

文章编号: 1001-1455(2006)06-0492-06

高应变率大变形下的聚丙烯/尼龙共混高聚物 损伤型本构特性*

孙紫建^{1,2}, 王礼立¹

(1. 宁波大学力学与材料科学研究中心, 浙江 宁波 315211;

2. 宁波职业技术学院华丰学院, 浙江 宁波 315800)

摘要: 对两种采用不同相容剂的聚丙烯(PP)和尼龙(PA)共混高聚物材料在大变形下的粘弹性力学行为进行研究,着重考察应变率效应和损伤的演化,从而分析不同的界面分子设计对共混体系材料宏观性能的作用。在准静态及冲击实验研究的基础上,基于 ZWT 非线性粘弹性模型,并结合了遗传算法,分别得到了能有效描述两种共混高聚物大变形阶段计及损伤的非线性粘弹性本构关系。两种材料在不同加载条件下表现出明显不一致的性能,原因在于其损伤演化的率相关性,且两种材料的大变形机制存在一定的差别,能用 ZWT 方程进行描述的范围也不一样。

关键词: 固体力学;本构关系;遗传算法;共混高聚物;损伤演化

中图分类号: O347.4 **国标学科代码:** 130·1520 **文献标志码:** A

1 引 言

高聚物及其复合材料目前已经在国民经济的许多部门得到了越来越广泛的应用,而如何通过共混改性以使高聚物既有高强度、刚度又有高韧性,则是人们热切关注的课题,与之相关的部分机理研究可以从材料的本构关系和各种形式的微损伤成核与演化规律等方面展开。唐志平等^[1]于 1981 年提出了描述典型高聚物的工程上广泛适用的 ZWT 非线性粘弹性本构关系

$$\sigma = E_0 \varepsilon + \alpha \varepsilon^2 + \beta \varepsilon^3 + E_1 \int_0^t \dot{\varepsilon} \exp\left(-\frac{t-\tau}{\theta_1}\right) d\tau + E_2 \int_0^t \dot{\varepsilon} \exp\left(-\frac{t-\tau}{\theta_2}\right) d\tau \quad (1)$$

式中:等号右边前三项描述非线性弹性响应, E_0, α, β 为对应的弹性常数; t 表示时间; $E_1, \theta_1, E_2, \theta_2$ 分别表示两个 Maxwell 体的弹性常数和松弛时间。式(1)中认为材料的应力响应由非线性弹性响应和两个 Maxwell 体的粘弹性响应共同组成,但上式对一般高聚物限于描述最大应变为 7% 左右的本构行为(对于共混高聚物而言,由于损伤演化可能会更早出现,实际上采用上式所能有效描述的范围可能还要小一些);而在更大变形阶段,由于其本构特性还涉及到诸如塑性或粘塑性、局域化绝热剪切带等因素,特别是损伤的显著发展,因此其本构关系需作进一步研究。周风华等^[2]通过修正其中的非线性弹性项并引入损伤量的方法,能描述更大变形的本构行为(约 10%),但在确定其参数时仍采用人工分段拟合的方法,尚未考虑损伤阈值如何随应变率的变化,也没有考虑静态下材料的损伤发展对其参数确定的影响,还有需要完善的地方。而近年来迅速发展起来的遗传算法和神经网络技术为探求本构关系以及参数优化等问题提供了新的途径^[3~4]。本文中将在 $10^{-4} \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$ 的宽广应变率及大变形范围内对两种不同相容剂的 PP/PA 共混高聚物的综合性能进行评价和比较,从而考察不同的界面分子设计对材料宏观性能的影响,为复合材料增强增韧的工艺开发和设计提供参考。

* 收稿日期: 2005-09-01; 修回日期: 2005-10-21

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(10032010)

