

时间-温度-湿度对聚合物基复合材料性能影响研究

刘旭¹, 陈跃良², 张玓¹, 徐丽¹, 张勇²

(1. 海军航空工程学院, 山东 烟台 264001;

2. 海军航空工程学院 青岛分院, 山东 青岛 266041)

摘要: 根据聚合物基复合材料的粘弹性, 认为湿度与温度、应力等因素对材料特征时间的影响相似, 具有等效性。依据自由体积膨胀理论, 推导了温度-湿度联合位移因子的表达式, 提出了时间-温度-湿度等效原理。应用时间-温度-湿度等效原理, 提出了构造材料参考温湿度下蠕变主曲线的2种实验路径。

关键词: 聚合物基复合材料; 粘弹性; 时间-温度-湿度等效原理; 蠕变

中图分类号: TB332; TB302.3 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2011)02-0020-05

Research on Effect of Time-Humidity-Temperature on Performance of Polymeric Matrix Composites

LIU Xu¹, CHEN Yue-liang², ZHANG Ding¹, XU Li¹, ZHANG Yong²

(1. Graduate Student Brigade of Naval Aeronautical Engineering Institute, Yantai 264001, China;

2. Qingdao Branch of Naval Aeronautical Engineering Institute, Qingdao 266041, China)

Abstract: Considering the viscoelasticity of polymeric matrix composites (PMC), it is thought that the effect of relative humidity on the character time of PMC is similar to that of temperature and stress. With the free volume expansion theory, time-temperature-humidity superposition principle (TTHSP) was proposed and the expression of temperature-humidity combined shift factor was deduced. Based on the TTHSP, two experimental paths of building the master curves of creep compliance at reference temperature and humidity for PMC were put forward.

Key words: PMC; viscoelasticity; time-temperature-humidity superposition principle; creep

聚合物基复合材料具有单一材料不可兼顾的优良性能, 在飞机机身、机翼等主承力结构中的应用比例不断提高。随着复合材料的广泛应用, 其环境因素作用下性能的变化规律已经成为一个前沿学科热

点。研究表明^[1-3], 聚合物基体的粘弹性决定了复合材料的性能也是粘弹性的; 聚合物基复合材料不仅在玻璃化转变温度以上为粘弹性材料, 在玻璃化转变温度以下长时间加载也表现出粘弹性特征。粘弹

收稿日期: 2010-08-02

基金项目: 航空科学基金(2008ZH85001)

作者简介: 刘旭(1985—), 男, 安徽阜阳人, 博士研究生, 主要研究方向为聚合物基复合材料海洋大气环境适应性。

性材料力学行为的最显著特征是时间相关性,其本质在于材料特征时间的存在^[4]。这个时间对环境因素十分敏感,会随环境因素的改变而改变,环境因素对聚合物基复合材料性能影响的本质在于对其特征时间的影响。因此,研究温度、湿度、时间因素下聚合物基复合材料的非线性蠕变对聚合物基复合材料力学性能演化、失效机理以及寿命预估研究具有重要意义和应用价值。

1 时间-温度等效原理

实验证明,对具有粘弹性的高聚物材料,时间和温度对其力学行为的影响是等效的。最简单的时-温等效关系是指只要改变时间标度,就可以使热力学温度 T 和某一参考热力学温度 T_0 下的应力松弛模量曲线重合,其实质在于材料粘弹性松弛时间的温度相关性。此种思想在数学上可表示为:

$$E(T_0, \frac{t}{a_T}) = E(T, t) \quad (1)$$

式中: E 为应力松弛模量; a_T 为松弛模量-时间曲线的移位因子; t 为时间标度。该式表明,改变温度的效应等同于在时间标尺上乘上一个因子或在时间对数标尺上加上一个因子。同理,对于蠕变柔量 J 、动态力学试验中的储能模量 E' 和储能柔量 J' ,有:

$$J(T_0, \frac{t}{a_T}) = J(T, t) \quad (2)$$

$$E'(T_0, \frac{t}{a_T}) = E'(T, t) \quad (3)$$

$$J'(T_0, \frac{t}{a_T}) = J'(T, t) \quad (4)$$

温度的改变还将引起材料模量的固有的改变,修正后为:

$$E(T_0, \frac{t}{a_T}) = \frac{\rho(T_0)T_0}{\rho(T)T} E(T, t) \quad (5)$$

$$J(T_0, \frac{t}{a_T}) = \frac{\rho(T_0)T_0}{\rho(T)T} J(T, t) \quad (6)$$

$$E'(T_0, \frac{t}{a_T}) = \frac{\rho(T_0)T_0}{\rho(T)T} E'(T, t) \quad (7)$$

$$J'(T_0, \frac{t}{a_T}) = \frac{\rho(T_0)T_0}{\rho(T)T} J'(T, t) \quad (8)$$

式中: $\rho(T_0)$ 与 $\rho(T)$ 分别为材料在 T_0 和 T 下的密度。Williams, Landel 和 Ferry 根据大量的实验结

