

深冷环境下密封橡胶的力学性能研究

顾铨璋

(上海宇航系统工程研究所 结构系统研究室, 上海 201109)

摘要:在深冷环境下密封橡胶易发生变脆、丧失高弹性等现象,从而导致密封性能降低。密封橡胶的力学性能是评估密封可靠性的重要参数。选择低苯基硅橡胶及以低苯基硅橡胶为基体分别添加全氟聚醚油和聚酰亚胺粉的改性橡胶为研究对象,考察3种橡胶在超低温下的力学性能,在常温(23 ℃)和超低温(-196 ℃)下进行单轴拉伸和压缩永久变形试验,并利用有限元软件Abaqus超弹性材料拟合模块对本构模型进行参数模拟,探讨Mooney-Rivlin模型、Ogden模型和Yeoh模型对超低温下密封橡胶的适用性。结果表明:在超低温下,聚酰亚胺粉改性低苯基硅橡胶的密封性能优于其他两种橡胶材料;在单轴拉伸试验拟合中,Yeoh模型拟合误差较小;在压缩试验拟合中,Mooney-Rivlin模型和Ogden模型能更准确地描述橡胶力学性能。

关键词:密封;橡胶;深冷环境;超弹性本构模型

中图分类号:TQ333.93;O241.82

文献标志码:A

文章编号:2095-5448(2021)08-0375-07

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2021.08.0375



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

航天事业的快速发展对密封安全性和可靠性都提出更高的要求。在复杂和极端的环境下,密封性能将直接影响整个产品结构性能。橡胶材料由于其高弹性、耐渗透和耐腐蚀等性能,在密封制品中得到广泛的应用。

随着温度的变化,橡胶会呈现粘流态、橡胶态和玻璃态3种不同的力学形态^[1]。在深冷环境下密封橡胶材料会变脆,丧失高弹性,压缩变形过大,从而导致密封性下降甚至失效^[2]。因此提高深冷环境下密封橡胶的可靠性具有重要意义。在低温情况下评估橡胶的力学性能主要测试拉伸强度、拉伸伸长率、冲击强度、压缩永久变形和耐寒系数等参数^[3]。

前期研究中丁腈橡胶(NBR)在超低温下的单轴拉伸和压缩永久变形试验结果表明,在超低温(-180 ℃)下,NBR拉伸和压缩变形后回复程度远远不能满足深冷环境下橡胶的密封性要求。因

此,综合考虑密封橡胶的耐低温性能和力学性能要求,本工作选择低苯基硅橡胶^[4]及以低苯基硅橡胶为基体分别添加一定比例全氟聚醚油和聚酰亚胺粉的改性橡胶,通过对3种耐低温橡胶材料的常温下拉伸和压缩以及超低温下单轴拉伸和压缩永久变形试验,并提取试验中节点的工程应力-应变数据,利用有限元软件Abaqus超弹性材料拟合模块对3种本构模型进行参数模拟,研究3种橡胶在超低温下的力学性能,对比Mooney-Rivlin模型、Ogden模型和Yeoh模型拟合结果与工程应力-应变曲线,探讨各模型在超低温下的适用性,为提升深冷环境下密封橡胶的可靠性提供研究基础。

1 实验

1.1 橡胶材料

低苯基硅橡胶记为样品1,全氟聚醚油改性橡胶记为样品2,聚酰亚胺粉改性橡胶记为样品3。

1.2 力学性能测试

1.2.1 常温试验

常温下拉伸试验按照GB/T 528—2009《硫化

作者简介:顾铨璋(1987—),男,上海人,上海宇航系统工程研究所工程师,硕士,主要从事航天结构强度研究工作。

E-mail:chengzhanggu@163.com

橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行,压缩试验按照GB/T 7759.1—2015《硫化橡胶或热塑性橡胶压缩永久变形的测定 第1部分:在常温及高温条件下》进行。仪器采用日本岛津公司生产的250 kN电子万能试验机。试验温度为标准实验室温度(23 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ 。夹持器移动速率为 (500 ± 50) $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。拉伸试样为哑铃形,试验长度为 (20.0 ± 0.5) mm ,厚度为 (2.0 ± 0.2) mm 。压缩试样为圆柱形,直径和高度均为 (10.0 ± 0.5) mm 。试验按样品分为3组,每组拉伸和压缩试验重复3次。