作者简介: 孙紫建(1975—),男,硕士研究生。

2 试样的准备

采用的两种实验材料均由中国科学院化学所研制提供,其中以 PP 与马来酸酐的接枝共聚物(PP-g-MAH)为相容剂的共混高聚物简称为 112[#],而以接枝改性的热塑性弹性体(TPE-g)为相容剂的共混高聚物简称为 113[#]。112[#] 的质量配比 PP/PA/PP-g-MAH = 49:30:21,113[#] 的质量配比 PP/PA/TPE-g = 49:30:21。将粒料烘干后通过注塑机压制得到原始试样,再经过精加工得到实验所需试样。试样的尺寸为 $\varnothing 10\text{ mm} \times 6.5\text{ mm}$ 。

3 实验方法及结果

本文中准静态下的实验是在 Instron 液压伺服实验机上进行的,实验温度为 23 °C,采用控制变形的方式加载,应变率分别为 4×10^{-4} 和 $1 \times 10^{-2}\text{ s}^{-1}$,得到的应力应变曲线如图 1 所示;动态实验在 SHPB 装置上进行,得到的典型应力应变曲线如图 2 所示。可以看到两者均表现明显的应变率效应和粘弹性特征,且曲线均存在明显的转折区域,而在应变相等时,同等应变率下 112[#] 的应力值明显高于 113[#] 的应力值。两者在过转折区域后稳定的应力响应值相差约 18 MPa。而在高应变率下 113[#] 与 112[#] 应力应变曲线也有相似之处,所不同的是 113[#] 一直到应变率约为 $2.5 \times 10^3\text{ s}^{-1}$ 时也没有出现应力软化现象,而对于 112[#] 当应变率高于 $1.5 \times 10^3\text{ s}^{-1}$ 时会在应变很小时就出现应力软化现象。为更直观地比较两者的动态力学性能差异,再来看两种相同应变率下的曲线,如图 3 所示,可以看到在应变率为 $1.0 \times 10^3\text{ s}^{-1}$ 时两种材料在整个加载过程中的应力响应均呈上升趋势,而到应变率为 $2.0 \times 10^3\text{ s}^{-1}$ 时,112[#] 在达到应变约为 5% 时就迅速软化,113[#] 的应力响应却仍然能保持缓慢上升的趋势。

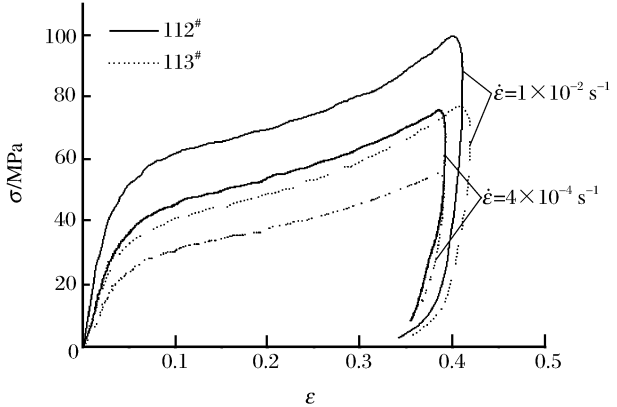


图 1 低应变率下两种材料的应力应变曲线
Fig. 1 Stress-strain curves at low strain rates

为更直观地比较两者的动态力学性能差异,再来看两种相同应变率下的曲线,如图 3 所示,可以看到在应变率为 $1.0 \times 10^3\text{ s}^{-1}$ 时两种材料在整个加载过程中的应力响应均呈上升趋势,而到应变率为 $2.0 \times 10^3\text{ s}^{-1}$ 时,112[#] 在达到应变约为 5% 时就迅速软化,113[#] 的应力响应却仍然能保持缓慢上升的趋势。

