

玻璃态高聚物 PMMA 粘弹性力学行为的率温等效关系

朱国瑞 朱锡雄 黄旭昇

(宁波大学材料科学和力学研究中心, 宁波 315211)

摘要 基于粘弹-塑性本构模型并以玻璃态高聚物 PMMA 在温度 $T = 233\text{--}343\text{K}$ 和应变率 $\dot{\epsilon} = 1.0 \times 10^{-4}\text{--}1.0 \times 10^{-1}\text{s}^{-1}$ 范围内实测的应力-应变曲线及其拟合计算为依据, 讨论了试验材料的率温等效性, 从位移因子 a_T 和归一化应力-应变主曲线的存在, 证实试验材料在屈服前存在率温等效关系, 而在屈服后不复存在。

关键词 聚甲基丙烯酸甲酯, 粘弹-塑性本构方程, 率温等效, 归一化应力-应变曲线

1. 引言

高聚物的力学性能明显地随温度和应变率变化, 而其中的粘弹性变形存在广泛的时温或率温等效关系。从应力-应变曲线研究这种等效性, 早期有 Smith 和 Bauwens 等人的工作^[1,2]。前者将著名的 WLF 方程应用于橡胶体, 后者运用时温等效性研究了聚氯乙烯等高聚物的力学性能。近年来, 朱兆祥等在研究环氧树脂高应变率热粘弹性行为的时温等效性时, 还建立了无量纲的归一化加载应力-应变曲线^[3]。

本文在过去提出的非线性粘弹-塑性本构模型基础上^[5,6], 讨论了玻璃态高聚物 PMMA 压缩变形行为的率温等效性。结果表明, 模型的粘弹变形部分存在着明显的率温等效性。并能给出归一化的无量纲应力-应变主曲线。

2. 粘弹性力学行为的率温等效性

在文献[5]中, 我们提出以表征塑性变形的 Eyring 活化粘壶和表征粘弹变形的 Maxwell 体串联耦合的非线性本构模型。其本构关系可表示为

$$\sigma = E_V \int_0^t \dot{\epsilon}_V \cdot \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_V}\right) dt' \quad (2.1)$$

$$\epsilon = \epsilon_V + \epsilon_p \quad (2.2)$$

$$\dot{\epsilon}_p = A(\dot{\epsilon}, T) \sinh \frac{V(\dot{\epsilon}, T)\sigma}{kT} \quad (2.3)$$

其中应力 σ 和应变 ϵ 为状态参量, 总应变率 $\dot{\epsilon}$ 和温度 T 为外加条件参量, 塑性应变 ϵ_p 为内参量。Maxwell 体粘弹应变为 ϵ_V , 弹性模量为 E_V , 松弛时间为 τ_V 。活化粘壶的活化体积为 V , 又 A 为材料常数, k 为 Boltzmann 常数。

