

流变材料长期力学性能加速表征的若干进展*

罗文波^{1,2}, 唐欣¹, 谭江华¹, 赵荣国^{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 材料力学性能的时间相关特性对结构设计非常重要, 尤其是长期力学性能的准确信息是结构强度和寿命分析的基础。结合近期研究进展, 对影响高聚物时间相关力学性能和长期力学加速表征的主要因素进行了分析, 对高聚物等流变材料长期力学性能的加速表征方法和技术以及涉及的基础问题进行了简要评述。

关键词 加速表征 黏弹性 热流变材料 长期力学性能

Advances in Studies on Accelerated Characterization of Long-term Mechanical Properties of Rheological Materials

LUO Wenbo^{1,2}, TANG Xin¹, TAN Jianghua¹, ZHAO Rongguo^{1,2}

(1 College of Civil Engineering and Mechanics, Xiangtan University, Xiangtan 411105;

2 Polymech Group, Key Laboratory of Low Dimensional Materials and Application Technology of Ministry of Education, Xiangtan University, Xiangtan 411105)

Abstract The time-dependent characteristics of materials are very important for structural design. The accurate information of their long-term mechanical properties is crucial for structural strength analysis and lifetime prediction. Some key factors to the time-dependent mechanical properties of polymeric materials are introduced, and the recent advances and some basic problems in the studies on accelerated characterization method of long-term mechanical properties, especially the creep behavior, are reviewed briefly in this paper.

Key words accelerated characterization, viscoelasticity, thermal rheological material, long-term mechanical properties

流变材料是指其性能与时间相关的一类材料。高聚物及其复合材料是一类典型的流变固体材料, 在工程中的应用日益广泛。目前工程结构设计大多没有考虑材料的流变特性, 导致延迟失效事故时有发生。高聚物在其服役环境下大多处于玻璃态, 结构松弛(物理老化)也使得其力学性能发生改变, 可见结构设计中考虑材料的时间相关性能已刻不容缓, 为此, 需要全面掌握材料性能随时间的演化规律, 特别是材料的非线性黏弹性和长期力学性能。然而, 通过实验室来获取材料在结构或工程设计寿命(通常是几十年甚至上百年)范围的力学性能是不现实的, 因此需要发展一些对长期性能进行加速表征的技术和方法。Schapery 在 2000 年总结了非线性黏弹性固体的本构理论和损伤模型的近期进展后, 列举了今后在实验和理论方面需要加强的研究工作, 其中特别强调了材料长期性能的加速表征和材料老化问题^[1]。美国能源部在最近组织的专题研讨会上讨论力学在材料科学与工程领域内的前沿课题和机遇, 认为在高聚物领域值得广泛而深入探讨的主题包括: 结构高聚物的非线性力学行为的表征、材料性能退化与机械载荷的相互作用、材料性能的脆-韧转变等, 其中材料非线性时间相关行为的研究是瓶颈和关键之一^[2]。影响高聚物时间相关性能的因素很多, 本文主要讨论温度、应力和物理老化的影响以及它们在材料长期力学性能加速表征中的作用。

1 温度的影响

高聚物力学性能的温度相关性早已为人熟知, 在过去的半个多世纪里, 材料、物理和力学研究者对此进行了大量的研究。高聚物的力学性能取决于材料的分子链网络结构及其运动活性, 这种分子链网络的运动活性除了受其自身链结构和凝聚态结构等内因的影响外, 还受很多其他外因(如温度、应力和物理老化)的影响。要使高聚物中某个运动单元具有足够大的活性而表现出力学松弛现象, 需要一定的松弛时间。升高温度激活和增强了分子链运动能力, 使松弛时间缩短, 蠕变和松弛的速度变快, 因而存在时间和温度在材料性能表征方法中的等效性, 即同一个力学松弛现象既可以在较高的温度和较短的受力时间后观测到, 也可以在较低的温度和较长的负荷时间后表现出来。可见延长时间与升高温度对分子链运动的影响是等效的, 因而对高聚物黏弹性行为的影响相当, 即改变温度尺度与改变时间尺度是等效的, 称之为时间-温度等效原理^[3]。时间-温度等效原理已经广泛应用到黏弹性材料长期力学性能的研究中, 认为材料在不同时间尺度上的力学行为可以通过改变温度来实现, 在较低温度下的长期性能可以由较高温度的短期实验数据通过时间移位来获得, 其实质在于材料黏弹性松弛时间谱的温度相关性。时间-温度等效原理对热流变简单材料是成立的。然

