加载的应力应变关系曲线,重加载的曲线均低于该曲线。

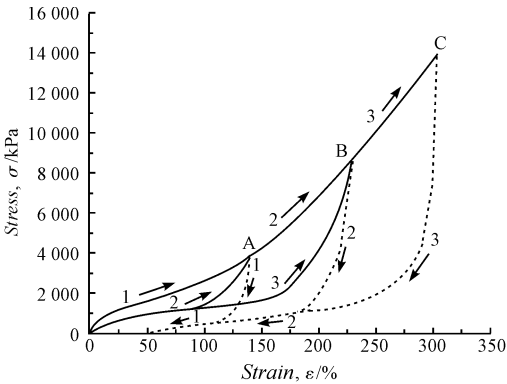


图 1 Mullins 效应

经过大量的研究,人们发现橡胶种类、硫化时间、炭黑填充量及填充炭黑种类、实验温度、恢复温度、应变率、变形历史等诸多因素都对 Mullins 效应(也称应力软化效应)有显著的影响。本研究将讨论拉伸速率、恢复时间及炭黑含量对应力软化效应的影响。

3 实验及结果分析

本研究根据 GB528-2009 制备 I 型橡胶哑铃形状试样若干,进行单向拉伸实验,橡胶配方如表 1 所示。

表 1 橡胶配方表(质量份)

橡胶代号	天然橡胶 10#(STR)	N330 炭黑	氧化锌	硬脂酸	防老剂 4020	硫磺	促进剂 NS	合计	炭黑质量分数/%
NR-1	100	20	5	3	1	2.5	0.7	132.2	15.1
NR-2	100	36.73	5	3	1	2.5	0.7	148.9	24.7
NR-3	100	69.37	5	3	1	2.5	0.7	181.6	38.2

生产时,即便橡胶的配方相同,并且硫化工艺完全相同,制造出来的橡胶也会有所差别。所以,本研究对于同一拉伸速率考察不同恢复时间的实验采用同一根橡胶来做,同一恢复时间考察不同拉伸速率影响的实验亦然。

3.1 恢复时间对 Mullins 效应的影响

本研究设置恢复时间为 0, 及 5 倍、10 倍于单个拉伸周期的时间,并进行单轴拉伸实验,拉伸速率分别为 300 mm/min、60 mm/min 和 12 mm/min,讨论恢复时间

对拉伸性能的影响(本研究中实验均在室温下进行)。以 NR-3 为例,不同拉伸速率对应的各循环应力应变情况如图 2 所示。

从图 2 中可以看出,在各循环曲线伸长比大于 1.5 时,各循环曲线,随着循环次数的增加,相同伸长比所需的应力变小,发生了非常明显的应力软化效应。随着循环次数的增加,应力软化效应逐渐变小,曲线趋近重合,Mullins 效应被消除。