本文于 1991 年 10 月 19 日收到, 1992 年 5 月 20 日收到修改稿。

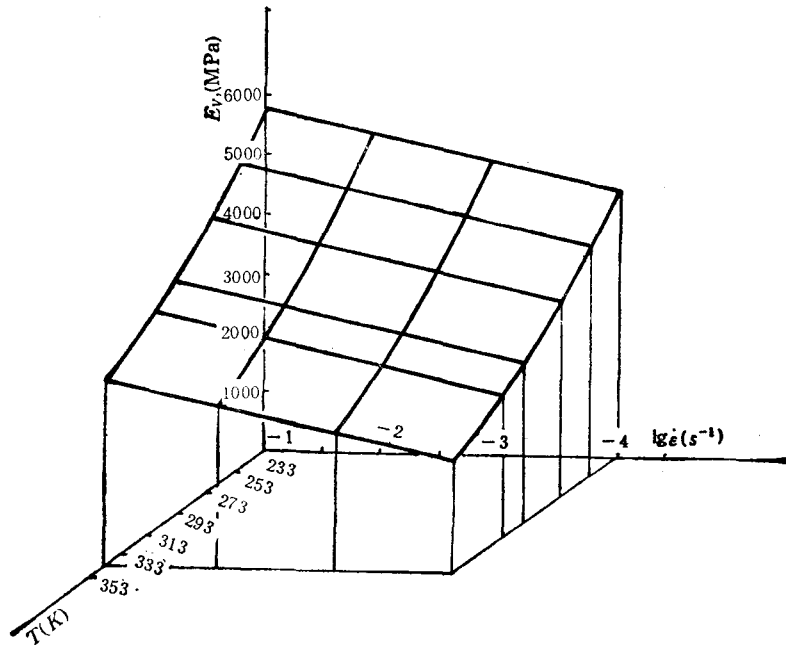


图 1 粘弹模量 E_V 随 T 和 $\lg \dot{\epsilon}$ 变化的空间曲面

Fig. 1 The space surface of viscoelastic modulus versus T and $\lg \dot{\epsilon}$

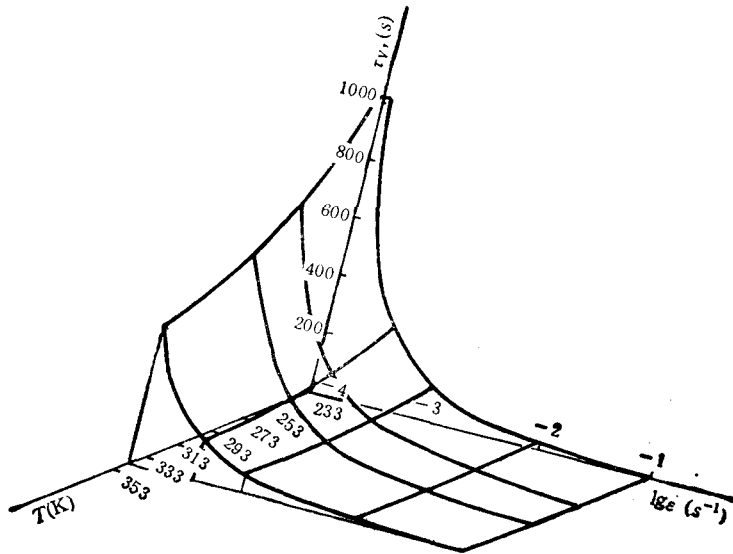


图 2 松弛时间 τ_V 随 T 和 $\lg \dot{\epsilon}$ 变化的空间曲面

Fig. 2 The space surface of relaxation time versus T and $\lg \dot{\epsilon}$

在恒定应变率 $\dot{\epsilon} = \epsilon/t = \text{常数}$ 的条件下，以上三式可合并为对 ϵ 积分形式的本构方程

$$\sigma = E_V \int_0^{\epsilon} \left(1 - \frac{\dot{\epsilon}_p}{\dot{\epsilon}}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\epsilon - \epsilon'}{\tau_V \dot{\epsilon}}\right) ds' \quad (2.4)$$

$$\varepsilon_p = \int_0^{\varepsilon} \frac{A}{\dot{\varepsilon}} \operatorname{sh} \frac{V\sigma}{kT} d\varepsilon' \quad (2.5)$$

据此可从 PMMA 在六个温度和七组应变率下实测的 40 多组应力应变曲线拟合出参量 A, V, E_V 和 τ_V 与试验条件参量 T 和 $\dot{\varepsilon}$ 的关系, 其中 E_V 和 τ_V 画成随 $(T, \lg \dot{\varepsilon})$ 而变化的空间曲面如图 1 和图 2. 它们可以分别用下述拟合函数表示

$$E_V = c \log \frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0} + f \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_R} \right) \quad (2.6)$$

$$\tau_V = b \left(\frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_R} \right)^n \exp \left(\frac{B}{T} \right) \quad (2.7)$$

式中 T_R 为参考温度, $\dot{\varepsilon}_R$ 为参考应变率, 今取 $T_R = 298\text{K}$, $\dot{\varepsilon}_R = 1\text{s}^{-1}$, 可从实验数据得出下列拟合参数:

$c = 4.177 \times 10^2 \text{MPa}$, $f = 1.913 \times 10^3 \text{MPa} \cdot \text{K}$, $\dot{\varepsilon}_0 = 2.924 \times 10^{-11} \text{s}^{-1}$, $b = 2.425 \times 10^{-2} \text{s}$, $B = 5.997 \times 10^2 \text{K}$, $n = -0.9$.