* 国家自然科学基金项目(10572123); 湖南省自然科学基金项目(05JJ30014); 低维材料及其应用技术教育部重点实验室开放课题(05KF02)资助

罗文波: 男, 1969 年生, 博士, 教授, 博士生导师 Tel: 0732-8293240 E-mail: luowenbo@xtu.edu.cn

而,高聚物除存在玻璃化转变(主转变或 α 转变)以外,大部分高聚物还存在一个甚至多个次级转变(如 β 转变),这些转变源于侧链、端链的运动或者是主链受限运动的结果。与主转变相似,次级转变也对应有关弛时间谱,也对材料总体的时间相关行为产生影响。分子链运动转变的温度相关性是材料力学行为温度相关性的直接原因。每一种转变都对应有种特定而相同的温度相关性,若材料只存在主转变,则材料所有的弛时间具有相同的温度相关性,因而呈现出热流变简单性,即不同温度下的弛时间谱具有相同的形状,只需沿时间轴平移就可以得到叠合的主曲线,这也是时间-温度等效原理的基础。然而对于存在次级转变的材料,主转变与次级转变对应的弛时间谱有不同的温度相关性,导致材料呈现出热流变复杂性^[4,5],此时时间-温度等效原理对单独的主转变或次级转变仍然成立,但是材料总体性能的函数温度相关性不再满足时间-温度等效原理,如图 1 所示。对热流变复杂材料的非线性黏弹性力学模型及其长期力学性能加速表征的研究非常少^[5]。

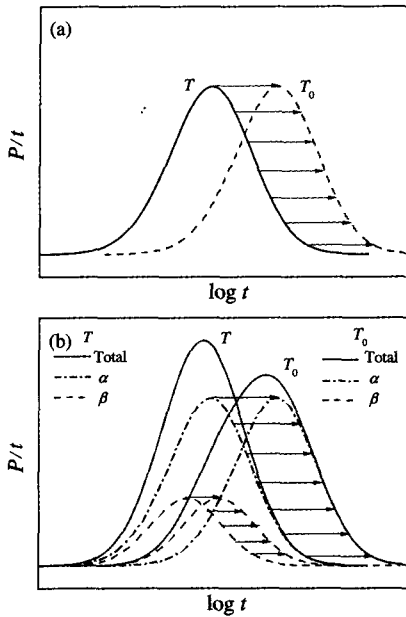


图 1 热流变简单性(a)和热流变复杂性(b)

2 应力的影响

高聚物在中等应力或高应力作用下会表现出比较强的非线性黏弹性。对材料非线性黏弹性的研究早在 20 世纪五六十年代曾经有过一个高潮,但由于当时实验和计算技术上的困难,非线性黏弹性力学的研究曾一度停滞不前。90 年代以来,随着计算和实验技术的飞速发展以及高聚物等黏弹性材料的广泛应用,材料非线性黏弹性力学行为的研究迅速升温,在本构关系、破坏理论和结构与性能关系等方面都取得了许多进展^[1,3,6~9]。非线性黏弹性材料的蠕变柔量函数与所受应力相关,应力越高,材料蠕变越快。这种应力加速效应的机理在于应力的作用改变了材料内部的特征时间标尺,这与时间-温度等效原理所阐述的升高温度加速黏弹性材料蠕变和弛进程相类似。因此应力与时间、温度之间亦存在某种等效关系,这已引起众多研究者的关注,提出了时间-应力等效原理和时间-温度-应力等效原理^[10~15]。这些等效原理认为,温度和应力对材料的时间相关力

学性能的影响等同于对特征时间标度的改变,即较高温度和应力水平下材料的短期性能与较低温度和应力水平下的长期性能相当,因此时间-温度-应力等效原理与时间-温度等效原理一样,可作为一种材料长期力学性能加速表征的分析方法和手段。