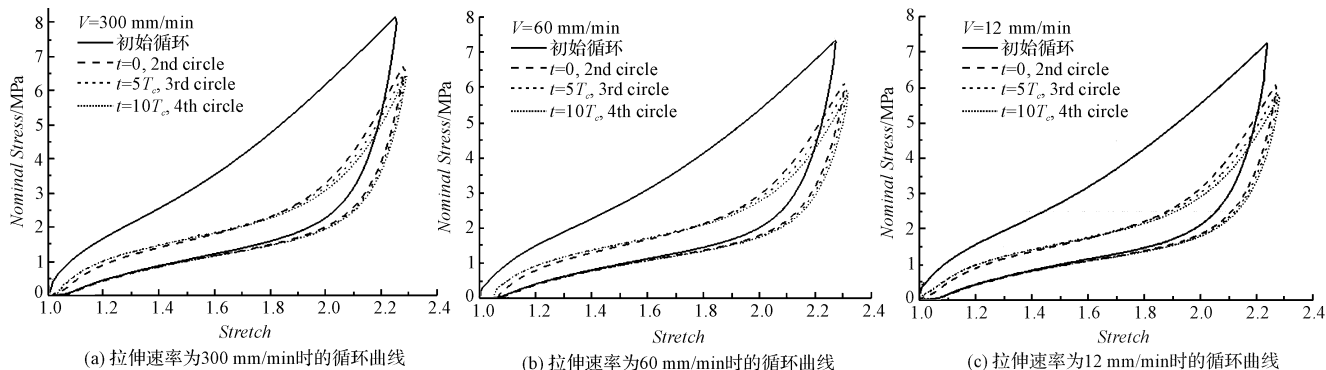


图2 不同拉伸速率对应的各循环应力应变情况

W. L. Holt^[16]提出橡胶在一系列的拉伸之后,卸载放置一段时间,应力应变特性能够得到一定程度的恢复,但是,不能完全恢复,再次进行拉伸时会继续发生应力软化现象,随着拉伸次数的增加,对应同一伸长比所需的应力减小,直到稳定,则完全消除应力软化效应。

不同拉伸速率分对应各加载曲线应力应变情况如图 3 所示。

由图 2 可以看出,在伸长大于 1.5 之后,无论循环间恢复时间是多少,各个循环的曲线都非常符合 W. L. Holt 所提出的结论,随着拉伸次数的增加,应力软化持续发生,直到稳定。但是,观察图 3 可以发现,在伸长比小于 1.5 时,并没有发生明显的应力软化效应。并且总是恢复时间越长,曲线越高(图中恢复时间为 5 倍和 10 倍的曲线几乎重合)。

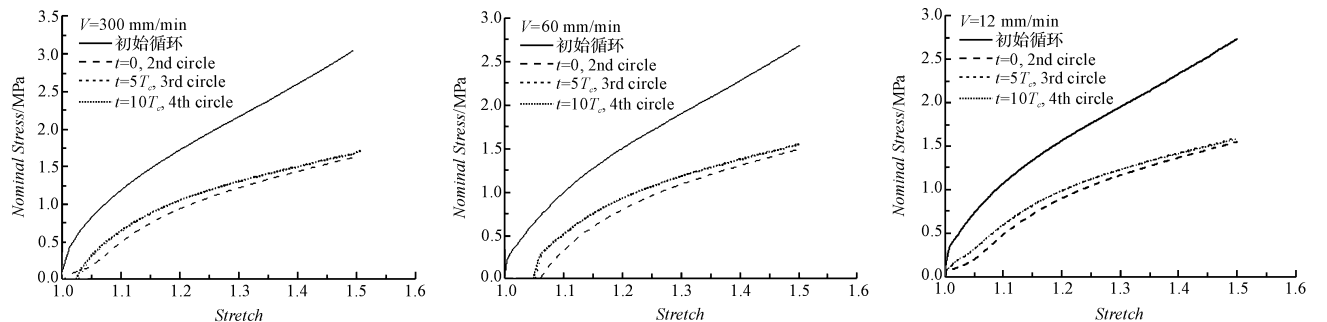


图3 不同拉伸速率分对应各加载曲线应力应变情况

所以,在伸长比小于 1.5 时,恢复时间对橡胶的力学性能有显著影响,橡胶卸载后的恢复时间越长,应力应变特性恢复情况越好,此时没有表现出应力软化现象。而随着伸长比的继续增大,Mullins 效应会逐渐增强,体现应力软化现象。