我们用下列两种方法研究试验材料的率温等效性.

(1) 假定移位因子 a_T 存在, 使得下式成立:

$$E_V(T, \lg \dot{\varepsilon}) = E_V(T_R, \lg a_T \dot{\varepsilon}) \quad (2.8)$$

将(2.6)式代入上式左右二端, 得出

$$\lg a_T = \frac{f}{c} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_R} \right) \quad (2.9)$$

应用此式于 40 余组实验曲线 $E_V(T, \lg \dot{\varepsilon})$, 将粘弹模量 E_V 数据沿 $\lg \dot{\varepsilon}$ 轴进行平移, 确实可以迭合构成单一曲线, 如图 3 所示, 只有 $T = 343\text{K}$ 数据偏离主曲线较远, 可能是试

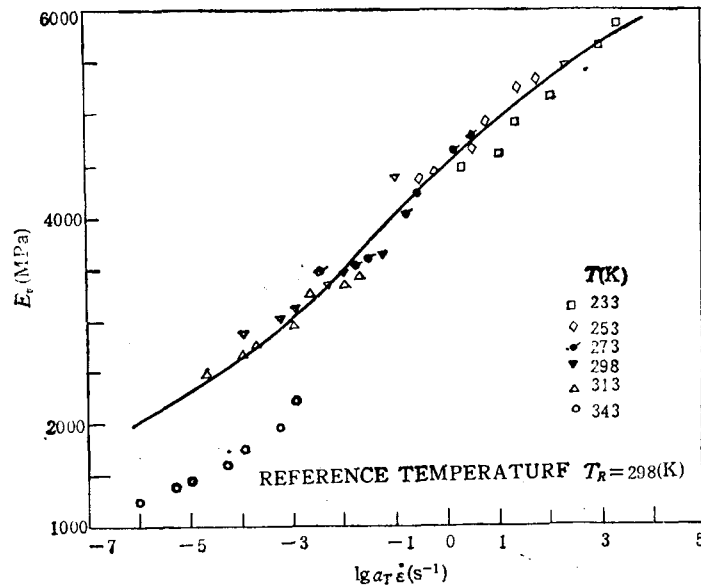


图 3 体现粘弹模量率温等效关系的 $E_V - \lg a_T \dot{\varepsilon}$ 曲线

Fig. 3 The $E_V - \lg a_T \dot{\varepsilon}$ curve reflecting the time-temperature equivalence of viscoelastic modulus

验温度接近玻璃态转变温度所致。

对比根据 Arrhenius 方程推出的时温等效规律^[3],

$$\lg a_T = \frac{\Delta H}{R \ln 10} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_R} \right) \quad (2.10)$$

式中 R 为气体常数, ΔH 为活化能, 可见

$$\Delta H = \frac{f R \ln 10}{c} = 20.9 \text{ kcal/mole} \quad (2.11)$$

图 4 画出了所找到的移位因子随温度的变化曲线, 图中 a_T 取值点是沿 $\lg \dot{\epsilon}$ 轴平移 $E_V(T, \lg \dot{\epsilon})$ 以构造图 3 $E_V(T_R, \lg a_T \dot{\epsilon})$ 主曲线过程中计算得到的, 实线即按 (2.10) 式计算的理论值, 两者吻合良好。

(2) 我们仿照文献[3]引入无量纲参量

$$Z = \tau_V \dot{\epsilon} \quad (2.12)$$

可将(2.4)以无量纲形式写出

$$\frac{\sigma}{Z E_V} = \int_0^{s/Z} \left[1 - \frac{\dot{\epsilon}_p/Z}{\dot{\epsilon}/Z} \right] \cdot \exp\left(-\frac{\dot{\epsilon}}{Z} + \frac{\dot{\epsilon}'}{Z}\right) d\left(\frac{\dot{\epsilon}'}{Z}\right) \quad (2.13)$$