将试样对称地夹在万能试验机的上下夹持器上,使试样横截面受力均匀。在整个试验过程中连续监测位移和力的变化,精度控制在 $\pm 2\%$ 。

1.2.2 超低温试验

超低温下拉伸试验按照GB/T 528—2009进行,压缩试验按照GB/T 7759.2—2014《硫化橡胶或热塑性橡胶 压缩永久变形的测定 第2部分:在低温条件下》进行。仪器选择250 kN电子万能试验机配合低温环境箱。试验温度为 -196 $^{\circ}\text{C}$ 。试验按样品分为3组,每组拉伸和压缩试验重复6次。

在压缩试验中,试样在规定的低温条件下保持一定时间,然后在低温下释放压缩,使试样在自由状态下恢复,每隔规定时间测量试样高度。

2 结果与讨论

2.1 常温试验结果

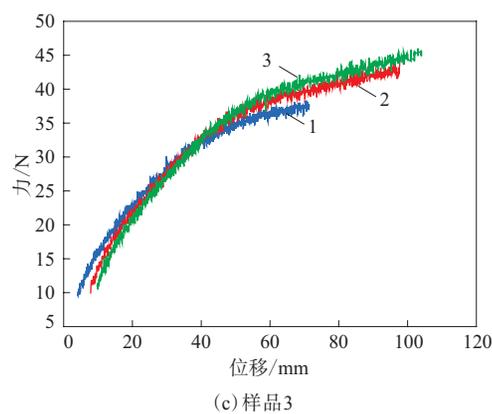
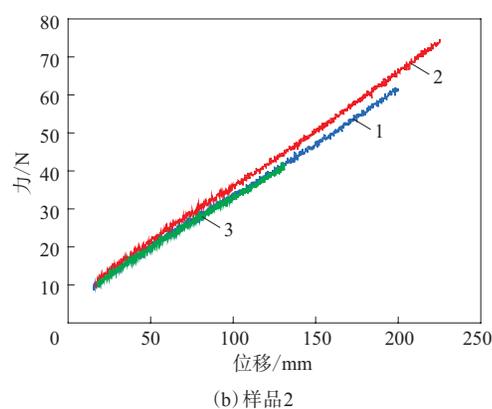
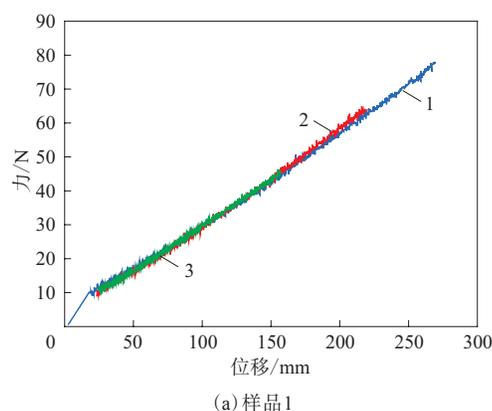
图1和2所示分别为常温拉伸和压缩试验样品的力-位移曲线。

2.2 超低温试验结果

图3和4所示分别为超低温拉伸和压缩试验样品的应力-应变曲线。

评估超低温下橡胶的密封性能,其拉伸强度和拉断伸长率等是重要的力学性能评估参数。由图3可知,在超低温(-196 $^{\circ}\text{C}$)下,样品1,2,3的拉断伸长率(6次试验数据平均值)分别为0.875%,0.937%,1.047%,样品3的拉断伸长率最高,且拉伸强度高于样品1和2。