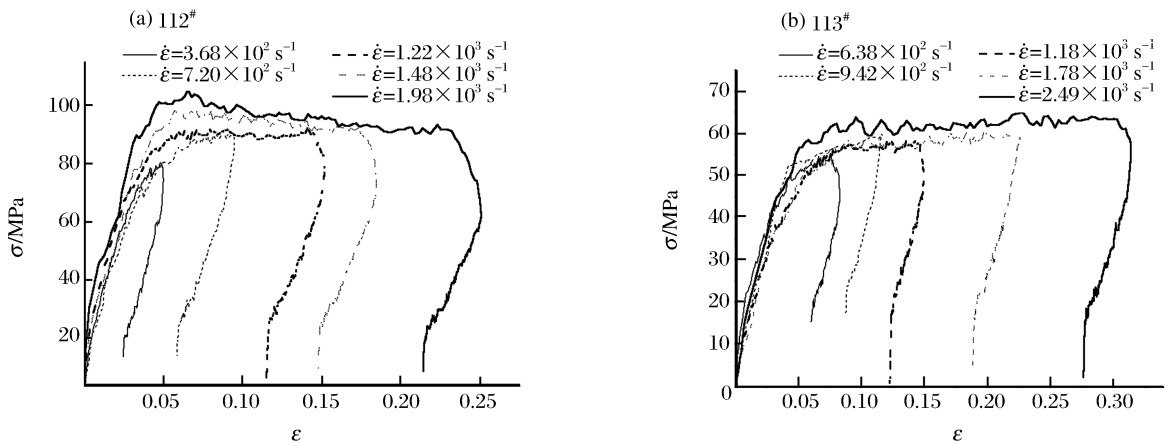


图 2 高应变率下的应力应变曲线
Fig. 2 Stress-strain curves at high strain rates

另外有以下两点值得注意:

(1) 在准静态下,两种材料的试件均可承受 40% 以上的压缩变形而不发生破坏,在高应变率下 113[#] 试件一般也在 40% 以上的变形才开始出现破坏,而 112[#] 试件却在 25% 左右就出现了破坏现象,呈现明显的冲击脆化特征。

(2) 在准静态经历相同的大应变历史情况下(40% 左右),就残余变形来说,两者却存在较大的差别,

其中 112# 试样的残余变形平均值在 12% 左右, 而 113# 的残余变形平均值却达到了 20% 左右。而在冲击载荷下 113# 试样在经历 13% 左右以下的应变历史下(与之对应的应变率约为 $1.1 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$) 基本无任何可测得的残余变形, 之后开始出现微小的残余并逐渐增加, 在经历约 25% 的应变历史后(与之对应的应变率约为 $2.0 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$), 其残余变形也达到了 11.5%。112# 试样出现残余变形的应变极限值只比 113# 略大, 但在经历较大应变后的残余变形两者却相差较大, 比如 112# 试样在经历约 26% 的应变历史后, 其残余变形仍只有约 6.8%。说明不管是在低应变率下还是在高应变率下, 塑性在两种材料力学性质中的影响程度都是大不一样的。塑性在 113# 的力学性质中占了相对 112# 大得多的比重, 这将对其实构行为产生重要的影响。

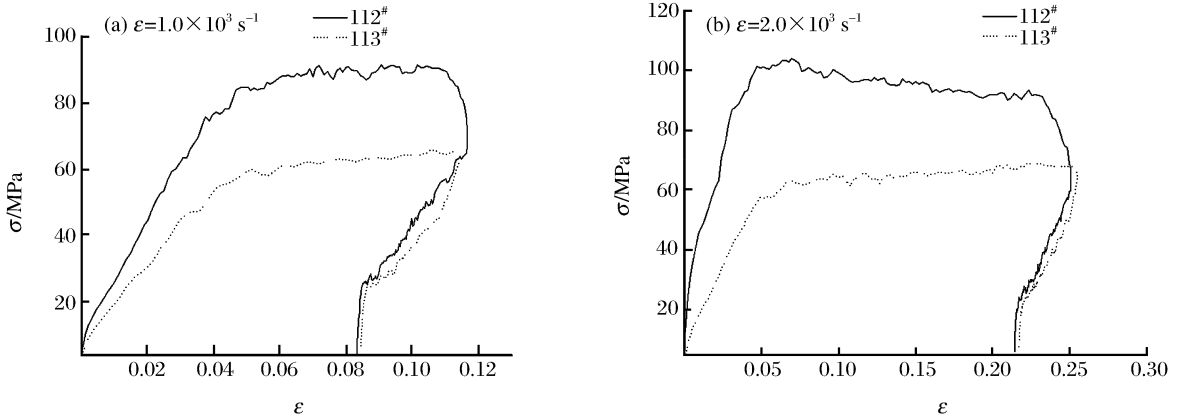


图3 两种材料的应力应变曲线比较

Fig. 3 Stress-strain curves of two kinds of materials

4 大变形下的损伤型本构关系

4.1 本构方程的建立

为研究大变形阶段的本构关系, 引入损伤因子 D , 假设以 σ_r 表示无损伤时的应力, 而以 σ 表示含损伤时的应力, 则可以按 J. Lemaitre^[5] 提出的等效性原理定义