3.2 拉伸速率对 Mullins 效应的影响

通过 3.1 节的实验可知,恢复时间为拉伸时间 10 倍时,橡胶的恢复情况已经基本趋于稳定。因此,在控

制恢复时间不变,考虑拉伸速率对 Mullins 效应影响的实验中,只考虑 $t = 10 T_c$ 的情况如图 4、图 5 所示。

由图 4 和图 5 可以发现,在伸长比大于 1.5 时,拉伸速率对 Mullins 效应没有影响,随着拉伸次数的增加,持续产生应力软化现象。

但是,在伸长比小于 1.5 时,情况发生了变化。各循环加载曲线从高到低分别对应循环顺序为 1-2-5-4-3。第三到第五循环,遵循的规律为随着拉伸速率的增

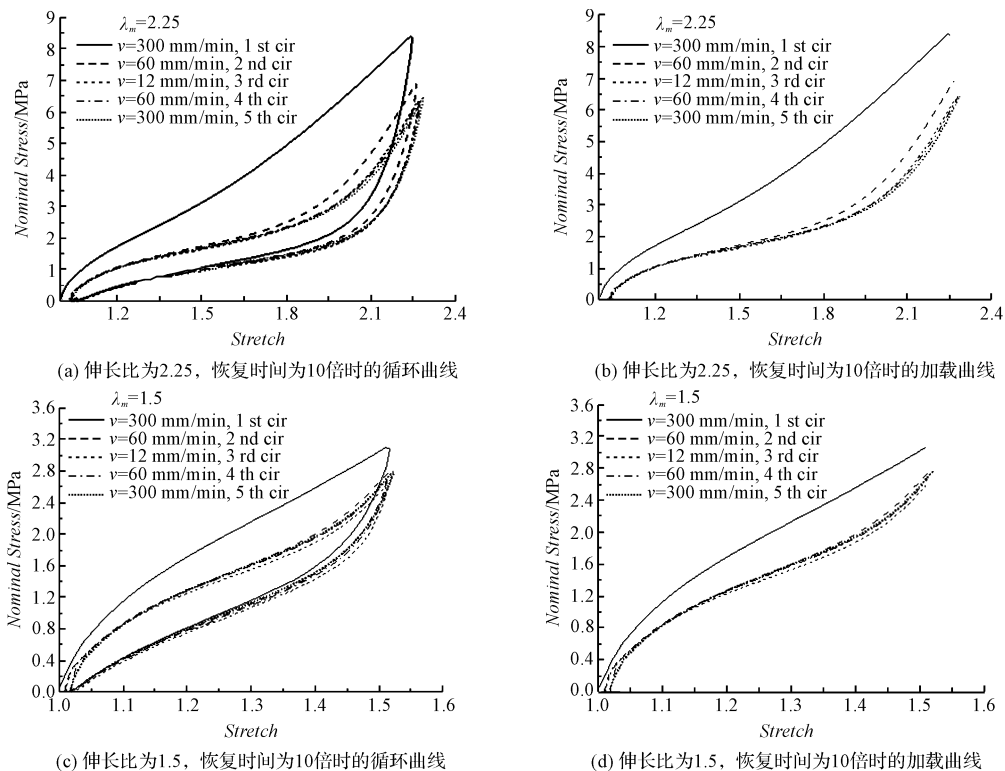


图4 循环伸长比为2.25和1.5,循环间恢复时间为10倍于拉伸时间时对应的应力应变曲线

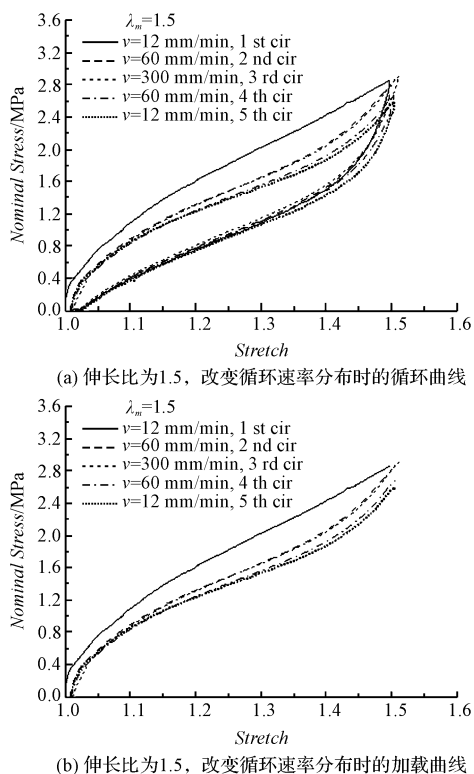


图5 循环伸长比为1.5,改变循环拉伸速率分布,对应的应力应变曲线

的增加而增加。为了确认造成前面3个循环曲线分布的真正原因,本研究通过改变拉伸速率的分布,进行了新的实验,结果如图5所示。所有循环的曲线高低分布都遵循 Mullins 效应,即应力软化现象明显。而最后三循环则同时还满足随着速率的增大,相同伸长比对应的应力值增大。所以,对于同种橡胶,伸长比小于1.5时,在一定循环次数之后(本研究中为3次),Mullins 效应消失,并且随着拉伸速率的增大,对应相同伸长比的名义应变增大。