关于时间和应力在流变材料黏弹性力学性能表征方面的等效关系,O'Shaughnessy 早在 1948 年就在人造纤维蠕变实验中发现,不同应力下的柔量曲线可以通过移位组成主曲线^[16],20 世纪 50 年代也有少量类似的实验报道。60 年代末 Schapery 基于不可逆热力学提出了著名的单积分非线性黏弹性本构模型^[17],它含有 4 个与应力相关的材料参数,其中一个是与应力相关的时间折算因子,反映的就是时间-应力等效的思想。90 年代以来,对时间-应力等效原理的探讨逐渐引起学术界的关注。金日光等通过温度和应力对材料观活化能的影响,讨论了时间-温度、时间-应力以及温度-应力之间的等效性^[10]。Brostow 从分子链弛能力的概念出发研究时间-应力等效原理^[11]。Yen 等在对单向玻纤/聚酯复合材料的偏轴蠕变数据进行分析时,将在不同温度和应力下的应变曲线移位得到参考应力和参考温度下的主曲线^[12],用到了时间-温度-应力等效性的概念。自 1999 年以来,我们一直关注与长期性能加速表征相关的前沿课题,开展了相应的研究工作并取得了一些进展。我们从材料黏塑性流动变形分析中得到材料黏度与等效应力及温度的相互关系^[18],通过黏度与自由体积的关系,采用与 WLF 方程相类似的推导方法,给出了一种时间-温度-应力等效原理的表述^[15],推广了时间-温度等效原理和时间-应力等效原理,并提出了一种构建性能主曲线的分步移位方法^[19,20],如图 2 所示,对多种高聚物的非线性黏弹性蠕变性能进行了分析并对长期性能进行了预测^[15,19~22]。

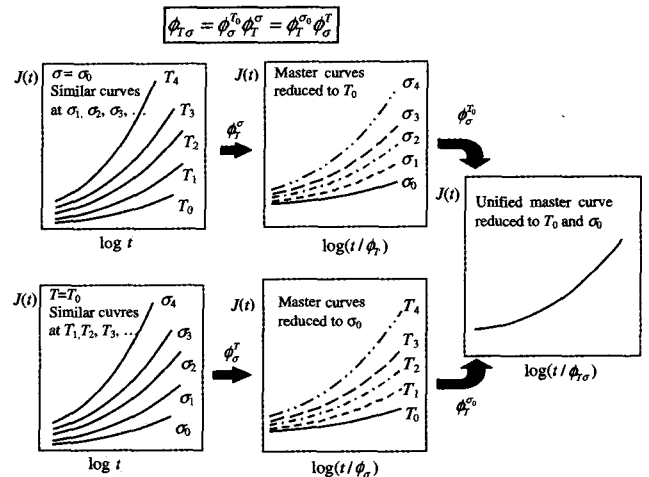


图 2 主曲线的分步移位方法(考虑温度和应力影响)

3 物理老化的影响

尽管时间-温度-应力等效原理的研究及其在材料长期性能的预测应用方面已经引起了越来越多的重视,但仍存在诸多需要深入探讨的问题。虽然通过时间-应力等效原理可以得到光滑的蠕变柔量主曲线用于材料长期蠕变性能的预测,例如我们对 Tuffak[®] PC 常温蠕变性能的分析表明,60MPa 下 1h 的短期蠕变性能可用于预测 26MPa 下 10 年的长期性能^[19],但是蠕变柔量主曲线与实际的长期性能曲线并不完全吻合,时间越长,预