由图4可知,样品1,2,3的压缩强度(6次试验数据平均值)分别为137.17,141.36,204.62 MPa,

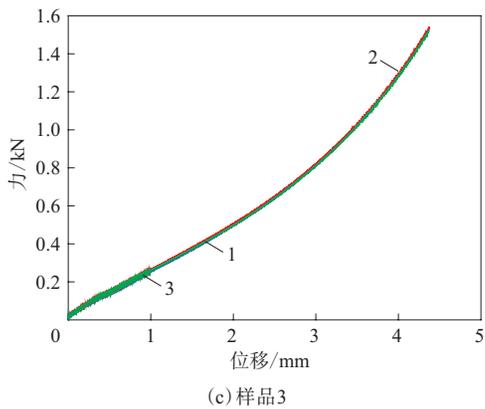
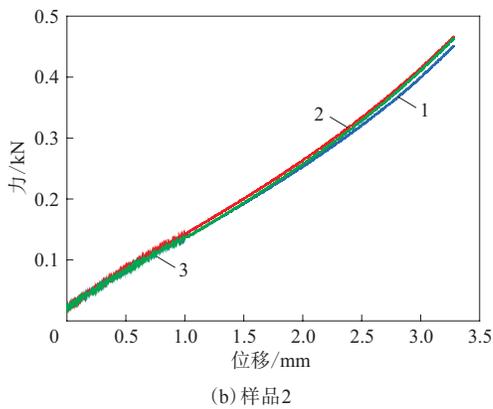
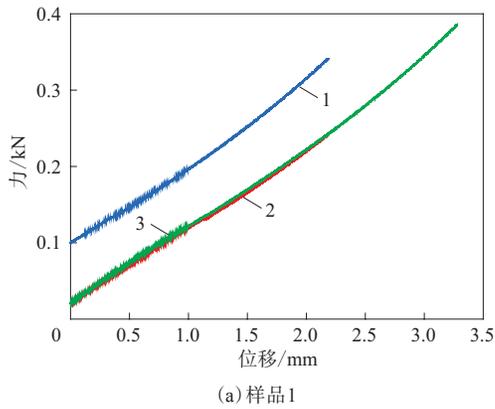


拉伸试验序号:1—1;2—2;3—3。

图1 常温拉伸试验样品的力-位移曲线

样品3的压缩强度最高,且压缩延伸率均值也高于样品1和2。

橡胶的密封性极大地取决于拉伸和压缩变形后恢复程度。综合上述试验结果,在超低温下,样品3拉伸强度和压缩强度较高,回弹性能较好,力学性能优异,能较好地满足深冷环境下橡胶密封的要求。

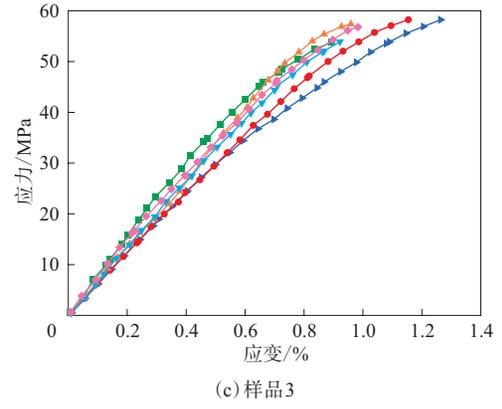
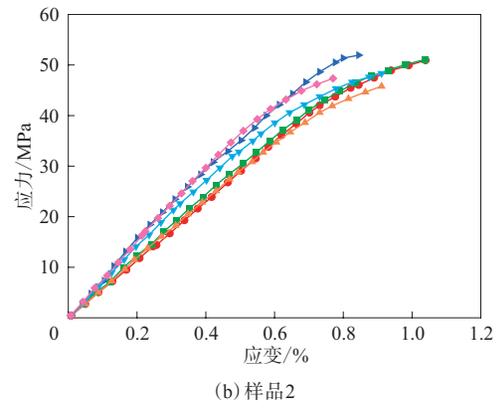
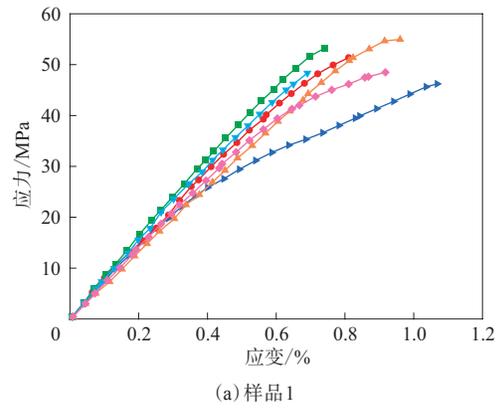