果,将沿时间的对数轴平移和温度变化联系起来,推导了温度移位因子表达式为:

$$\lg a_T = \frac{-C_1(T - T_0)}{C_2 + T - T_0} \quad (9)$$

此式即为著名的WLF方程^[5],其中 C_1, C_2 为材料常数。

下面从自由体积理论出发,给出WLF方程形式上合理性的理论验证。由于聚合物基复合材料粘弹性符合Maxwell-Wiechert模型,则聚合物在 T 时的拉伸粘度 $\eta(T)$ 表达式^[6]为:

$$\eta(T) = \int_0^\infty E(T, t) dt \quad (10)$$

考虑任一 T 和 T_0 下的叠加曲线,存在如下关系:

$$E(T, t) = E(T_0, t_{\text{参考}}) \quad (11)$$

$$t_{\text{参考}} = \frac{t}{a_T} \quad (12)$$

由于 a_T 不是时间的函数,由式(12)可得:

$$dt = a_T \cdot dt_{\text{参考}} \quad (13)$$

联立式(10), (11), (13)可得:

$$\begin{aligned} \eta(T) &= \int_0^\infty E(T, t) dt \\ &= a_T \int_0^\infty E(T_0, t_{\text{参考}}) dt_{\text{参考}} \\ &= a_T \eta(T_0) \end{aligned} \quad (14)$$

因此存在如下关系:

$$a_T = \frac{\eta(T)}{\eta(T_0)} \quad (15)$$

依据自由体积理论,材料黏度 η 与材料体内自由体积分 f 之间满足Doolittle方程^[6]:

$$\ln \eta = \ln A + B \left[\frac{1}{f} - 1 \right] \quad (16)$$

式中: A, B 为材料常数。假设高于 T_0 时,自由体积分 f 与热力学温度的改变呈线性关系:

$$f = f_0 + e_T(T - T_0) \quad (17)$$

式中: f_0 为材料在 T_0 下的自由体积分; e_T 为自由体积分的热膨胀系数。则联立式(15)—(17)可得:

$$\lg a_T = \lg \frac{\eta(T)}{\eta(T_0)} = -\frac{B}{2.303f_0} \left[\frac{T - T_0}{(f_0/e_T) + T - T_0} \right] \quad (18)$$

令: $C_1 = -\frac{B}{2.303f_0}$, $C_2 = f_0/e_T$, 则该式形式与

WLF方程相同。可见基于Doolittle经验方程和自由体积线性膨胀假设的理论推导与WLF方程一致, WLF方程的形式在理论上是合理的。

2 时间-温度-湿度等效原理

实验证明^[7-8],高聚物存在与温度-时间等效类似的湿度-时间等效性。借鉴时间-温度等效原理及其理论推导过程,时间-温度-湿度等效原理认为:处于湿热环境中的聚合物基复合材料,其基体吸湿溶胀导致的体积变化同温度升高引起的热膨胀一样,也将对材料自由体积产生线性膨胀。

$$f=f_0+e_T(T-T_0)+e_M(M-M_0) \quad (19)$$

式中: e_M 为自由体积分数的湿度溶胀系数; M 为材料吸湿量; M_0 为参考吸湿量。此外,假设存在温度-湿度联合位移因子 a_{TM} 使得:

$$\eta(T, M) = \eta(T_0, M_0) a_{TM} \quad (20)$$

将式(19), (20)与Doolittle经验方程联立导出:

$$\lg a_{TM} = -C_1 \left[\frac{C_3(T-T_0) + C_2(M-M_0)}{C_2 C_3 + C_3(T-T_0) + C_2(M-M_0)} \right] \quad (21)$$

式中: $C_3=f_0/e_M$ 。若材料吸湿量无变化, $M-M_0=0$,则式(21)即为式(9)。若材料温度无变化, $T-T_0=0$,则可得纯吸湿量移位因子:

$$\lg a_M = \frac{-C_1(M-M_0)}{C_3 + M - M_0} \quad (22)$$

此外,设存在恒温湿度移位因子 a_M^T 与恒湿温度移位因子 a_T^M ,使得:

$$\begin{aligned} \eta(T, M) &= \eta(T_0, M_0) a_{TM} a_T^M a_M^T \\ &= \eta(T_0, M_0) a_M^T a_T^M \end{aligned} \quad (23)$$