测值与实际值的差别就越大。这是因为玻璃态高聚物处于热力学非平衡态,材料的结构松弛行为一直在进行中,而且结构松弛过程是非线性的,这种结构松弛过程通常用物理老化来描述。物理老化会改变材料的特征时间标尺,延长材料的松弛时间,对应有时间-老化时间等效原理^[23~25]。在短期的性能测试中,短时间内的结构松弛并不明显,但在长时间实验或使役条件下,结构松弛的影响不容忽视。关于物理老化的机理以及对高聚物性能的影响的研究在过去40年里一直是高分子物理研究的重点之一,也是研究高聚物玻璃化转变过程的重要内容,取得过很多的研究成果^[23~28],但仍有一些重要和关键的基础性问题没有得到彻底解决,例如,在低于玻璃化转变温度 T_g 的某个温度,老化时间显著影响材料的蠕变性能,但是当工作温度上升后(仍然低于 T_g),老化历史的影响可能会被部分或全部消除^[24],如何考虑温度历史对老化行为的影响至今还没有完全解决。此外,以往时间-老化时间等效原理的研究仅限于线黏弹性范围,对非线性黏弹性材料,这一等效原理是否仍然适用值得探讨。更加引起力学和材料研究者关注的是,普遍的研究认为,高应力作用引起活化体积的增加可部分消除物理老化的影响,使材料部分复新(Rejuvenation)^[24],但是基于材料淬火后在玻璃化转变温度附近的一系列实验结果,McKenna认为应力的作用并没有使材料复新,在远低于玻璃化转变温度的情况下还可能加速老化^[29,30]。关于温度历史对物理老化过程的影响以及应力作用是消除老化还是加速老化的观点正成为近期研究和争论的热点^[24,29~32],对流变固体材料长期力学性能的研究不可避免地要涉及到这些关键基础问题。因此在表征材料长期性能时如何考虑老化的影响,特别是如何考虑应力作用、温度和物理老化的共同影响,将是建立长期性能有效预测模型的重要研究内容。

4 结语

影响高聚物时间相关力学性能和长期力学加速表征的因素主要有温度、应力和物理老化等。以往的研究多集中在单个影响因素,为了提高长期性能加速表征和预测的准确性与可靠性,必须研究两个或多个因素同时作用的影响。基于时间-温度等效原理、时间-温度-应力等效原理和时间-老化时间等效原理进行材料长期性能加速表征的共同基础是材料内部特征时间(松弛时间)的改变。对材料特征时间的研究可依自由体积理论进行,自由体积是聚合物中的本征缺陷,从广义上讲就是指聚合物中未被占据的无规分布的孔穴(静态)和由于物质密度涨落、分子运动时所形成的空间(动态);从分子运动角度来看,它就是分子链段运动所需的空穴。因此,自由体积孔洞的尺寸、浓度以及自由体积的尺寸分布等都是与分子输运性质密切相关的重要因素,自由体积与聚合物的许多物理和化学性质密切相关。研究自由体积特性有助于了解聚合物凝聚态结构与黏弹性力学性能之间的关系^[33],Knauss等考虑材料特征时间的自由体积相关性,从微观层次上考虑了非线性黏弹性的物理基础,并进行了有益的尝试^[34,35]。高聚物自由体积特性可以通过正电子湮没寿命谱测试技术来研究^[36~38]。

参考文献

1 Schapery R A. Nonlinear viscoelastic solids. *Int J Solids Structures*, 2000, 37: 359

2 Kassner M E, Nemat-Nasser S, Suo Zhigang, et al. New directions in mechanics. *Mechanics of Mater*, 2005, 37: 231

3 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

4 Meijer H E H, Govaert L E. Mechanical performance of polymer systems: The relation between structure and properties. *Progress in Polymer Science*, 2005, 30(8-9): 915

5 Klompen E T J, Govaert L E. Nonlinear viscoelastic behavior of thermorheological complex materials. *Mechanics of Time-Dependent Mater*, 1999, 3: 49

6 Drozdov A D. *Mechanics of viscoelastic solids*. New York: John Wiley & Son, 1998

7 王仁, 陈晓红. 高分子材料黏弹塑性本构关系研究进展. *力学进展*, 1995, 25(3): 289

8 程昌钧, 朱正佑. 关于黏弹性力学的一些进展. *自然杂志*, 2003, 25(3): 125

9 Guedes R M. Mathematical analysis of energies for viscoelastic materials and energy based failure criteria for creep loading. *Mechanics of Time-Dependent Materials*, 2004, 8: 169

10 金日光, 刘薇. 高分子材料应力-时间等效性的考察. *北京化工学院学报*, 1994, 21(1): 35

11 Brostow W. Time-stress correspondence in viscoelastic materials: an equation for stress and temperature shift factor. *Mater Res Innovations*, 2000, 3: 347

12 Yen S C, Williamson F L. Accelerated characterization of creep response of an off-axis composite material. *Comp Sci Techn*, 1990, 38: 103

13 Hadid M, Rechak S, Tati A. Long-term bending creep behavior prediction of injection molded composite using stress-time correspondence principle. *Mater Sci Eng A*, 2004, 385(1-2): 54