压缩试验序号: 1—1; 2—2; 3—3。

图2 常温压缩试验样品的力-位移曲线

2.3 超弹性本构模型拟合结果

超弹性本构模型大致分为两类: 热力学统计模型和唯象学模型^[5]。统计热力学方法认为弹性体是很多任意取向的、长的柔性分子链通过分子间稀疏的交联点组成的分子网络^[6]。唯象学描述方法认为在未变形状态下橡胶为各向同性材料, 这样应变能密度就可以表示成主伸长率或者变形张量的3个不变量的函数。常用的唯象学模



拉伸试验序号: 1—1; 2—2; 3—3; 4—4; 5—5; 6—6。

图3 超低温拉伸试验样品的应力-应变曲线

型主要有多项式模型和Ogden模型^[7]等, 其中常用的多项式模型有Mooney-Rivlin模型和Yeoh模型等。

Mooney-Rivlin模型最早由Mooney于1940年提出^[8], Rivlin对其进行了完善, 用应变能密度函数形式来描述^[9]。Mooney-Rivlin模型可以较好地拟合不可压缩橡胶材料中等应变范围的应变能, 是

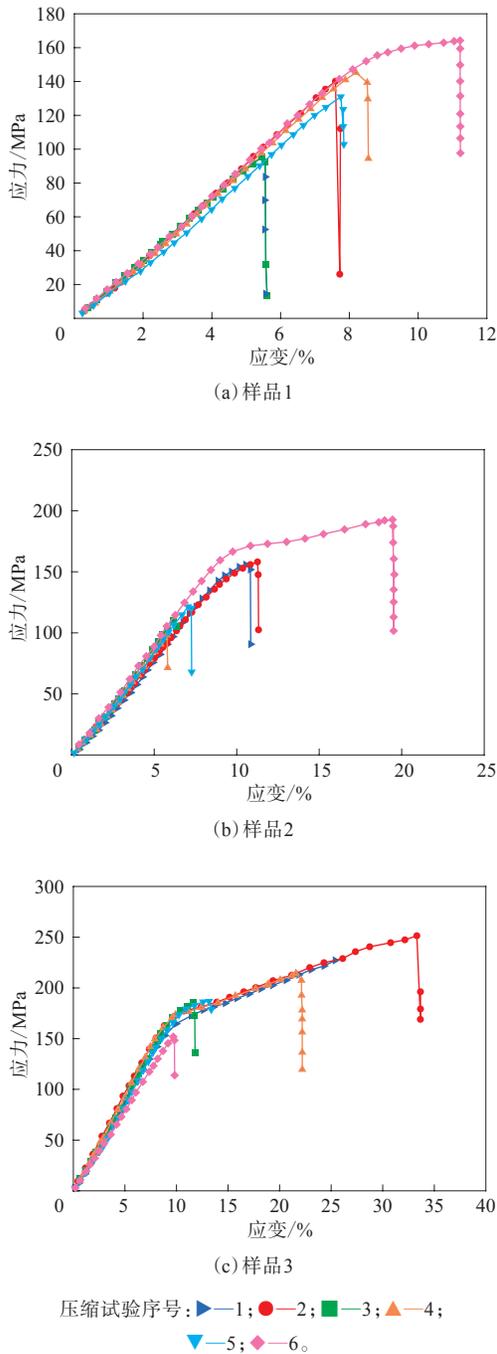


图4 超低温压缩试验样品的应力-应变曲线

广泛应用的模型之一。其应变能密度函数可按式(1)表达。

$$W = \sum_{i+j=1}^N C_{ij} (\bar{I}_i - 3)^i (\bar{I}_j - 3)^j + \sum_k \frac{1}{d_k} (J - 1)^{2k} \quad (1)$$

式中: W 为应变能密度; C_{ij} 为材料常数; \bar{I}_i 为第*i*应变偏量不变量 ($i=1, 2, 3$); d_k 为材料的不可压缩参数, J 为体积比。随着*N*增大, 模型对橡胶力学行为拟

