

高聚物材料动态本构关系对 PP/PA 共混物的应用研究

Study on PP/PA Blended Material by Polymer
Dynamic Constitutive Relation

黄德进^{1,2}, 孙紫建², 王礼立²

(1 浙江大学 土木工程系, 杭州 310027; 2 宁波大学 工学院, 浙江 宁波 315211)

HUANG De-jin^{1,2}, SUN Zi-jian², WANG Li-li²

(1 Department of Civil Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

2 Faculty of Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, Zhejiang, China)

摘要: 用霍布金森实验技术(SHPB)研究了两种 PP/PA 共混高聚物材料在高应变率($10^2 \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$)下的粘弹性力学行为。实验表明, PP/PA 共混高聚物材料的动态应力-应变曲线能用一个简单实用的非线性粘弹性本构方程(ZWT 方程)较好地表达; 通过最小二乘法拟合了材料参数; 在加载过程中, 理论计算值与实验结果较吻合。

关键词: 共混高聚物; 霍布金森技术; 应变率; 粘弹性本构关系

中图分类号: TB301 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2006)03-0003-03

Abstract: Dynamic behaviors of two kinds of blended polymer (PP/PA/PP-g-MAH and PP/PA/TPEg) at high strain rate ($10^2 \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$) were investigated experimentally by SHPB technique. It is found that the dynamic stress-strain curve of blended polymer can be expressed very well with a nonlinear viscoelastic constitutive equation (ZWT eqn) at high strain rate. The dynamic parameters of PP/PA were obtained with least square method. The predicated theoretical results coincide quite well with the experiment data.

Key words: blended polymer; SHPB technique; strain rate; viscoelastic constitutive relation

高聚物结构材料因具有性能优良、易于加工和价廉等优点在国民经济中得到越来越广泛的应用。但随着应用领域的扩大, 单一聚合物材料的性能已不能满足人们的需要, 目前绝大多数实际使用的聚合物材料都是经过改性的。高分子-高分子共混物可以兼具两种材料的性能, 因而改善了材料性能并扩大了其应用领域。PP/PA 共混物是在聚丙烯材料(PP)中加入尼龙(PA)再与之共混, 并在改善 PP/PA 共混物相容性的界面改性剂的作用下, 使 PP/PA 共混物可以兼具 PA 优异的热性能和高模量、高韧性的力学性能以及 PP 良好的加工性能, 具有较好的应用前景。

在实际应用中, 这些材料常常会受到各种冲击载荷的作用。高聚物材料在冲击下的力学性能与准静态下的力学性能有较大差别。因此, 研究共混高聚物材料在高应变率下的力学性能及其动态本构关系显得越来越重要。本工作研究了两种不同增容剂(PP-g-MAH 和 TPE-g)的 PP/PA 共混高聚物材料在常温下(20°C)不同高应变率下($10^2 \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$)的动态力学

性能, 发现这两种 PP/PA 共混材料具有较强的应变率效应, 它的动态本构特性能用 ZWT 方程较好地表达。本工作通过实验拟合了该材料的各种力学参数, 给出了用 ZWT 方程表达的动态本构方程。

1 实验材料与实验装置

实验采用两种材料, 一种试件材料为 PP/PA/PP-g-MAH 共混体系, 基体为 PP, 增韧体为 PA6, 增容剂 PP-g-MAH (采用 PP 与马来酸酐的接枝共聚物), PP/PA/PP-g-MAH 之间的质量比为 55/30/15; 另一种试件材料为 PP/PA/TPEg 共混体系, 基体为 PP, 增韧体为 PA6, 界面改性增容剂 TPEg, PP/PA/TPEg 之间的质量比为 55/30/15。TPEg 为马来酸酐接枝的乙烯-辛烯共聚弹性体/半结晶聚烯烃共混物, 马来酸酐接枝率为 1%(质量分数)。试件由共混高聚物在 80°C 下干燥 8h, 210°C 下注塑成型制得 $\phi 12\text{mm} \times 6\text{mm}$ 的圆柱体。

动态实验在改进的 $\phi 14.5$ 霍布金森压杆装置^[1] (简称 SHPB) 上进行, 其配置如图 1 所示。实验时, 将试件夹在输入杆和输出杆之间, SHPB 系统由气枪发射子弹撞击输入杆, 这样在输入杆中产生应力波信号, 传递给试件和输出杆。在输入杆和输出杆上贴有应变片测定其上应变波形: 入射波 ε_i 、反射波 ε_r 和透射波 ε_t 。各应变波形由超动态应变仪、波形存储器和微机进行信号变换、存储和处理。