联立式(20)和(23)有:

$$a_{TM} = a_T^M a_M^T = a_M^{T_0} a_T^{M_0} \quad (24)$$

式(24)表明,将 T 和 M 下材料的蠕变柔量曲线向 T_0 和 M_0 的蠕变柔量曲线移位时,可以由温度-湿度联合移位因子 a_{TM} 一步完成,也可通过恒温湿度移位因子 a_M^T 与恒湿温度移位因子 a_T^M 分步完成。并且可得 $\lg a_M^T$ 与 $\lg a_T^M$ 表达式如下:

$$\begin{aligned} \lg a_M^T &= \lg a_{TM} - \lg a_T^{M_0} = \\ &= -C_1 \frac{C_2}{C_2 + (T - T_0)} \cdot \end{aligned}$$

$$\left[\frac{C_2(M-M_0)}{C_2 C_3 + C_3(T-T_0) + C_2(M-M_0)} \right] \quad (25)$$

$$\lg a_T^M = \lg a_{TM} - \lg a_M^{T_0} =$$

$$-C_1 \frac{C_3}{C_3 + (M - M_0)} \cdot$$

$$\left[\frac{C_2(T-T_0)}{C_2 C_3 + C_3(T-T_0) + C_2(M-M_0)} \right] \quad (26)$$

由式(25)和(26)可以看出,恒温湿度移位因子 a_M^T 的表达式中存在温度改变量的因子 $(T-T_0)$,恒湿温度移位因子 a_T^M 的表达式中存在湿度改变量的因子 $(M-M_0)$ 。

3 时间-温度-湿度等效原理的应用

时间-温度-湿度等效原理将温度与相对湿度对高聚物粘弹性材料的时间相关的力学性能的影响等同于对其特征时间的延长(以较低温度与吸湿量水平为参考条件的情况)或缩短(以较高温度与吸湿量水平为参考条件的情况)。其主要应用之一是提供一种对材料长期力学性能变化进行加速表征的方法,即通过较高温度和吸湿量水平下聚合物基复合材料短期性能来获得材料较低温度和吸湿量水平下长期性能^[9]。

将各种温度和吸湿量下测定的材料蠕变曲线沿对数时间坐标轴平移并进行叠加,就可以得到一条时间范围很宽的蠕变曲线。这样,以某个 T_0 与 M_0 作为基础进行叠加得到的蠕变曲线,就可以包括非常宽的时间范围(超过在实际实验中所能达到的),此种叠加得到的曲线称为参考温度与吸湿量下的蠕变主曲线。应用时间-温度-湿度等效原理,可以通过以下2种实验路径构建材料参考条件 T_0 和 M_0 下的蠕变柔量主曲线。

3.1 第1种实验路径

实验得出纯基体材料或横向单向复合材料几组恒温条件下不同吸湿量的材料蠕变柔量曲线,以 M_0 为参考湿度,利用时间-湿度移位因子 a_M^T ($i=0, 1, 2, \dots, n$),分别构建 T_i ($i=0, 1, 2, \dots, n$)下蠕变柔量主曲线,然后以 T_0 为参考,利用时间-温度移位因子 $a_T^{M_0}$ 将 T_i ($i=0, 1, 2, \dots, n$)下的蠕变柔量主曲线向参考主曲线移位,即得参考条件 T_0, M_0 下的蠕变柔量主曲线。构建过程如图1所示。