14 Lai J, Bakker A. Analysis of the non-linear creep of high-density polyethylene. *Polymer*, 1995, 36(1): 93

15 Luo Wenbo, Yang Tingqing, An Qunli. Time-temperature-stress equivalence and its application to nonlinear viscoelastic materials. *Acta Mechanica Solida Sinica*, 2001, 14(3): 195

16 O'Shaughnessy M T. An experimental study of the creep of rayon. *Textile Res J*, 1948, 18: 263

17 Schapery R A. On the characterization of nonlinear viscoelastic materials. *Polym Eng Sci*, 1969, 9(4): 295

18 罗文波, 杨挺青, 王霞瑜. 高聚物自由体积与温度和应力水平的相关性. *高分子材料科学与工程*, 2005, 21(3): 11

19 Luo Wenbo, Jazouli Said, Toan Vu-Khanh. A stress accelerated characterization method for long-term properties of viscoelastic materials. *Proc 7th Int Conf on Mesomechanics*, Montreal, Canada, 2005. 68

20 Luo Wenbo, Wang Chuhong, Zhao Rongguo. Application of time-temperature-stress superposition principle to nonlinear creep of poly(methyl methacrylate). *Key Eng Mater*, 2007, 340-341: 1091

21 Jazouli Said, Luo Wenbo, Fabrice Bremond, et al. Nonlinear creep behavior of viscoelastic polycarbonate. *J Mater Sci*, 2006, 41(2): 531

22 Luo Wenbo, Wang Chuhong, Vu-Khanh Toan, et al. Time-stress equivalence: application to nonlinear creep of polypropylene. *Proc 4th Pacific Rim Conf on Rheology*, New York: Science Press, 2005. 726