考虑到在屈服点之前, $\dot{\epsilon}_p$ 很小, 上式可简化为

$$\frac{\sigma}{Z E_V} = 1 - \exp\left(-\frac{\dot{\epsilon}}{Z}\right) \quad (2.14)$$

按上二式计算得到的归一化应力-应变主曲线在图 5 画出。实线考虑塑性的影响, 虚线则是

略去塑性影响的结果, 从图上可见两者相差很少。在图 5a 上画出了在不同温度和不同应变率下实验所得的材料进入屈服之前的全部实验点, 它们基本上落在考虑塑性的理论主曲线上, 说明在此阶段, 虽有塑性变形产生的影响, 但材料中的率温等效性是存在的。在图 5b 中画出了屈服点 ($\frac{d\sigma}{d\dot{\epsilon}} = 0$) 和进入屈服后 ($\frac{d\sigma}{d\dot{\epsilon}} < 0$) 时的实验值, 前者仍在主曲线上, 后者完全偏离归一化应力-应变主曲线。可见在屈服后塑性变形起主导作用时, 率温等效关系已不复存在。

3. 结论

综上所述, 试验材料的率温等效关系以两种方式成立。(1) 不同温度下粘弹模量随应变率变化曲线可按移位因子 a_T 沿 $\lg \dot{\epsilon}$ 轴平移而迭合成为一条主曲线 $E_V(T_R, \lg a_T \dot{\epsilon})$, 说明温度变化的效应可以用对应的应变率效应表述, 反之亦然。(2) 在直至屈服点的屈服前加载阶段, 各不同温度和应变率下的加载应力-应变试验数据均可通过广义 Zener-Hollmon 参量 Z 整理归纳为单一的无量纲应力-应变主曲线, 温度 T 和应变率 $\dot{\epsilon}$ 可归结为统一的参量 $Z = \tau_V(T, \dot{\epsilon}) \dot{\epsilon}$, 提高应变率或降低温度都将增高参量 Z , 反之则降低 Z 值。确证 PMMA 材料直到屈服点都存在率温等效性, 但过屈服点后则不再存在。