合精度越高, 但随着*N*值增大, 计算量也越大。本工作采用*N*=2的Mooney-Rivlin模型。

Yeoh模型^[10]为三阶减缩多项式模型, 该模型能够较好地预测多轴试验数据, 并且能够适合橡胶材料不同的变形状态, 尤其在中等变形到大变形范围时的精度较高, 其弱势在于不能很好地对双轴试验数据进行拟合。Yeoh模型的密度函数可按式(2)表述:

$$W = \sum_{i=1}^N C_{i0} (\bar{I}_1 - 3)^i + \sum_k \frac{1}{d_k} (J - 1)^{2k} \quad (2)$$

Ogden模型是较常见的以主伸长率来表征应变能密度函数的一种本构模型, 它不需要应变能函数是主伸长偶函数的假设, 直接采用伸长率为自变量, 将应变能密度函数作为可分离的函数, 同时克服了采用应变不变量导致的关系复杂问题。Ogden模型的密度函数表达式如下^[7]:

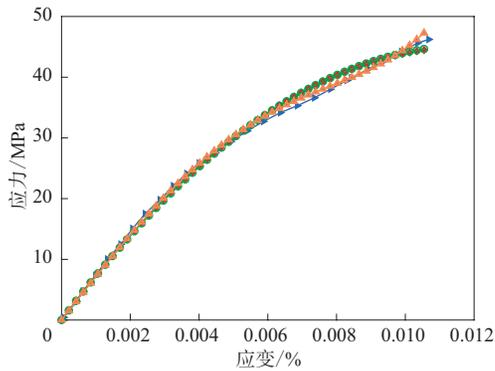
$$W = \sum_{i=1}^N \frac{\mu_i}{\alpha_i} C_{i0} (\lambda_1^{\alpha_i} + \lambda_2^{\alpha_i} + \lambda_3^{\alpha_i} - 3) + \sum_k \frac{1}{D_k} (J - 1)^{2k} \quad (3)$$

式中, $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ 为3个主伸长比(主延伸率), μ_i, α_i 和 D_k 为材料常数。

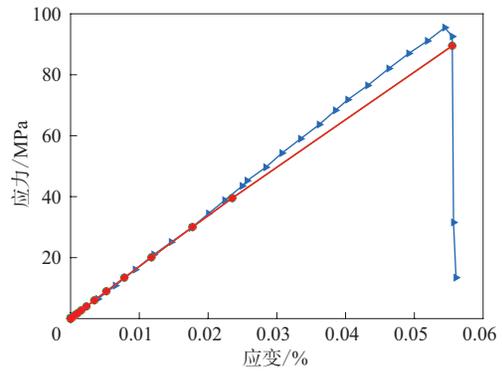
在低温情况下橡胶本构选择时, 通过试验数据对各本构模型参数进行拟合, 讨论各模型的适用性, 最终选定较为合适的本构。已有工作表明, 对于橡胶低温本构, Mooney-Rivlin模型、Yeoh模型和Ogden模型表现得较为稳定^[11-13]。

在各组拉伸和压缩试验中, 提取一组工程应力-应变数据, 使用Abaqus超弹性材料拟合模块, 对3种本构模型进行参数模拟[Mooney-Rivlin模型 ($N=2$), Ogden模型 ($N=2$), Yeoh模型 ($N=3$)]。3种模型仿真结果与试验结果对比如图5和6所示。3种样品超低温拉伸和压缩试验中各本构模型拟合参数如表1所示。

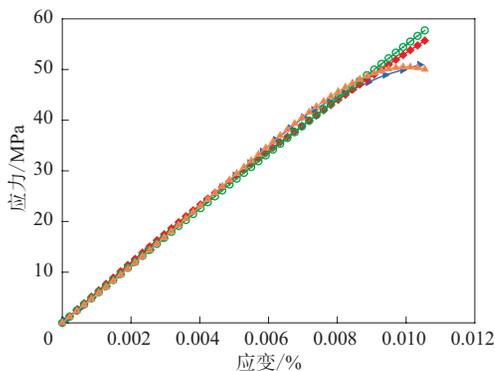
从图5可以看出: 在超低温拉伸试验中, 当应力较小时, 3种模型拟合结果与试验结果符合度均较好; 随着应力趋近于拉伸强度, 拟合数据与试验数据差值增大。对比3种模型, Mooney-Rivlin模型与Ogden模型拟合结果的差异较小。在图5(a)中, Mooney-Rivlin模型拟合数据的误差约为3.7%, Yeoh模型误差约为2.3%。在图5(b)和(c)