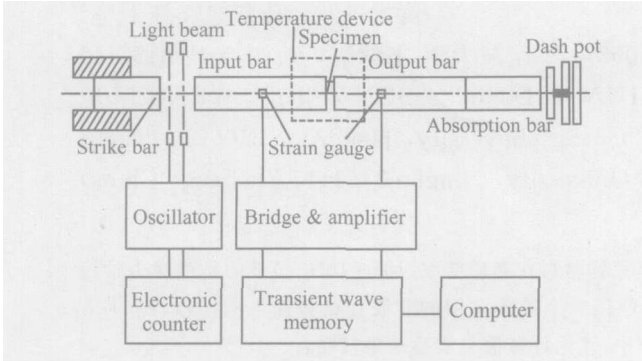


图 1 附带恒温装置的 SHPB 简图

Fig. 1 SHPB system with temperature device

把测得的应变 ε_i , ε_r , ε_t 代入下列各式便得到试件内的平均应力 σ 、应变 ε 和应变率 $\dot{\varepsilon}$ 随时间的变化关系^[1]:

$$\left. \begin{aligned} \sigma &= \frac{EA_b}{2A_s} [\varepsilon_i(t) + \varepsilon_r(t) + \varepsilon_t(t)] \\ \varepsilon &= \frac{C_0}{L} \int_0^t [\varepsilon_i(t) - \varepsilon_r(t) - \varepsilon_t(t)] dt \\ \dot{\varepsilon} &= \frac{C_0}{L} [\varepsilon_i(t) - \varepsilon_r(t) - \varepsilon_t(t)] \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

式中: A_b , A_s 分别为压杆和试件的横截面积; L 为试件长度; C_0 为压杆中的弹性波波速; E 为压杆的弹性模量。公式(1)中消去时间参数即可获得试件在不同应变率下的应力-应变曲线^[1]。

由于共混高聚物是温度敏感材料, 本装置在传统的 SHPB 装置基础上增加了恒温箱, 对试件作恒温控制。本实验把试件温度控制在 20°C 。

2 实验结果及讨论

2.1 实验结果与分析

实验通过调节 SHPB 系统子弹发射的速度, 可获得不同应变率。图 2 为 PP/PA/PP-g-MAH 和 PP/PA/TPEg 共混体系在不同应变率下的实验结果。为了与材料的动态力学性能作比较, 图 2 也给出了材料在准静态(应变率为 10^{-4}s^{-1}) 下的应力-应变曲线, 准静态实验在 Instron 万能材料试验机上进行。

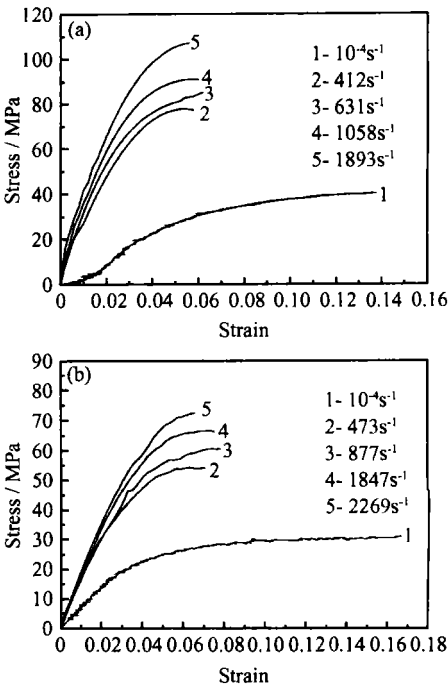


图 2 不同应变率下的应力-应变曲线

(a) PP/PA/PP-g-MAH; (b) PP/PA/TPEg

Fig. 2 Stress-strain curve at different strain rates

(a) PP/PA/PP-g-MAH; (b) PP/PA/TPEg

从图2a可见, PP/PA/PP-g-MAH 共混材料的动态应力-应变曲线与准静态(10^{-4}s^{-1}) 下的应力-应变曲线相比较, 材料的力学性能如弹性模量、动态强度等有明显提高, 在准静态下的弹性模量为 $530\sim 550\text{MPa}$, 屈服强度约为 42.5MPa , 而在高应变率下(1893s^{-1}), 动态弹性模量为 $2250\sim 3350\text{MPa}$, 提高了 $4\sim 7$ 倍, 屈服强度为 $73\sim 110\text{MPa}$, 提高了 $1.5\sim 2.5$ 倍。