$$D = 1 - \sigma / \sigma_r \quad (2)$$

根据损伤演化同时依赖于应变和应变率且存在损伤应变阈值 ϵ_{th} 的实验事实^[6], 可以假定如下损伤演化方程

$$D = \begin{cases} 0 & \epsilon \leq \epsilon_{th} \\ D_0 (\dot{\epsilon} / \dot{\epsilon}_0)^{\lambda-1} (\epsilon - \epsilon_{th})^\alpha & \epsilon > \epsilon_{th} \end{cases} \quad (3)$$

式中: D_0, λ, α 为待定的材料参数; $\dot{\epsilon}_0$ 为使应变率量纲为 1 的特征应变率。结合 (1), (3) 式, 将 (1) 式的非线性弹性部分响应采用文献 [2] 中的指数形式的函数代替, 采用的计及损伤的 ZWT 方程形式如下

$$\sigma = (1 - D) \left\{ \sigma_m \left[1 - \exp \left(- \sum_{i=1}^n \frac{(m\epsilon)^i}{i} \right) \right] + E_1 \int_0^t \dot{\epsilon} \exp \left(- \frac{t-\tau}{\theta_1} \right) d\tau + E_2 \int_0^t \dot{\epsilon} \exp \left(- \frac{t-\tau}{\theta_2} \right) d\tau \right\} \quad (4)$$

式中: σ_m 表示非线性弹性响应的最大渐近值, m, n 为材料常数。

4.2 基于遗传算法的 ZWT 参数确定

以往在确定 E_1, θ_1 时通常不考虑损伤的作用^[2], 在引入损伤因子后也只对 E_2, θ_2 进行调整, 这在变形不大时是可行的, 但由于 112# 在实验中的最大变形已到 25% 左右, 即使是在准静态下也不能不考虑损伤的影响。因此这是一个需要对全局参量进行优化的问题, 涉及的参量较多, 用传统的最小二乘法、牛顿法以及共轭梯度法等由于变量的初始值难以选择、易陷入局部极小值等原因往往不太容易得到满意的结果, 而需要人工反复调整, 因此采用了遗传算法来确定上述各参数。作为一种基于空间搜索的算法, 遗传算法通过选择、交叉、变异等操作以及达尔文的优胜劣汰理论, 模拟自然进化过程寻找所求问题的答案, 因此其求解过程可看作是最优化的过程。在遗传算法中, 通过随机方式产生若干个所求解问题

的数字编码即染色体形成初始群体,通过适应度函数对每个个体进行数值评价,淘汰低适应度的个体,选择高适应度的个体参加遗传操作,即适应性好的染色体能有更多的繁殖机会。经过遗传操作后的个体集合形成下一代新的群体,再对这个新群体进行下一轮的进化,在经过若干代的进化后就能找到最好的染色体即全局最优的解^[7],主要步骤如下:

(1)构造目标函数

$$f(\mathbf{X}) = \sum_i \omega_i [\sigma_f(\mathbf{X}, \epsilon_i) - \sigma_e(\epsilon_i)]^2 \tag{5}$$

式中: σ_f, σ_e 分别代表拟合的数据向量和实验数据向量, \mathbf{X} 为待定的参数向量,则 ω_i 为表示权重的因子。最后确定的向量 \mathbf{X} 应该要使 $f(\mathbf{X})$ 的值达到最小。