其实,根据金属塑性理论^[17],随变形速率的增大,由于没有足够的时间完成塑性变形,金属的实际应力会提高。例如,金属的位错运动、滑移面由不利方向向有利方向转动等需要时间,如果变形速率大,则塑性变形来不及在整个体积内均匀地传播开。对于橡胶,变形速率的提高也会带来相似的影响,拉伸速率越大,对应相同拉伸比模量越大,不过相较于金属而言,表现得不那么明显。此外,考虑到橡胶变形历史对时间的依赖性^[18],应力松弛也是造成橡胶模量随拉伸速率增大而增大的一个重要原因。

3.3 炭黑填充含量对 Mullins 效应的影响

为了讨论炭黑填充含量对橡胶 Mullins 效应的影响,本研究对比了3种橡胶在同一拉伸速率下第一循环拉伸曲线与第四循环拉伸曲线如图6、图7

加,对应同一伸长比所需的应力增大,而没有体现应力软化效应。而第一到第三循环,同时体现了两种规律,即同一伸长比所需的应力随着拉伸次数以及拉伸速率

所示。

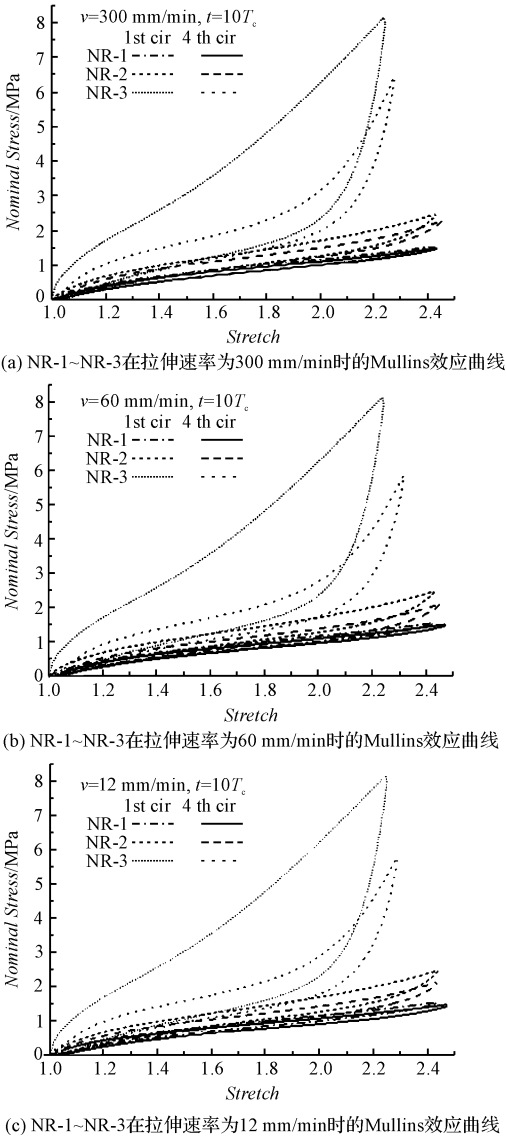


图6 NR-1 ~ NR-3 在不同拉伸速率下的 Mullins 效应曲线

可以发现,对于同一拉伸速率和恢复时间(恢复时间均采用 10 倍的循环拉伸时间),炭黑填充含量越高,橡胶对应的拉伸曲线越陡,第四循环和第一循环之间的应力软化效应也越明显。