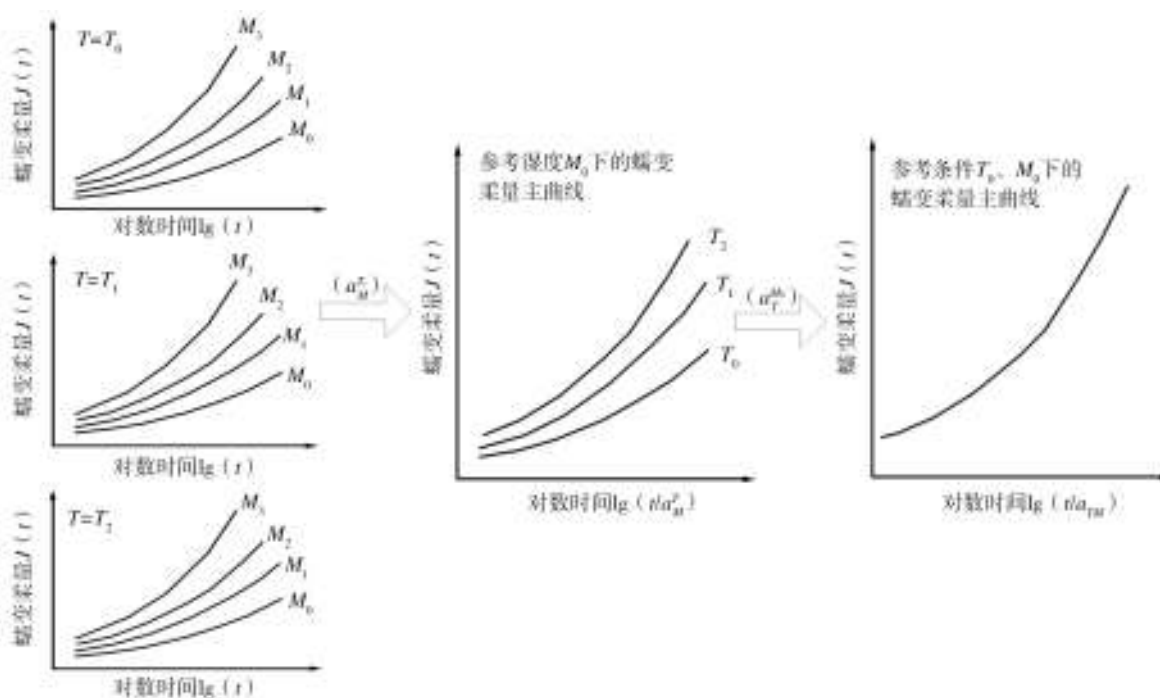


图1 按路径1构造蠕变柔量主曲线

Fig. 1 Building master curves of creep compliance for PMC under path 1

3.2 第2种实验路径

实验得出几组纯基体材料或横向单向复合材料恒吸湿量条件下不同温度的蠕变柔量曲线,以 T_0 为参考,利用时间-温度移位因子 a_T^M ($i=0,1,2,\dots,n$),

分别构建 M_i ($i=0,1,2,\dots,n$)下的蠕变柔量主曲线,然后以 M_0 为参考,利用时间-湿度移位因子 a_M^T 将吸湿量 M_i ($i=0,1,2,\dots,n$)下的蠕变柔量主曲线向参考主曲线移位,即得参考条件 T_0, M_0 下的蠕变柔量主曲线。构建过程如图2所示。