(2)确定每一个参数的搜索范围,通常根据其物理意义、在本构关系中的贡献以及已有的相关 ZWT 参数值综合确定。(3)设定每一个参数的搜索精度。

(4)确定算法的相关参数,运行程序,得到的两种材料的本构参数值如表 1,拟合及预测结果和实验的比较如图 4~图 5。

表 1 两种 PP/PA 共混高聚物计及损伤演化的 ZWT 材料参数

Table 1 Material parameters for two grades of PP/PA polymer blends tested

材料	σ_m/MPa	n	m	E_1/MPa	θ_1/s	E_2/MPa	θ_2/s	D_0	λ	α
112 [#]	44.1	1	39.4	278.1	7.22	2 290.5	1.07×10^5	0.639	1.13	0.617
113 [#]	30.9	1	28.1	255.1	4.66	967.2	7.86×10^6	1.080	1.10	0.724

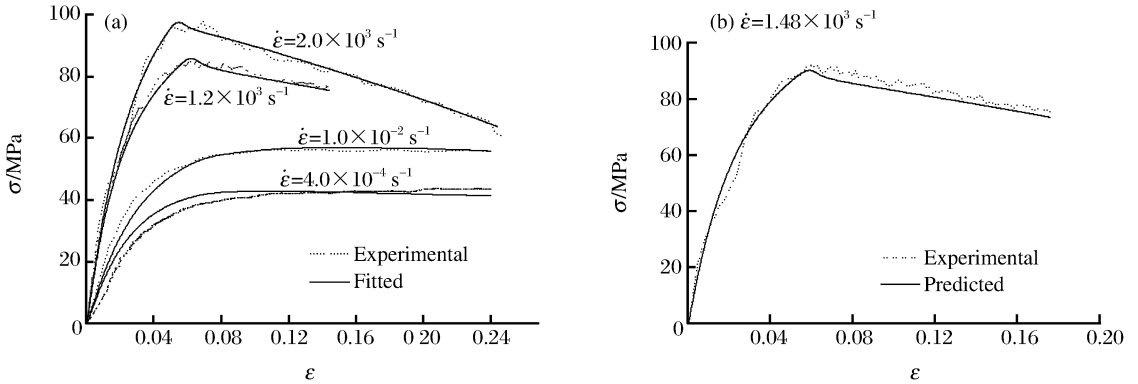


图 4 112[#] 应力应变关系的拟合和预测曲线与实验结果比较

Fig. 4 Comparison of fitted and predicted stress-strain curves with experimental results for 112[#]

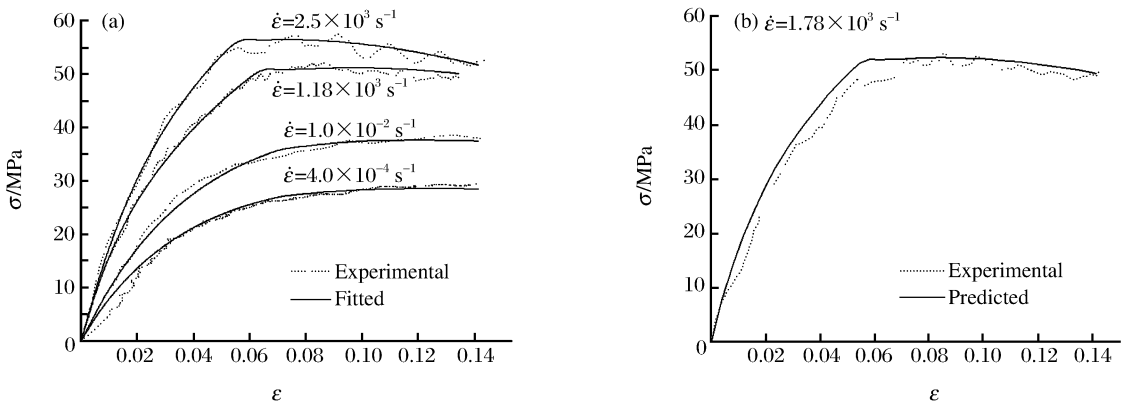


图 5 113[#] 应力应变关系的拟合和预测曲线与实验结果比较

Fig. 5 Comparison of fitted and predicted stress-strain curves with experimental results for 113[#]