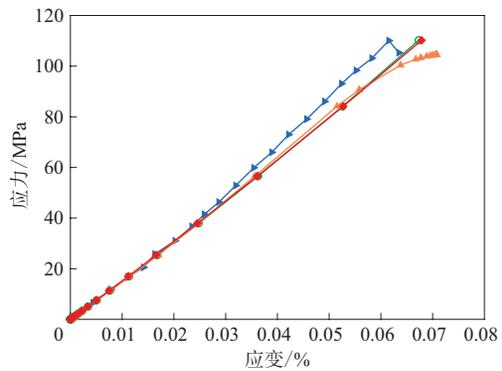
(a) 样品1



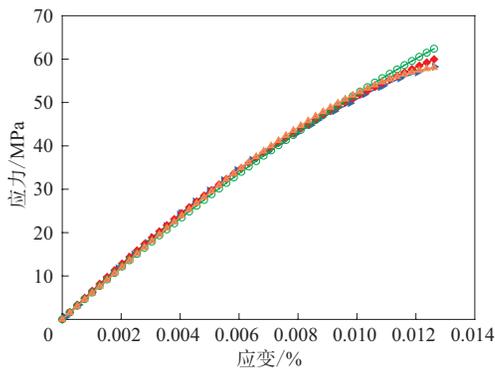
(a) 样品1



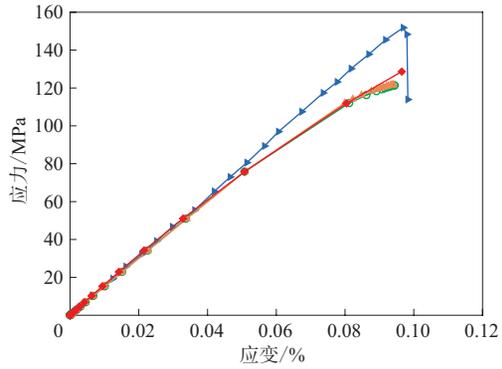
(b) 样品2



(b) 样品2



(c) 样品3



(c) 样品3

▲—试验曲线；◆—Mooney-Rivlin模型拟合曲线；○—Ogden模型拟合曲线；▲—Yeoh模型拟合曲线。

图5 超低温拉伸试验与3种本构模型拟合结果对比中, Yeoh模型拟合曲线与试验曲线较为吻合。

从图6可以看出:在超低温压缩试验拟合中, Mooney-Rivlin模型与Ogden模型拟合结果的差异较小,这与拉伸试验拟合类似。但在压缩试验拟合中, Yeoh模型计算出的应力偏小,与试验数据偏差较大。

综上所述,在超低温拉伸试验拟合中, Yeoh模

注同图5。

图6 超低温压缩试验与3种本构模型拟合结果对比, 误差较小;在超低温压缩试验拟合中, Mooney-Rivlin模型和Ogden模型的适用性更好。

3 结论

本工作针对深冷环境下3种耐低温橡胶的密封可靠性进行研究。通过对超低温下各橡胶材料的力学性能进行试验研究,并以拉伸和压缩试验数据为基础,得出Mooney-Rivlin模型($N=2$)、