- 16 刘晓芳,熊传溪,李月明,等. PZT/PVDF 体系压电复合材料的介电和压电性能研究[J]. 陶瓷学报,2004,25(3):153
- 17 陈文,何政. 0-3 型 PZT/PVDF 压电复合材料的制备、结构和性能研究[D]. 武汉:武汉理工大学,2003. 17
- 18 张联盟,游达. 0-3PZT/PVDF 压电复合材料的制备及其性能[J]. 复合材料学报,2004,21(3):142
- 19 Sakamoto W K, Marin-Franch P, Das-Gupta D K. Study on electrical properties in 1-3 PZT/PU composite doped by graphite[J]. Sensors and Actuators A,2002,(100):165
- 20 张慧萍,晏雄,董跃清. PVDF/PZT/CB 高分子复合材料的介电耗能机制[J]. 高分子材料科学与工程,2004,20(2):209
- 21 徐任信,陈文,周静,等. 石墨改性 0-3 型 PZT/PVDF 复合材料电学性能研究[J]. 功能材料,2005,36(7):1008
- 22 徐任信,陈文,彭少贤,等. 热处理 PZT 对 PZT/PVDF 复材电性能的影响[J]. 湖北工业大学学报,2005,20(2):18
- 23 Klicker K A, Bigg J V, Newnham R E. Composites of pzt and epoxy for hydrostatic transducer applications [J]. J Am Ceram Soc,1981,64(1): 5
- 24 Klicker K A, Newnham R E, et al. PZT composite and a fabrication method thereof[P]. US Pat, No. 4412148. 1983
- 25 Sliwa J W, Aytet J S, Mohr III J P. Method for making piezoelectric composite[P]. US Pat, No. 5239736. 1993
- 26 甄玉花,李敬锋. 微细 1-3 型 PZT/环氧树脂压电复合材料的制备及其性能[J]. 硅酸盐学报,2006,34(3):381
- 27 Bast U, Kaarmann H, Lubitz K, et al. Composit ultrasonic transducer and method for manufacturing a structured composite therefore of piezoelectric ceramic [P]. US Pat, No. 5164920. 1992
- 28 Bast U, Cramer H D, Wolff A. A new technique for the production of piezoelectric composites with 1-3 connectivity [C]. In: Ceramics Today-Tomorrow's Ceramics. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Netherlands, 1991. 2005
- 29 Lubitz K, Wolff A, Preu G. New piezoelectric composites for ultrasonic transducers [J]. Ferroelectrics,1992,133:21
- 30 Hayward G, Bennet J. Assessing the influence of pillar aspect ratio on the behavior of 1-3 connectivity composite transducers [J]. IEEE Trans on Ultras Ferro and Freq Contr,1996,43(1):98
- 31 杨凤霞,王四德,兰从庆. 1-3 型 PZT/Polymer 压电复合材料性能分析[J]. 压电与声光,2001,23(1):49
- 32 李建保,周益春. 新材料科学及其实用技术[M]. 北京:清华大学出版社,2004. 314
- 33 John G G, John A K, et al. Piezoelectric materials for acoustic wave applications [J]. IEEE Trans on Ultras Ferro and Freq Contr,1994,41(1): 53
- 34 Smith W A, et al. The application of 1-3 piezocomposite in acoustic transducers [C]. In: Pro 7th Inter Symp Appl Ferro,1990. 145
- 35 Chanwan H L, Li K, Choycl. Piezoelectric ceramic fiber/epoxy-1-3 composites for high-frequency ultrasonic transducer applications[J]. Mater Sci Eng,2003,B99:29
- 36 Abrar A, Zhang D, Su B. 1-3 connectivity piezoelectric ceramic polymer composite transducers made with viscous polymer processing for high frequency ultrasound[J]. Ultrasonics,2004,42:479
- 37 Gururaja T R, Schulze W A, et al. Evaluation of ultrasonic medical application [J]. IEEE Trans Sonics Ultrason,1985, su-32: 499
- 38 Hagood N W, McFarland A. Modeling of a piezoelectric rotary ultrasonic motor [J]. IEEE Trans on Ultras Ferro and Freq Contr,1995,42(2): 210
- (责任编辑 林 芳)
-
- (上接第 10 页)
- 23 Struik L C E. Physical aging in amorphous polymers and other materials. Amsterdam: Elsevier,1978
- 24 Struik L C E. On the rejuvenation of physically aged polymers by mechanical deformation. Polymer,1997,38(16):4053
- 25 Hutchinson J M. Physical aging of polymers. Progress in Polymer Science,1995,20:703
- 26 Sullivan J L. Creep and physical aging of composites. Comp Sci Techn,1990,39:207
- 27 Drozdov A D. Physical aging and nonlinear viscoelasticity of amorphous glassy polymers. Comput Mater Sci,2001,21:197
- 28 Zheng S F, Weng G J. A new constitutive equation for the long-term creep of polymers based on physical aging. Eur J Mechanics A/Solids,2002,21: 411
- 29 McKenna G B. Mechanical rejuvenation in polymer glasses: fact of fallacy. J Physics: Condensed Matter,2003,15:S737
- 30 Hodge I M. Physical aging in polymer glasses. Science,1995,267:1945
- 31 Buckley C P, Dooling P J, Harding J, et al. Deformation of thermosetting resins at impact rates of strain. Part 2: constitutive model with rejuvenation. J Mechanics and Physics of Solids,2004,52: 2355
- 32 Isner B A, Lacks D L. Generic rugged landscapes under strain and the possibility of rejuvenation in glasses. Phys Rev Lett,2006,96: 025506/1-4
- 33 Higuchi H, Yu Z, Jamieson A M, et al. Thermal history and temperature dependence of viscoelastic properties of polymer glasses: relation to free volume quantities. J Polym Sci: Polym Phys,1995,33:2295
- 34 Knauss W G, Emri I. Volume change and the nonlinearly thermo-viscoelastic constitution of polymers. Polym Eng Sci,1987,27: 86
- 35 Losi G U, Knauss W G. Free volume theory and nonlinear thermoviscoelasticity. Progress in Polym Sci,1992,32:542
- 36 王少阶,王采林. 用正电子湮没探测高聚物的自由体积特性. 物理,1994,24(3):103
- 37 Abdel-Hadya E E, El-Sayeda A M A. Free volume hole distributions of polymers via the positron lifetime technique. Polymer Degradation and Stability,1995,47(3):369
- 38 Ramachandra P, Ramani R, Ramgopal G, et al. Effect of stress on the free volume content of poly(chlorotrifluoroethylene). Polym,1998,39(13):2987
- (责任编辑 何 欣)