观察图 7 可以看出:①炭黑含量越高,初始循环和第四循环加载曲线之间的面积越大,Mullins 效应越明显;②炭黑含量越高,初始模量也越大,拉伸曲线越陡。

4 结束语

本研究通过单向拉伸实验,讨论了恢复时间、拉伸速率以及炭黑填充含量对炭黑增强橡胶 Mullins 效应

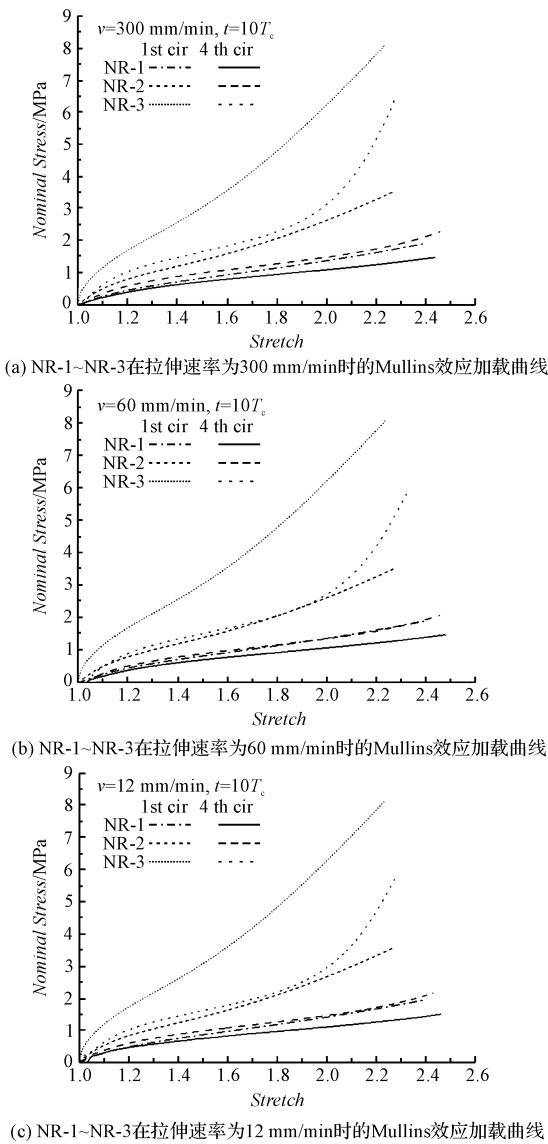


图7 NR-1 ~ NR-3 在不同拉伸速率下的 Mullins 效应曲线的加载曲线

的影响。结果表明:在伸长比大于 1.5 时,橡胶存在明显的 Mullins 效应。并且,炭黑填充含量越大,对应橡胶的初次拉伸曲线越陡,其与第四循环曲线之间的应力软化现象越明显。而在伸长比小于 1.5,其他条件不变的情况下:①循环间卸载后恢复时间越长,由上一循环加载造成的损伤恢复情况越好,对应下一循环的拉伸曲线应力软化现象越弱,甚至不出现应力软化;②拉伸一定循环之后(本研究中橡胶为 3 次)拉伸速率越大,相同伸长比对应的应力值越大,不出现应力软化现象。伸长比增大到一定程度后,Mullins 效应才开始显现,并逐渐明显。