而从图 2b 可以看出, PP/PA/TPEg 共混材料的动态应力-应变曲线与准静态(10^{-4}s^{-1}) 下的应力-应变曲线相比较, 材料的力学性能如弹性模量、动态强度也有明显提高, 在准静态下的弹性模量约为 670MPa , 屈服强度约为 25MPa , 而在高应变率下(2269s^{-1}), 动态弹性模量为 $1250\sim 1560\text{MPa}$, 提高了 $1.8\sim 2.4$ 倍, 屈服强度为 $50\sim 75\text{MPa}$, 提高了 $2\sim 3$ 倍。

从图 2 可以看出, 在应变率 $10^2\sim 10^3\text{s}^{-1}$ 范围内, 不同应变率的应力-应变曲线也有区别。随着应变率的提高, 应力-应变曲线有明显的提高, 说明共混材料对应变率是敏感的。从高分子材料变形的微观机制来看^[2,3], 具有高交联度网状结构的 PP/PA 共混材料, 其内部运动单元包括侧基、链段以及没有完全交联的整链等, 这些单元在晶格运动中存在各种形式的阻尼, 起到相当于粘壶一样的力学效应, 在材料的宏

观动态应力-应变曲线上就表现出时间效应,即同应变率相关。而且对典型工程塑料的大量实验研究表明^[4-6],这些粘壶单元总体上表现出具有两个范围的松弛时间 θ_1 和 θ_2 , θ_1 通常为 $10^0 \sim 10^2$ 秒量级,而 θ_2 通常为 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ 秒量级。这就说明在低应变率下和高应变率下,材料力学性能的微观机制不同,在宏观上反映出材料在准静态下(10^{-4} s^{-1})的应力-应变曲线与动态($10^2 \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$)相比有较大的差别。

从图 2 还可以看出,在低的和高的应变率下,共混材料的应力-应变曲线都呈现出非线性性质,这不仅是由材料的应变率效应引起的,而且还是由高聚物材料本身的非线性弹性性质所决定的。因此,PP/PA 共混材料是一种非线性的粘弹性材料。

从图 2a, b 对比来看,在准静态和高应变率实验条件下,PP/PA/PP-g-MAH 材料的应力值要明显高于 PP/PA/TPEg 材料。这是因为,尽管 PP, PA 和增容剂的质量配比完全一样,但增容剂却具有完全不同的增容机理,从而极大地影响了共混体系的宏观力学性能。

2.2 PP/PA 共混物在高应变率下的粘弹性本构方程的获得

朱兆祥等^[4,5]在研究环氧树脂、PMMA、PC 等等一大类高聚物材料的动态力学性能时,从 Green-Rivlin 本构理论出发,提出了被称为 ZWT 方程的非线性粘弹性本构关系式:

$$\sigma = E_0 \varepsilon + \alpha \varepsilon^2 + \beta \varepsilon^3 + E_1 \int_0^{\dot{\varepsilon}} \exp \left(- \frac{t - \tau}{\theta_1} \right) d\tau + E_2 \int_0^{\dot{\varepsilon}} \exp \left(- \frac{t - \tau}{\theta_2} \right) d\tau$$

(2)

ZWT 方程的力学模型由一个非线性弹簧和两个 Maxwell 单元组成,对应的力学模型如图 3a 所示。方程中等号右边的前三项等价于一个非线性弹簧, E_0, α, β 是非线性弹性常数,后两项积分等价于两个 Maxwell 单元, $E_1, E_2, \theta_1, \theta_2$ 分别为相应的弹性常数和松弛时间。

对典型工程塑料的大量实验研究表明^[4,5], θ_1 通常为 $10^0 \sim 10^2$ 秒量级,而 θ_2 通常为 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ 秒量级,即 θ_1 比 θ_2 高 5~6 个量级。而每一松弛时间的影响范围约占 4~5 个量级,因此 θ_1 和 θ_2 在各自影响范围内发生作用, θ_1 所对应的是低频 Maxwell 单元, θ_2 所对应的是高频 Maxwell 单元。

在冲击载荷作用条件下,载荷作用的时间尺度为 $10^{-6} \sim 10^{-3} \text{ s}$,具有松弛时间 θ_1 的低频 Maxwell 单元无足够的时间来松弛,载荷作用就已结束了,这时低频 Maxwell 单元就近似表现为弹性性质,可视为一个