表1 超低温各本构模型拟合参数

样品试验	本构模型		
	Mooney-Rivlin模型	Ogden模型	Yeoh模型
样品1超低温拉伸试验	$C_{10} = -53\ 361.470\ 3$ $C_{01} = 54\ 633.659\ 9$	$\mu_1 = -104\ 463.38$ $\alpha_1 = 1.999\ 962\ 31$ $\mu_2 = 106\ 989.128$ $\alpha_2 = -2.000\ 037\ 39$	$C_{10} = 1\ 201.746$ $C_{20} = -1\ 477\ 356.87$ $C_{30} = 1\ 579\ 233\ 504$
样品2超低温拉伸试验	$C_{10} = -12\ 989.814\ 2$ $C_{01} = 14\ 012.525$	$\mu_1 = -7\ 077.924\ 77$ $\alpha_1 = 2.000\ 056\ 99$ $\mu_2 = 8\ 987.160\ 49$ $\alpha_2 = -1.999\ 928\ 79$	$C_{10} = 924.070\ 792$ $C_{20} = 403\ 552.169$ $C_{30} = -1\ 211\ 556\ 590$
样品3超低温拉伸试验	$C_{10} = -24\ 460.440\ 1$ $C_{01} = 25\ 567.658\ 5$	$\mu_1 = -32\ 009.275\ 2$ $\alpha_1 = 2.000\ 447\ 73$ $\mu_2 = 34\ 074.321\ 9$ $\alpha_2 = -1.999\ 535\ 2$	$C_{10} = 998.976\ 271$ $C_{20} = -184\ 076.223$ $C_{30} = -87\ 229\ 532.4$
样品1超低温压缩试验	$C_{10} = 5\ 968.286\ 05$ $C_{01} = -5\ 523.848\ 94$	$\mu_1 = 12\ 110.555\ 7$ $\alpha_1 = -23.198\ 913\ 5$ $\mu_2 = -11\ 439.710\ 5$ $\alpha_2 = -25$	$C_{10} = 241.450\ 716$ $C_{20} = 23\ 380.971\ 7$ $C_{30} = -2\ 250\ 903.13$
样品2超低温压缩试验	$C_{10} = 514.037\ 226$ $C_{01} = -225.262\ 148$	$\mu_1 = 655.283\ 862$ $\alpha_1 = 1.999\ 837\ 39$ $\mu_2 = -92.463\ 342$ $\alpha_2 = -2.000\ 024\ 94$	$C_{10} = 276.269\ 311$ $C_{20} = 2\ 238.508\ 5$ $C_{30} = -184\ 797.024$
样品3超低温压缩试验	$C_{10} = 786.213\ 646$ $C_{01} = -510.299\ 892$	$\mu_1 = 1\ 213.265\ 37$ $\alpha_1 = -11.054\ 071\ 2$ $\mu_2 = -713.901\ 034$ $\alpha_2 = -16.528\ 905\ 8$	$C_{10} = 252.230\ 432$ $C_{20} = 443.487\ 292$ $C_{30} = -24\ 972.297\ 3$

注:未列参数为零。

Ogden模型($N=2$)和Yeoh模型($N=3$)对试验的拟合结果。

对比3种橡胶材料的试验数据,结果表明:在3种橡胶材料中,添加聚酰亚胺粉的改性低苯基硅橡胶在超低温下的密封性能较好。

在超低温拉伸试验拟合中,Yeoh模型误差较小;在超低温压缩试验拟合中,Mooney-Rivlin模型和Ogden模型的拟合结果相近,能较好地描述橡胶力学性能。

参考文献:

- [1] 何平笙. 高聚物的力学性能[M]. 合肥:中国科学技术大学出版社, 1997.
- [2] 阮裕尧. 低温对橡胶,工程塑料性能的影响[J]. 环境技术, 1991(2): 19-27.
- [3] 赵云峰. 高性能橡胶密封材料及其在航天工业上的应用[J]. 宇航材料工艺, 2013, 43(1): 1-10.
- [4] 尹建伟,米志安,苏正涛,等. 苯基硅橡胶的低温动态特性研究[J]. 有机硅材料, 2016, 30(5): 366-368.
- [5] 朱艳峰,刘锋,黄小清. 橡胶材料的本构模型[J]. 橡胶工业, 2006, 53(2): 119-125.
- [6] 张少实,庄苗. 复合材料与粘弹性力学[M]. 北京:机械工业出版社, 2011.
- [7] OGDEN R W. Large deformation isotropic elasticity: on the correlation of theory and experiment for compressible rubberlike solids[J]. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 1972, 328(1575): 567-583.
- [8] MOONEY M. A theory of large elastic deformation[J]. Journal of Applied Physics, 1940, 11(9): 582-592.
- [9] RIVLIN R S. Large elastic deformations of isotropic materials. IV: further developments of the general theory[J]. Philtransrsoa, 1948, 241(835): 379-397.
- [10] YEOH O H. Some forms of the strain energy function for rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1993, 66(5): 754-771.
- [11] 陈远鹏,王志远,孙宝江,等. 极地钻井关键设备橡胶密封材料的优选[J]. 石油钻探技术, 2020, 48(1): 54-60.
- [12] 王涛. 常温和超低温橡胶金属复合密封机构的有限元分析与优化[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2007.
- [13] 严永明. 低温环境下橡胶材料超弹性本构模型探究[D]. 秦皇岛:燕山大学, 2016.

