

恒应变率下航空有机玻璃耗能 模量温度谱的实验研究

胡时胜 宋 博 刘孝敏 冯建平

(中国科学技术大学 合肥 230026)

摘要 通过动态实验和准静态实验测得了恒应变率下3[#]航空有机玻璃(PMMA)在一定温度范围内的割线模量与温度的关系。通过付氏变换,转换成耗能模量与温度的关系,再与内耗变频温度谱进行了直接的比较,得到了两种实验条件下的实际对应关系,为非线性粘弹性高聚物的力学松弛谱中应变率敏感峰和耗能模量峰之间的关联提供了实验论证。文章还提出了温度负敏感性现象。

关键词 恒应变率 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA) 应变率敏感峰 耗能模量
中图法分类号 TB301

1 引言

高聚物是一种重要的工程结构材料,研究高聚物的宏观力学性能及其微观机制是力学工作者和材料研究人员十分关注的问题。

研究高聚物的力学松弛谱可以系统地了解高聚物在载荷和温度变化情况下的粘弹/塑性响应及其相对应的分子状态从一种模态到另一种模态的转变,从而可以了解高聚物的分子结构、分子运动对其宏观力学性能的影响。

研究高聚物力学松弛谱的实验方法有两种:一种是力学工作者熟悉的材料力学性能试验,包括恒定应力下的蠕变试验、恒定应变下的应力松弛试验以及各种应变率下的应力应变试验,并最终可给出描述物性的数学形式——本构方程;另一种则是材料研究人员所熟悉的内耗试验。两种方法分别揭示了高聚物材料性质的两个不同侧面,建立这两者之间的联系则是一项很有意义的工作。

朱兆祥等人^[1]分析了大量已公布的高聚物材料在各种应变率下的应力应变曲线,发现许多高聚物的应变率敏感系数,即松弛模量(也即割线模量)对应变率对数的导数存在着峰值,它们在时间谱上的峰位应与材料本身的松弛时间对应,并进而利用他早先提出的朱—王—唐非线性粘弹性本构模型^[2]给出了两者的定量关系。朱兆祥等人的工作找出了高聚物力学松弛谱中应变率敏感峰和耗能模量峰之间的关联,建立了纯力学量与物理、化学量之间的联系,这对于研究高聚物的分子结构、分子运动与力学性能之间的关系是很有好处的。

然而,要具体实现这两者之间的关联尚需解决两个问题。第一,通常用于做内耗试验的粘弹谱仪的频率范围在 $10^{-2} \sim 10^2 \text{ Hz}$ 之间,在这一频率范围内一般高聚物的恒温下的内耗频率谱最多有一个峰。为了扩展频率谱的范围,就只能借助所谓的时温等效关系把不同温度的数据换算成参考温度的数据,而这些只能对所谓热流变简单材料才能准确做到。对于那些非热流变简单材料难免会因为引入各种修正而带来误差,也就是说,这涉及到内耗试验的温频转换问题。为了避开这一问题,一种可行的办法是通过改变环境温度用粘弹谱仪直接测定恒定频率下耗能模量(或内耗)的温度谱,据此可以得到 α 、 β 、 γ 、 δ 峰。但是这种做法又带来了第二个问题,即需要将恒定温度下应变率敏感系数的时间谱(或频率谱)转换为恒定应变率下的应变率敏感峰的温度谱,这里又存在着理论考虑和实验条件的差异,而且这种温频转换也是很不容易的。解决这一困难的最好办法是在某一、二个应变率下测定一组样品在不同环境温度下的应力应变曲线,进而得到该样品材料松弛模量的温度谱,再将其作 Fourier 变换后即可与由粘弹谱仪测得的耗能模量温度谱进行直接比较。这种比较的实际对应关系是对朱兆祥等人的理论的最好验证。

2 实验方案与结果

恒定的高应变率试验即冲击试验是在我实验室自制 SHPB 上进行的,应变率控制在 500 s^{-1} 左右,温度变化从 $-78 \text{ C} \sim 108 \text{ C}$,温度间隔为 5 C 左右,恒定低应变率试验即准静态试验在我校结构成分分析中心的岛津试验机上进行,应变率控制在 0.02 s^{-1} 左右,由于受温度装置的限制,温度变化从 $-20 \text{ C} \sim 98 \text{ C}$,温度间隔也为 5 C 左右。两种应变率试验的试件均为 3[#] 航空有机玻璃(PMMA“YB-3”)。图 1、图 2 分别为它们的试验结果。对不同温度下的应力应变曲线进行变换,即可得到恒定应变率下几个应变($\epsilon = 1\%$, 1.5% , 2% , 2.5%)的割线模量温度谱($\sigma/\epsilon_0 - T$),如图 3、图 4 所示。又由粘弹性理论可知,松弛模量 G 与耗能模量 G'' 之间有如下的 Fourier 变换关系^[3]