了解影响 Mullins 的因素及其机理,对于进一步了解炭黑增强天然橡胶材料的力学性能有重要意义。本研究结果表明,拉伸速率、恢复时间及炭黑填充量对于

Mullins 效应都有重要影响。实际上,除此之外,在各种橡胶工业元件的使用过程中,温度也是对其力学性能影响的重要因素。所以,笔者今后将利用高低温箱,进行一系列的拉伸实验,进一步讨论温度对炭黑增强天然橡胶力学性能的影响。

参考文献 (References):

- [1] 曾守信,于清溪. 橡胶制品生产手册[M]. 北京:化学工业出版社,2006.
- [2] MULLINS L. Effect of Stretching on the Properties of Rubber [J]. **Journal of Rubber Research**,1947(16):275-289.
- [3] MULLINS L, TOBIN N R. Theoretical model for the elastic behaviour of filled-reinforced vulcanized rubbers[J]. **Rubber Chem. Technol**,1957(30):551-557.
- [4] MULLINS L. Softening of rubber by deformation[J]. **Rubber Chem. Technol**,1969(42):339-362.
- [5] JOHNSON M A, BEATTY M F. The mullins effect in uniaxial extension and its influence on the transverse vibration of a rubber string[J]. **Continuum Mechanics and Thermodynamics**,1993,5(2):83-115.
- [6] BUECHE F. Mullins Effect and Rubber-Filled Interactionp [J]. **Journal of Applied Polymer Science**,1961(15):271-281.
- [7] HARWOOD J A C, PAYNE A R. Stress softening in natural rubber vulcanizates. part 111. carbon black-filled vulcanizates [J]. **Journal of Applied Polymer Science**, 1966(10):315-324.
- [8] JOHNSON M A, BEATTY M F. A constitutive equation for the mullins effect in stress controlled uniaxial extension experiments[J]. **Continuum Mech anics and Thermodyn amics**,1993,5(5):301-318.
- [9] OGDEN R W, ROXBURGH D G. A pseudo-elastic model for the Mullins effect in filled rubber[J]. **The Royal Society**,1999(455):2861-2877.
- [10] DORFMANN A, OGDEN R W. A pseudo-elastic model for loading, partial unloading and reloading of particle-reinforced rubber [J]. **International Journal of Solids and Structure**,2003(40):2699-2714.
- [11] DORFMANN A, OGDEN R W. A constitutive model for the Mullins effect with permanent set in particle-reinforced rubber[J]. **International Journal of Solids and Structure**,2004(41):1855-1878.
- [12] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]北京:中国石化出版社,1997.
- [13] 关兵峰,魏海捷,马国富,等. 炭黑填充橡胶补强机理的研究进展[J]. **特种橡胶制品**,2010,31(2):59-64.
- [14] DANNENBERG E M. Molecular slippage mechanism of reinforcement[J]. **Transactions of the Institution of the Rubber Industry**,1966,42(1):26-42.
- [15] BAUMAN J T. Fatigue, stress, and strain of rubber components:a guide for design engineers[M]. **Arlington, TX, USA: Hanser Publications**,2008(21):10-18.
- [16] HOLT W L. Behavior of Rubber under Repeated Stresses [J]. **Industrial and engineering chemistry**,1931(43):1471-1475.
- [17] 李 尧. 金属塑性成形原理[M]2 版. 北京:机械工业出版社,2004.
- [18] BERGSTROM J S, BOYCE M C. Constitutive modeling of the large strain time-dependent behavior of elastomers[J]. **J. Mech. Phys. Solids**,1998(46):931-954.

[编辑:李 辉]

本文引用格式:

王 鹭,付 宾,杨晓翔. 炭黑增强天然橡胶 Mullins 效应的影响因素研究[J]. 机电工程,2016,33(1):37-42.

WANG Lu, FU Bin, YANG Xiao-xiang. Influence factors of mullins effect on carbon-reinforced natural rubber[J]. **Journal of Mechanical & Electrical Engineering**, 2016,33(1):37-42.

《机电工程》杂志: <http://www.meem.com.cn>