收稿日期:2021-04-15

Mechanical Properties of Sealing Rubber under Cryogenic Environment

GU Chengzhang

(Structural System Research Laboratory, Aerospace System Engineering Shanghai, Shanghai 201109, China)

Abstract: Sealing rubber working under the cryogenic environment undergoes brittle ductile transition and loss of high elasticity, leading to a decrease in sealing performance. Mechanical properties are required in the evaluation of the sealing performance of sealing rubber. In this paper, low phenyl silicone rubber and the modified low phenyl silicone rubbers with perfluoropolyether oil and polyimide powder were selected as the research objects, and the mechanical properties of the rubber compounds at ultra-low temperature were investigated. The uniaxial tensile and compression permanent deformation tests were carried out at room temperature (23 °C) and ultra-low temperature (-196 °C). Then, the parameters of the constitutive models of the materials were obtained by simulation using the hyper-elastic material fitting module of the finite element software Abaqus. The applicability of Mooney-Rivlin model, Ogden model and Yeoh model to the sealing rubber at ultra-low temperature was discussed. The results showed that, under ultra-low temperature, the low phenyl silicone rubber modified by polyimide powder maintained the superior sealing performance in comparison with the other two rubber materials. The fitting error of Yeoh model was smaller in the fitting of uniaxial tension test, while Mooney-Rivlin model and Ogden model could predict the mechanical behavior in compression permanent deformation test more accurately.

Key words: sealing; rubber; cryogenic environment; hyper-elastic constitutive model

米其林尝试用再生聚酯纤维生产轮胎

米其林集团日前宣布与法国生物化学初创企业Carbios公司合作,将聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)废料制成的聚酯纤维应用于轮胎,积极践行可持续发展战略。

米其林表示,公司已经成功地应用Carbios公司开发的PET废料的酶循环工艺制造出一种满足轮胎技术要求的高韧性纤维。高强度聚酯纤维由于其抗断裂性能、韧性和热稳定性,特别适合于轮胎应用。

据悉,Carbios公司开发的循环工艺使用了一种酶,其能解聚塑料或聚酯衣物、瓶子和托盘等中所含的PET。与通过常规热机械工艺回收的PET不同,由Carbios酶循环工艺生产的单体可以进行再聚合,从而达到再利用所需的高性能等级。利用该创新技术可以回收各种PET废料,也使得生产与用PET新料制造的产品质量水平相同的100%可循环PET产品成为可能。

米其林聚合物研究总监Nicolas Seeboth说:

“米其林有幸成为首家利用该酶循环工艺生产再生工业纤维并且用其试制轮胎的公司。这种纤维材料是由有色的PET瓶制成的,性能与用石化原料生产的聚酯纤维相同。将这种再生纤维材料应用于轮胎为‘世界首创’,使米其林朝可持续发展的宏伟目标又迈进了一步”。

米其林的目标是2030年其轮胎中可持续原材料(来自再生资源或可循环利用)的占比达到40%,到2050年达到100%。据称,世界轮胎年销量高达16亿条,每年可消耗80万t PET。米其林的合作意味着每年将近30亿个PET瓶可被回收制成纤维并应用于米其林的轮胎中。

Carbios公司首席技术官Alain Marty称,2019年,公司利用酶循环工艺将PET废料回收制成了首批含100%精制对苯二甲酸的PET瓶。目前Carbios公司正在与米其林合作,利用PET废料获得可生产轮胎用高性能纤维的再生PET,充分证明了其工艺在向可持续循环经济模式过渡的潜力。

(朱永康)