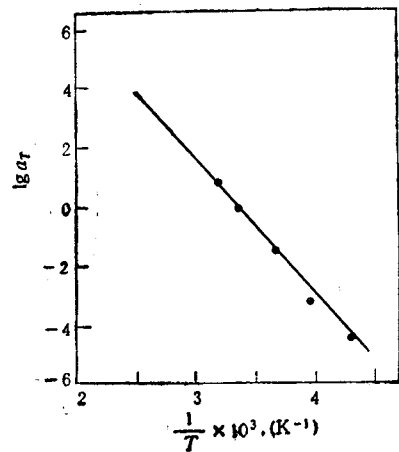


图 4 移位因子 a_T 随温度的变化曲线
Fig. 4 The curve of shift factors a_T versus temperature

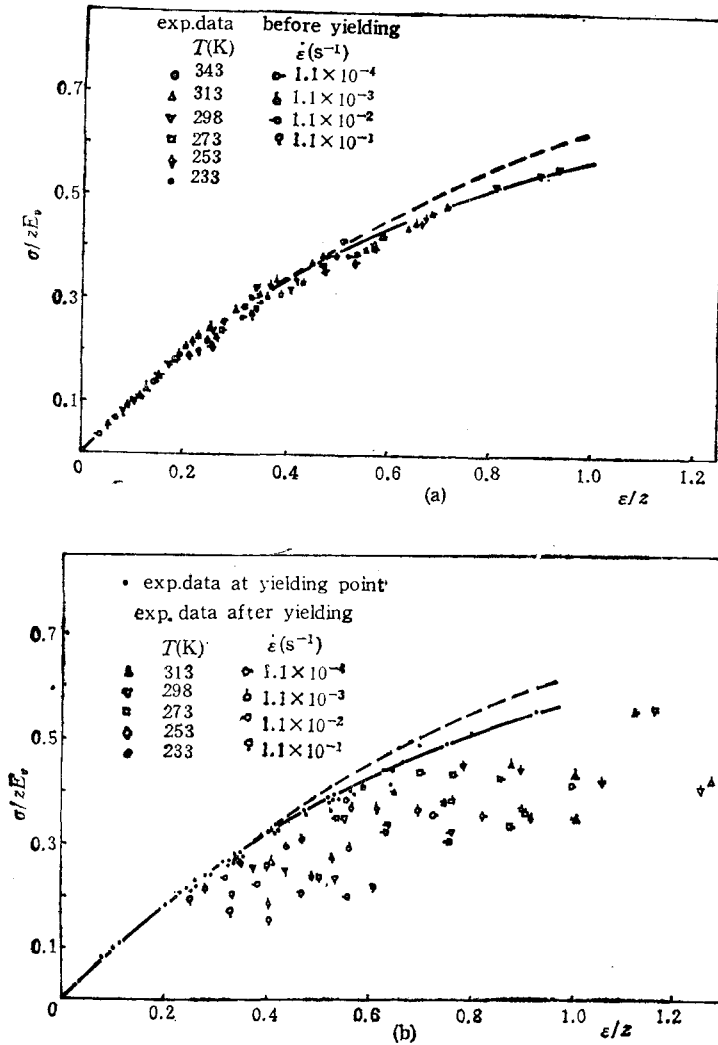


图5 体现率温等效性的 $\frac{\sigma}{z E_v} \sim \frac{\epsilon}{z}$ 统一曲线

Fig. 5 The unified $\frac{\sigma}{z E_v} \sim \frac{\epsilon}{z}$ curve reflecting the time-temperature equivalence

— computed from eq (2.13) ---- computed from eq (2.14)

此外,图3中 $E_v(T_R, \lg a_T \dot{\epsilon})$ 曲线呈S形,在 $a_T \dot{\epsilon} = 0.3 \text{ s}^{-1}$ 附近有一个拐点,显示试验材料在拐点附近经历了一个松弛转变过程,这个转变过程所需的活化能经计算为

$$\Delta H = 20.9 \text{ kcal/mole},$$

且与 Deutsch 等和 Rotling 基于动态力学测量的 β -松弛活化能相一致^[7,8]。似反映恒应变率下材料宏观力学性能和高分子链的某种运动之间有着某种关联,值得引起注意。

致谢 本工作自始至终得到朱兆祥教授的关怀和指导,谨致深切谢忱。

参 考 文 献

- [1] Smith T L. *J. Polym. Sci.*, 1958, 32:99; 1963, A1: 3597
[2] Bauwens C, Bauwens-Crowwen C, Homes G. *J. Polym. Sci.*, 1969, A2: 1745
[3] 朱兆祥,徐大本,王礼立. 宁波大学学报(理工版)1988,1(1): 58
[4] 陈江瑛,黄旭昇等. 宁波大学学报(理工版),1990,3(2): 56;1991,4(1): 56
[5] 朱国瑞,朱锡雄,黄旭昇,陈江瑛. 力学学报,1993,25(1)
[6] 朱锡雄,朱国瑞,黄旭昇,航空学报,1992(11)
[7] Deutsch K., Hoff E A W and Reddish W. *J Polymer Sci*, 1954. 3: 565
[8] Roetling J. A. *Polymer*, 1965, 6: 311
[9] Ward I M. *Mechanical Properties of Solid Polymers* 2nd edn, New York: John Wiley, 1983: 166

THE RATE-TEMPERATURE EQUIVALENCE OF VISCOELASTIC BEHAVIOR FOR GLASSY POLYMER PMMA

Zhu Cuorui, Zhu Xixiong, Huang Xusheng

(Material Science & Mechanics Research Centre, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract The law of the strain-rate-temperature equivalence of PMMA up to yielding is discussed based on the viscoelastic/plastic constitutive model and experimental data of stress-strain curves at the range of $T=233-343\text{K}$ and $\dot{\epsilon}=1.0\times 10^{-4}-1.0\times 10^{-1}\text{s}^{-1}$. The existence of the shifting factor a_T and normalized stress-strain master curve shows the existence of strain-rate-temperature correspondence of PMMA before yielding.

Key words polymethyl methacrylate, viscoelastic/plastic constitutive equation, strain-rate-temperature equivalence, stress-strain master curve