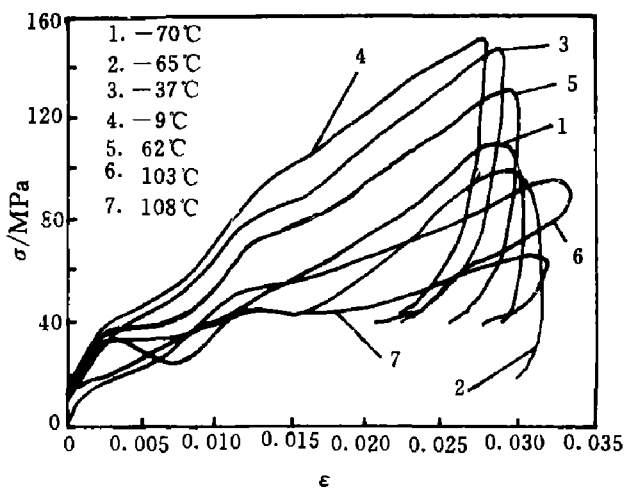


图 1 动态试验应力应变曲线
Fig. 1 Stress-strain curve of dynamic experiment

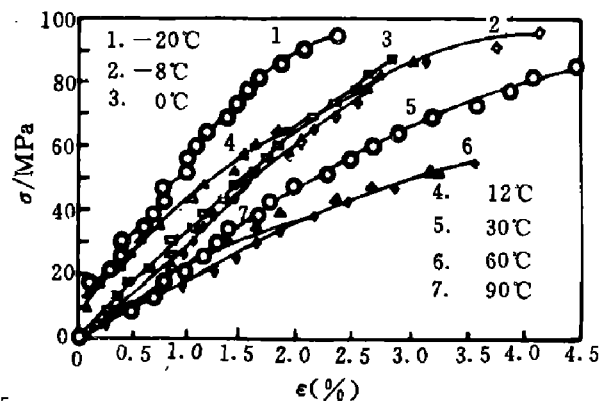


图 2 准静态试验应力应变曲线
Fig. 2 Stress-strain curve of static experiment

$$G''(\omega) = \omega \int_0^{\infty} G(\tau) \cos(\omega\tau) d\tau$$

我们仅对冲击试验结果作了这种变换,于是就得到了几个应变下的耗能模量的温度谱,如图 5 所示。

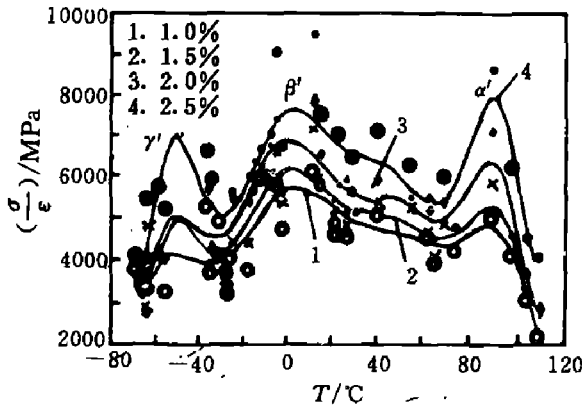


图 3 动态试验松弛模量温度谱

Fig. 3 Relaxation-modulus' temperature spectrum of dynamic experiment

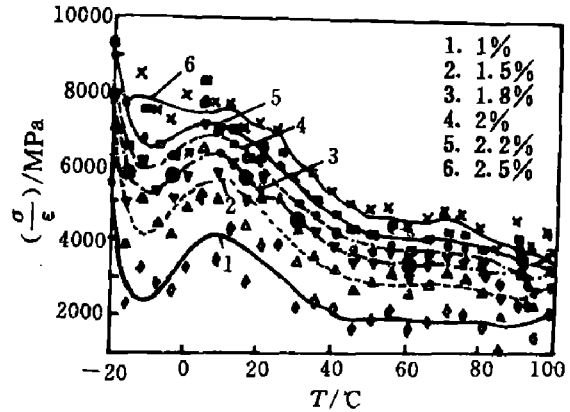


图 4 准静态试验松弛模量温度谱

Fig. 4 Relaxation-modulus' temperature spectrum of static experiment

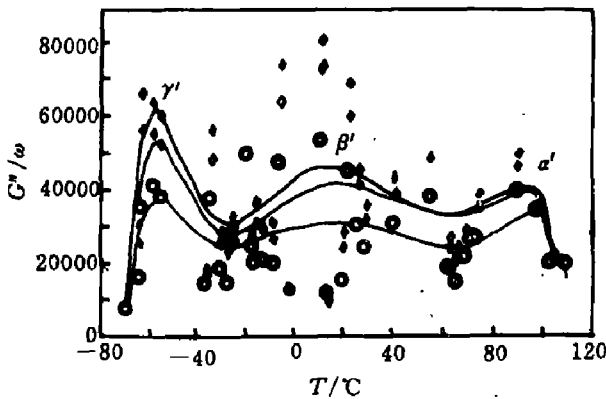


图 5 动态试验耗能模量温度谱

Fig. 4 Loss-modulus' temperature spectrum of dynamic experiment

3 分析讨论