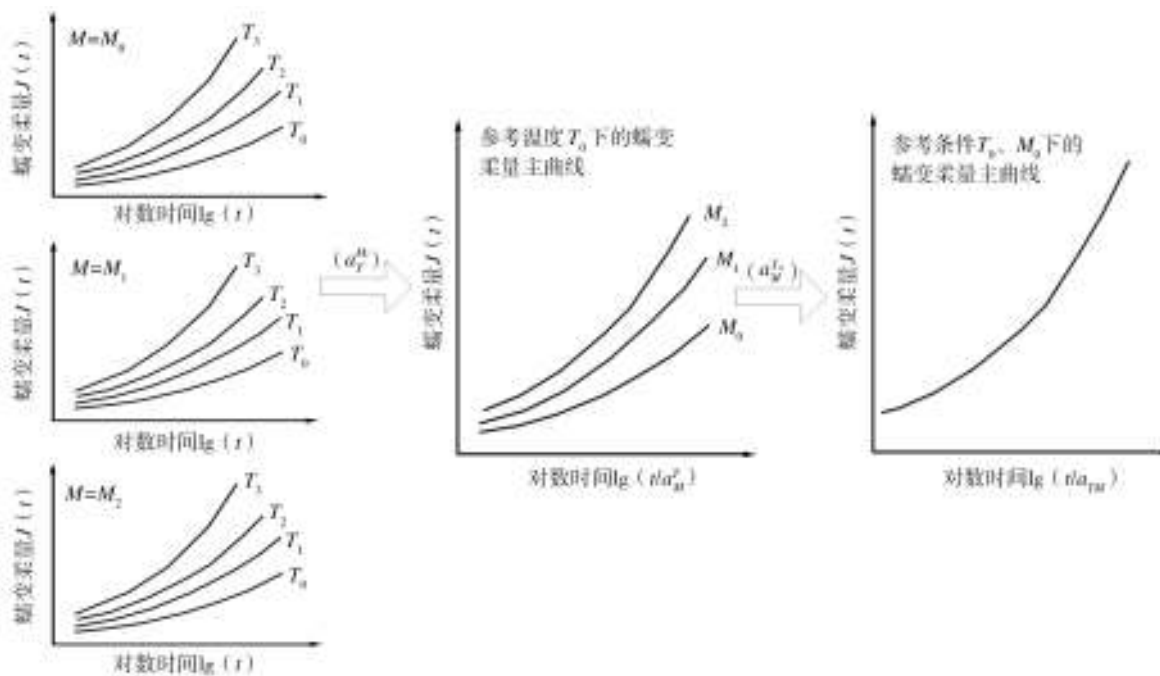


图2 按路径2构造蠕变柔量主曲线

Fig. 2 Building master curves of creep compliance for PMC under path 2

4 结语

综合考虑了温湿度的作用,从理论上初步分析和推导了时间-温度-湿度等效原理,给出了湿度-温度联合移位因子的数学表达式。应用时间-温度-湿度等效原理,指出了构造粘弹性材料参考温湿度下蠕变主曲线的2条实验路径,从而可以通过较高温度和吸湿量水平下聚合物基复合材料较短时间的蠕变行为来预测较低温度和吸湿量水平下的长期蠕变行为,为研究聚合物基复合材料湿热环境下性能变化规律及寿命预估提供了先期和基础性的工作。

参考文献:

- [1] CAI H, MIYANO Y, NAKADA M. Long-term Open-hole Compression Strength of CFRP Laminates Based on Strain Invariant Failure Theory[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2009, 22(1): 63—81.
- [2] MIYANO Y, YASUSHI, NAKADA M. Formulation of Long-term Creep and Fatigue Strengths of Polymer Composites Based on Accelerated Testing Methodology[J]. Journal of

Composite Materials, 2008, 42(18): 1897—1919.

- [3] CAI H N, MIYANO Y. Long-term Fatigue Strength Prediction of CFRP Structure Based on Micromechanics of Failure[J]. Journal of Composite Materials, 2008, 42(8): 825—844.
- [4] 王初红, 罗文波, 赵荣国, 等. 非线性粘弹性高分子材料长期蠕变行为的加速测试技术[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(2): 218—221.
- [5] WILLIAMS M L, LANDEL R F, FERRY J D. The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymer and other Glass-forming Liquids[J]. Am Chem Soc, 1955(77): 3701—3707.
- [6] 阿克洛尼斯. 聚合物粘弹性引论[M]. 北京: 科学出版社, 1986: 40—53.
- [7] 郑高飞, 亢一澜, 盛京, 等. 湿度与时间因素对高分子材料力学性能影响的研究[J]. 中国科学(E辑), 2004, 34(11): 1222—1233.
- [8] KANG Y L, ZHENG G F, QIN Q H. Effect of Moisture on Mechanical Behavior of Polymer by Experiments[J]. Key Engineering Materials, 2003(251—252): 7—12.
- [9] 陈跃良. 聚合物基复合材料老化性能研究进展[J]. 装备环境工程, 2010, 7(4): 49—56.

信息与资讯

《装备环境工程》杂志 专题征文

为了促进环境工程专业的发展,加强环境工程研究成果的交流和推广,对专业中的热点、难点及重大问题集中深入的探讨,《装备环境工程》编辑部现开始进行2011年专题征文活动。

本次征文专题为“产品贮存环境与寿命评估”。

征文内容:

1) 贮存环境分析与评价; 2) 贮存试验; 3) 贮存环境优化; 4) 产品寿命评估。

欢迎从事相关专业研究的人士踊跃投稿。

征文形式与要求如下:

- 1. 论文要求: 论点明确, 论证充分; 设想可行, 结论可靠; 条理分明, 数据准确, 文字精炼。
- 2. 论文格式: 详见杂志网站 www.zbhjgc.com “网上投稿”中的《投稿须知》。
- 3. 提交方式: 将电子文档(word格式)在网上投稿, 请注明投稿为“2011专题征文”, 标题格式为: 专题征文——论文题目。
- 4. 请附作者联系电话及通信地址。
- 5. 截稿日期: 2011年9月10日。

联系方式:

电 话: 023-68792835 传真: 023-68792283
电子信箱: hjgc@vip.163.com 网址: www.zbhjgc.com
通讯地址: 重庆市九龙坡区石桥铺渝州路33号 邮编: 400039