弹性常数为 E_1 的弹簧。这种情况下 ZWT 方程化为

$$\sigma = (E_0 + E_1) \varepsilon + \alpha \varepsilon^2 + \beta \varepsilon^3 + E_2 \int_0^{\dot{\varepsilon}} \exp \left(- \frac{t - \tau}{\theta_2} \right) d\tau$$

(3)

对应的力学模型如图 3b 所示。

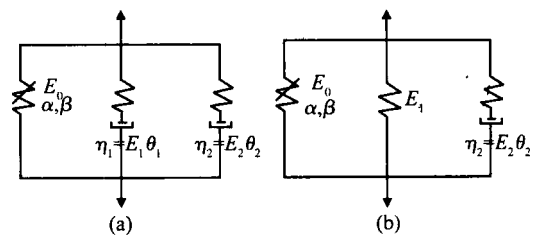


图 3 ZWT 方程力学模型 (a) 和高应变率下对应的力学模型 (b)
Fig. 3 ZWT model (a) and ZWT model at high strain rate (b)

对这两种 PP/PA 共混材料在应变率为 $10^2 \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$ 范围内的实验研究结果表明: (1) 这两种材料表现出应变率相关的粘性效应; (2) 在准静态实验和高应变率下有明显不同的应变率相关性,即在准静态条件下存在主要松弛时间 θ_1 ,而在高应变率($10^2 \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$)范围存在主要松弛时间 θ_2 ; (3) 不论在准静态还是冲击动态实验,应力-应变曲线都表现出比较明显的非线性性质。这就说明具有两个松弛时间的 ZWT 非线性粘弹性本构方程同样适用于描述 PP/PA/PP-g-MAH 和 PP/PA/TPEg 共混材料的非线性动态本构响应。

根据本实验所得不同高应变率下的加载阶段的全部数据,用最小二乘法拟合,可确定式(3)中的材料常数,如表 1 所示。按表 1 所列的材料常数,计算所得的理论应力-应变曲线如图 4 所示。与实验测得的数据相比,不同应变率下的数据都拟合得很好。

表 1 由实验数据拟合的材料常数

Table 1 Material constants obtained by experimental data

	$E_0 + E_1 / \text{GPa}$	α / GPa	β / GPa	E_2 / GPa	$\theta_2 / \mu\text{s}$
PP/PA/PP-g-MAH	2.924	-38.6	194.3	2.14	7.37
PP/PA/TPEg	1.398	-3.672	80.573	0.859	8.42

3 结论

(1) PP/PA/PP-g-MAH 和 PP/PA/TPEg 共混材料是非线性的应变率敏感的高聚物材料,其动态的力学行为与准静态的有很大区别,动态应力-应变曲线表现出非线性和随应变率的增加而提高的粘弹性性质。

(2) 在 $10^2 \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$ 应变率范围内,它们的粘弹性特性表现出一个松弛时间,其动态本构特性可用一个

(下转第 10 页)

也随之增大, 径向收缩率的范围为 6.5%~12.1%, 表观密度的范围为 0.85~1.02g/cm³。

(4) 烧结组织为 Fe-Cr 固溶体(α-Fe) 基体, 少量 Fe-Al, Cr-Al 间化合物及 Cr₂O₃, Al₂O₃。

参考文献

[1] 安琴, 冯长根, 游少雄. 车用催化剂载体的发展与选择[J]. 环境保护, 1999, (11): 21-23.

[2] 陈勇军, 左孝青, 史庆南, 等. 金属蜂窝的开发发展与应用[J]. 材料导报, 2003, 17(12): 32-35.

[3] 陈颖, 聂柞仁, 周美玲, 等. 汽车尾气净化器用金属载体研究进展[J]. 材料导报, 1999, 13(2): 22-26.

[4] COCHRAN J, LEE K J, MCDOWELL D. Low density monolithic metal honeycombs by thermal chemical processing[A]. Proceedings of the 4th Conference on Aerospace Materials, Processes and Environmental Technology[C]. Huntsville, AL, 2000. 25-38.

[5] COCHRAN J, LEE K J, MCDOWELL D L, et al. Multifunctional Metallic Honeycombs by thermal chemical processing[A]. Proceedings of the 2002 TMS Annual Meeting. Processing and Properties of Lightweight Cellular Metals and Structures[C]. Seattle, WA: TMS, 2002. 127-136.

[6] CLARK J L, COCHRAN J, THOMAS H, et al. Metal honeycomb from oxide paste: maraging steel and super invar structure and properties[A]. Proceedings of the 2002 TMS Annual Meeting.