李健等曾对同样材料的试件进行了内耗试验,得到了 PMMA 在 $-200\text{C} \sim 150\text{C}$ 范围内的耗能模量温度谱^[4],如图 6 所示。由图中可以看到耗能模量存在着三个峰,由高温到低温依次为 α 、 β 、 γ 峰,峰位依次为 110C 、 10C 和 -130C 左右,并且可以看到随着频率的提高,峰位向高温移动,亦即频移的特性。由图 4 我们也可以看到力学试验中耗能模量 G'' 也存在着三个峰,暂且记为 α' 、 β' 、 γ' 峰,所对应的峰位依次为 90C 、 16C 和 -56C ,与内耗试验相比较,除 α 峰外,其余峰的峰位

稍偏高些。

两者之间的峰位对应性证实了应变率敏感峰与振动内耗峰之间的关联。至于两者之间峰位值的差别,应该是由于两种试验的速率不同所造成的,当力学试验为低应变率的准静态试验,其速率与内耗试验的振动频率相当时,图 4 中割线模量的 β' 峰位值(应与耗能模量的峰位值相当)与内耗试验的 β 峰基本上是一致的,另外两个峰 α' 、 γ' 由于受实验中温度范围的限制未能得到,但是可以断言,准静态试验也存在这三个峰,而且它们的范围值应与内耗试验中相对应的范围值一致。

两者之间的这种对应性还表明,无论是内耗试验还是力学试验,无论是动态变温试验还是准静态变温试验,都能真实而全面地反映高聚物的力学松弛特性。这可拓宽研究思

路,为深入研究高聚物力学性能提供便利。

在实验中我们还发现,在某一段温度范围,试件材料的应力应变曲线随温度的降低而变得越来越缓,即它的割线模量反而变小了(参见图 3、图 4),不同于经典的高聚物模量温度曲线(参见图 7),有点类似于周光泉等人^[5]提出的应变率负敏感性现象,我们在这里暂且定义为温度的负敏感性。之后的几次补充试验又验证了这一反常现象,这是一个非常有趣而又值得思考的问题。

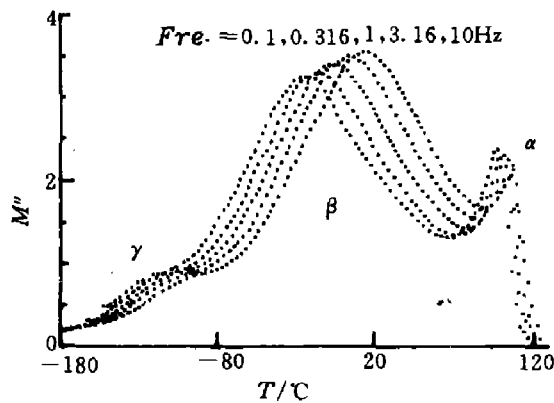
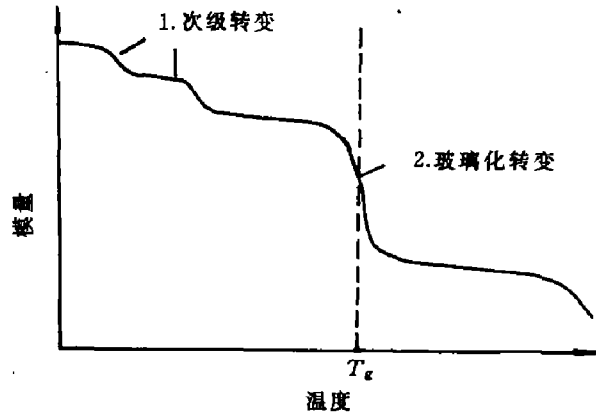