可见不管是拟合还是预示,效果都同样令人满意,说明对计及损伤演化的 ZWT 方程参数的优化是成功的。但可以注意到,在对 112# 进行本构描述时可以将应变扩展至 24% 左右,而在对 113# 的本构进行描述时,将其应变控制在了 15% 以内。事实上,如果将应变的范围扩大到跟 112# 一样的程度,将会发现拟合出来的曲线与实验曲线严重偏离。为何同样用 ZWT 方程对两者会有这么大的差别呢? 根据前面对试样残余变形的测量结果,发现塑性在 113# 变形后期的力学性质中起了重要的作用,对其本构行为的影响远超过 112#, 因此用基于粘弹性模型的 ZWT 方程是难以对它进行准确描述的,在更大的变形阶段,应综合考虑粘塑性的影响,才能够更全面地反映其本构行为。而对于 112#, 尽管后期塑性也将对其本构行为产生一定影响,但作用较小,占主导地位的是粘弹性及损伤演化,因此在采用计及损伤的 ZWT 粘弹性模型仍能得到较好的结果。

4.3 损伤应变阈值的确定

以往在确定损伤应变阈值时常将它视为固定不变的值,王礼立等^[8]提出该值其实是跟应变率有关的,即随应变率的升高而递减,通过对比 ϵ_{th} 随 $\dot{\epsilon}$ 取不同值时的目标函数值验证了这一结论,两种材料的损伤应变阈值大致可以分别按式(6)确定

$$\epsilon_{th,112\#} = 0.075 - 1.02 \times 10^{-5} \dot{\epsilon} \quad (6a)$$

$$\epsilon_{th,113\#} = 0.072 - 6.07 \times 10^{-6} \dot{\epsilon} \quad (6b)$$

按公式(6)确定的应变阈值得到的本构方程不论是在形状还是趋势上都比采用固定值时能更好地与实验数据吻合。

图 6 是 112# 共混高聚物在不同应变率下损伤值的发展情况。由图 6 可见,随着应变率的增加,损伤演化的速率也呈上升的趋势,即冲击载荷下损伤发展的速度远高于准静态下的发展速度。这说明了 112# 共混高聚物为什么在准静态载荷下表现出优良的力学性能,但在冲击条件下却由于损伤的迅速演化而表现出不良的力学性能。

另外从图 6 中还可以看到,在准静态加载条件下,按(6a)式确定的应变阈值 $\epsilon_{th} \approx 7.5\%$ 。虽然在相当范围内损伤的发展缓慢,但是在当应变增大到 20% 以上时,损伤演化也达到了 $D \approx 10\%$ 。这说明准静态下当变形到达一定值时同样要考虑损伤的作用,这正印证了前面提到的:在大变形条件下,低应变率下定的 ZWT 参数值同样需要进行重新调整的判断。

6 结论

(1) 两种共混高聚物 112# 和 113# 的综合性能在不同加载条件下是不一样的,就准静态下的力学性能而言,112# 的强度和韧性均要优于 113#; 但就冲击特性而言,113# 的综合性能反而要优于 112#, 原因在于材料内部损伤演化的率相关性。

(2) 用遗传算法良好的并行性和全局优化性能,确定了计及损伤演化的 ZWT 本构方程中的各个参数,分别得到了两种材料大变形下计及损伤的粘弹性本构关系; 建议了一个损伤随应变率和应变的幂函数增长并存在应变阈值的率型演化律。

(3) 两种共混高聚物的大变形机制存在一定差别,因此用计及损伤的 ZWT 方程对他们能进行有效描述的范围也不一样:对于 112# 约为 $\epsilon < 24\%$, 而对于 113# 约为 $\epsilon < 15\%$ 。

参考文献:

[1] 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]. 第二届全国爆炸力学会议论文集[C]. 1981.