Processing and Properties of Lightweight Cellular Metals and Structures[C]. Seattle, WA: TMS, 2002. 116-125.

[7] HAYES A M, MCDOWELL D L, COCHRAN J. Properties of maraging steel honeycomb under compressive quasistatic and dynamic loading[A]. Proceedings of the 2002 TMS Annual Meeting. Processing and Properties of Lightweight Cellular Metals and Structures[C]. Seattle, WA: TMS, 2002. 137-146.

[8] HURYSZ K M, COCHRAN J, SANDERS T H. Modeling powder extrusion pastes for forming light weight multifunctional structures[A]. Proceedings of the 2002 TMS Annual Meeting. Processing and Properties of Lightweight Cellular Metals and Structures[C]. Seattle, WA: TMS, 2002. 167-176.

[9] CLARK J L, COCHRAN J, SANDERS T H, et al. Reduction of iron and chromium sesquioxide powder mixtures for metal honeycomb structure[A]. Proceedings of the 2002 TMS Annual Meeting. Processing and Properties of Lightweight Cellular Metals and Structures[C]. Seattle, WA: TMS, 2002. 147-155.

基金项目: 云南省自然科学基金重点项目(2000E003Z); 云南省教育厅科学研究基金重点项目(03Z205D)

收稿日期: 2005-04-01; 修订日期: 2005-09-12

作者简介: 周芸(1963-), 女, 副教授, 在读博士, 从事金属多孔材料的研究, 联系地址: 昆明理工大学材料与冶金工程学院(650093)。

(上接第 5 页)

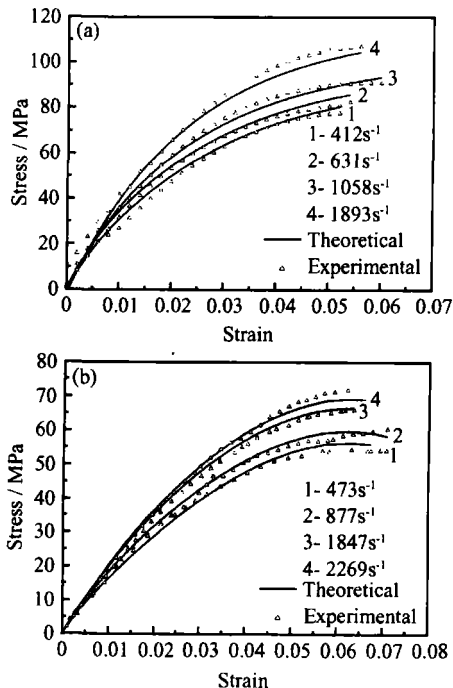


图 4 理论预估值与实验结果的比较

(a) PP/PA/PP-g-MAH 共混体系; (b) PP/PA/TPEg 共混体系

Fig. 4 The comparison of the experimental results and the calculated curves

(a) PP/PA/PP-g-MAH blended polymer;
(b) PP/PA/TPEg blended polymer

非线性弹簧和一个Maxwell单元组成的力学模型即高频 ZWT 方程来表达, 且理论预估值与实验结果吻合较好。

参考文献

[1] 胡时胜, 王礼立. 一种用于材料高应变率试验的装置[J]. 振动与冲击, 1986, 5(1): 40-47.

[2] FERRY J D. Viscoelastic properties of polymers[M]. New York: Wiley, 1980.

[3] MURAYAMA T. 聚合物材料的动态力学分析[M]. 北京: 轻工业出版社, 1988.

[4] 唐志平, 田兰桥, 朱兆祥, 等. 高应变率下环氧树脂的力学性能[A]. 全国第二届爆炸力学会议文集[C]. 扬州: 1981.

[5] 王礼立, 杨黎明. 固体高分子材料非线性粘弹性本构关系[A]. 冲击动力学进展[C]. 合肥: 中国科技大学出版社, 1992. 88-166.

[6] AKIRA KOBAYASHI, WANG LILI. Quest for dynamic deformation and fracture of viscoelastic solid[M]. Japan: Ryoin, 2001.

基金项目: 国家自然科学基金项目(10032010)和宁波市青年基金项目(02J20102-14)

收稿日期: 2005-05-25; 修订日期: 2005-11-20

作者简介: 黄德进(1968-), 男, 博士生, 从事冲击动力学研究, 联系地址: 浙江大学土木工程系(310027)。