图 6 内耗试验耗能模量温度谱

Fig. 6 Loss-modulus' temperature spectrum of internal friction experiment



1. Secondary transform; 2. Glassiness transform

图 7 经典高聚物模量温度谱

Fig. 7 Classical-modulus' temperature spectrum of polymer

在 SHPB 试验中,所谓的恒应变率试验是近似成立的,另外受实验条件的限制,每次试验的应变率做不到精确控制,以上这些原因造成了动态试验的数据离散性。

模量之间的 Fourier 变换是由 Boltzmann 叠加原理推导而来,它只适用于线性粘弹性部分,而本文中的 Fourier 变换(为了方便起见)还包括了试件材料的非线性弹性部分,尽管本文的实验属于小变形,非线性弹性不起主要作用,即不影响曲线的形状和趋势,但却造成了变换之后数据的离散性。

4 结 论

(1)通过力学实验与内耗实验的对比,证实了非线性粘弹性高聚物的力学松弛谱中确实存在着应变率敏感峰和耗能模量峰之间的关联。这为研究这类高聚物力学性能的微观机制提供了便利。

(2)应变率敏感峰和耗能模量峰之间的这种关联表明,无论是力学实验还是内耗实验,无论是动态变温实验还是准静态变温实验,它们都能真实而全面地反映高聚物的力学松弛特性,这为深入研究高聚物力学性能提供了便利。

(3)力学实验结果表明了 3[#]航空有机玻璃具有温度负敏感性,如何解释这一反常现象,是一个非常有趣而又值得思考的问题。

此项研究自始至终都得到了朱兆祥教授的指点和帮助,中科院固体物理所的李健博士为实验提供了所有试件,与他的多次讨论也得益不浅,另外在成文过程中还得到了王礼立教授的帮助,在此向他们

表示诚挚的谢意。

参 考 文 献

- 1 朱兆祥,梅玉海,李健. 一类非线性粘弹性高聚物的力学松弛谱中应变率敏感峰和耗能模量峰的联系. 见:第二届全国高分子材料形变损伤破坏学术讨论会论文集. 宁波:1992. 103
- 2 朱兆祥,徐大本,王礼立. 环氧树脂在高应变率下的热粘弹性本构方程和时温等效性. 宁波大学学报, 1988,1(1):58~68
- 3 Ward I M. 固体高聚物的力学性能,第二版. 北京:科学出版社,1988.
- 4 李健,朱兆祥,文亦汀,等. 非晶态聚合物 PMMA 的内耗谱与应变率敏感峰的相关性研究. 见:第三届全国高分子材料形变损伤与破坏学术讨论会文集. 北京:1994. 229
- 5 周光泉,程经毅. 铝锂合金应变率负敏感效应及动态韧性现象. 爆炸与冲击,1989,9(3):193~198

EXPERIMENTAL RESEARCH OF PMMA LOSS-MODULUS TEMPERATURE SPECTRUM · UNDER CONSTANT STRAIN-RATE

Hu Shisheng, Song Bo, Liu Xiaomin, Feng Jianping

(*University of Science and Technology of China, Hefei, 230027*)

ABSTRACT In this paper, the temperature spectrums of relaxation-modulus for PMMA are given by dynamic and static experiments under constant strain-rates. The spectrums are transformed to the temperature spectrums of loss-modulus, and are compared to the temperature spectrum of loss-modulus in various frequents obtained by internal friction experiment. Furthermore, we get the corresponding relations in two experiment conditions, and demonstrate the relations between strain-rate-sensitivity peak and loss-modulus peak in non-linear viscoelastic polymer mechanical relaxation spectrum. The phenomenon of negative sensitivity of temperature is also described in this paper.

KEY WORDS constant strain-rate, PMMA, strain-rate sensitivity peak, loss-modulus