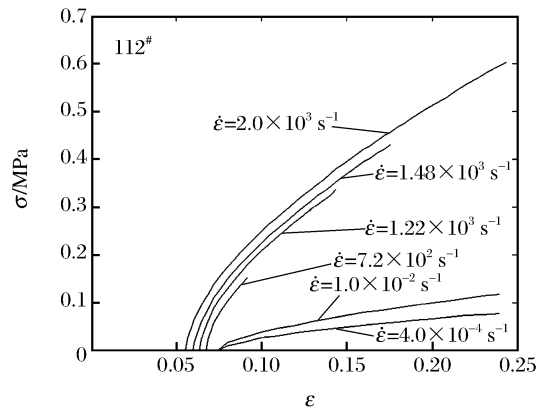


图 6 不同应变率下 112# 的损伤演化图

Fig. 6 Variation of damage evolution with strain at different strain rates for 112#

- [2] 周风华,王礼立,胡时胜. 有机玻璃在高应变率下的损伤型非线性粘弹性本构关系及破坏准则[J]. 爆炸与冲击, 1992,12(4):333-342.
ZHOU Feng-hua, WANG Li-li, HU Shi-sheng. A damage-modified nonlinear visco-elastic constitutive relation and failure criterion of PMMA at high strain-rates[J]. Explosion and Shock Waves, 1992,12(4):333-342.
- [3] 江厚满,张若棋,张寿齐. 用遗传算法确定材料物态方程参数[J]. 高压物理学报,1998,12(1):47-53.
JIANG Hou-man, ZHANG Ruo-qi, ZHANG Shou-qi. Applying genetic algorithm to determine parameters in equation of state[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1998,12(1):47-53.
- [4] XU Ming-qiao, WANG Li-li. A new method for studying the dynamic response and damage evolution of polymers at high strain rates[J]. Mechanics of Materials, 2006,38(1-2):68-75.
- [5] Lemaitre J. 损伤力学教程[M]. 倪金刚,陶春虎,译. 北京:科学出版社,1996.
- [6] 孙紫建,王礼立. 2种不同相容剂的PP/PA共混高聚物动态损伤演化的模量表现[J]. 宁波大学学报,2005,18(2):159-162.
SUN Zi-jian, WANG Li-li. Dynamic damage evolution described by modules change for PP/PA polymer blends with two different compatibilizers[J]. Journal of Ningbo University (Natural Science and Engineering Edition), 2005,18(2):159-162.
- [7] 邢文训,谢金星. 现代优化计算方法[M]. 北京:清华大学出版社,1999.
- [8] WANG Li-li, LAI Hua-wei, SUN Zi-jian, et al. Dynamic deformation and fracture of polymers taking account of damage evolution[J]. Journal of Ningbo University (Natural Science and Engineering Edition), 2003,16(6):372-380.

The constitutive behavior of PP/PA polymer blends taking account of damage evolution at high strain rate and large deformation

SUN Zi-jian^{*1,2}, WANG Li-li¹

(1. *Mechanics and Materials Science Research Center, Ningbo University, Ningbo 315211, Zhejiang, China;*

2. *Huafeng Faculty, Ningbo Polytechnic, Ningbo 315800, Zhejiang, China)*

Abstract: By using the nonlinear ZWT model and the genetic algorithm method and taking the rate-dependent effects and damage evolution into account, experiments in the quasi-static and impact loading were performed to study the visco-elastic mechanical behaviors of PP/PA polymer blends with two types of interface modifier in the large deformation condition. The nonlinear visco-elastic constitutive equations considering damage evolution for these materials were obtained respectively. Results show that the deformation mechanisms of polymer blends with two different compatibilizers in the large deformation condition are different due to the visco-plastic effect, and that the visco-plastic deformation influences the polymer blend with TPE-g as compatilizer more greatly than the polymer blend with PP-g-MAH as compatilizer, and the strain range, in which the ZWT model can be applicable, is $\epsilon < 15\%$ for the former, while for the latter it is $\epsilon < 24\%$.

Key words: solid mechanics; constitutive equation; genetic algorithm; polymer blends; damage evolution

* Corresponding author: SUN Zi-jian
E-mail address: sunzijian@msn.com
Telephone: 0574-87600451