

纤维增强聚合物的蠕变

中国科学院力学研究所 卢锡年 谢长春

【摘要】

本文研究了短纤维增强聚丙烯的蠕变行为。使用专门研制的蠕变试验机,测得了不同温度、不同应力水平下的蠕变曲线。文中讨论了适用于纤维增强材料的蠕变表达式。作者考虑了纤维诱发微裂纹对蠕变变形的贡献,提出了修正的幂指数蠕变方程。此外,本文根据拉伸、松弛、蠕变实验数据综合评价了时温等效关系,并由此出发讨论了预测长时蠕变的方法。实验数据表明,用本文提出的方程以及时温等效方法均可成功地预测长时蠕变。

一、实验材料

实验材料为北京化工研究院提供的纤维增强聚丙烯(GFRPP),其本体为1330改性聚丙烯,短切玻璃纤维重量百分比含量为20%。试件为标准的注射成型拉伸样条。

二、实验设备

为开展高分子材料及纤维增强材料的蠕变性能研究,中国科学院力学研究所委托长春试验机研究所研制了一台高低温拉扭蠕变试验机,已于1984年上半年完成并投入使用。

该机主要性能指标如下:

试验头数:三头,其中一头可进行拉扭复合加载。

加载能力:拉伸0.2~20KN, 0.05~2KN两档。扭转25N—m

变形测量:能直接测量试件标距段内的拉伸及扭转变形

拉伸变形测量范围 0—25mm

扭转变形测量范围 0—100°

本文1984年12月收到

工作溫度： - 60~250℃
 连续工作时间： 高溫1000小时
 低溫500小时

三、实验結果及討論

本文进行了两组GFRPP拉伸蠕变变形试验：

在载荷固定 ($\sigma = 13.7MPa$) 的条件下，试验溫度从60℃变化到110℃。

在溫度固定 ($T = 60℃$) 的条件下，试验载荷从13.7MPa变化到27.4MPa。

结果得到如图1、图2所示两族蠕变曲线。

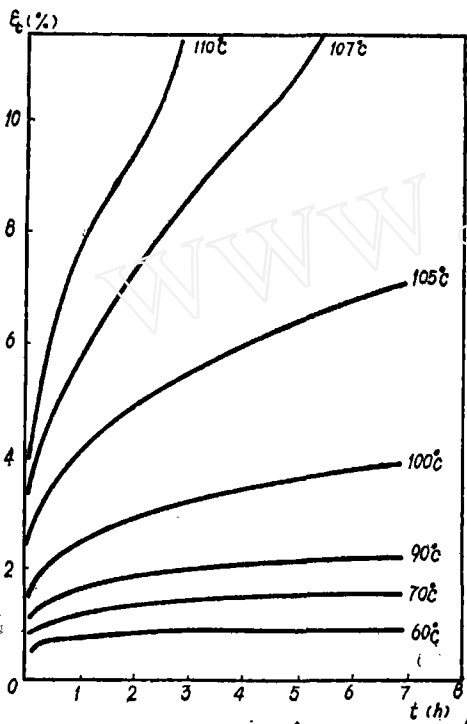


图1 13.7MPa应力水平下FGFRPP蠕变曲线

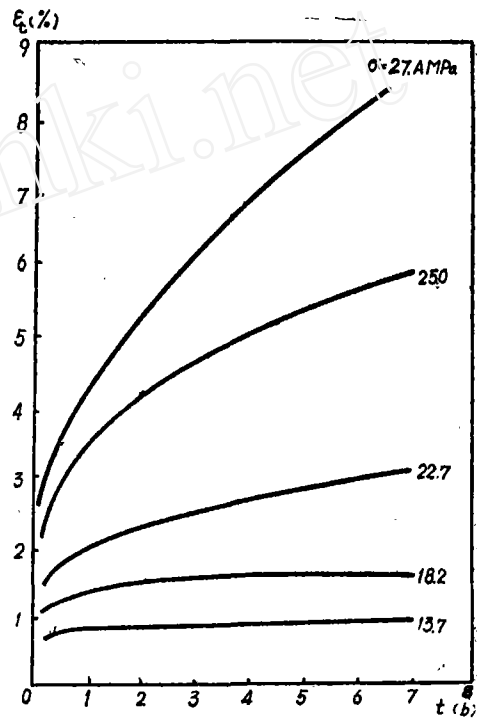


图2 60℃下蠕变曲线

以下从实验数据出发进行三点讨论。

(一) 修正的幂指数方程

过去一些实验工作已证实，用幂指数方程描述材料的蠕变行为可适用多种聚合物材料。该方程可以写成为

$$\varepsilon_c = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 t^n \quad (1)$$

在双数坐标系中, 方程(1)给出的蠕变变形与时间成直线关系。

为考察方程(1)对纤维增强材料的适用性, 将得到的100小时蠕变数据画在图3的双对数图上。在初始阶段, 蠕变变形与时间近似成直线关系。随着时间的延长, 实验点逐渐偏离直线。下面分析引起偏离的原因。

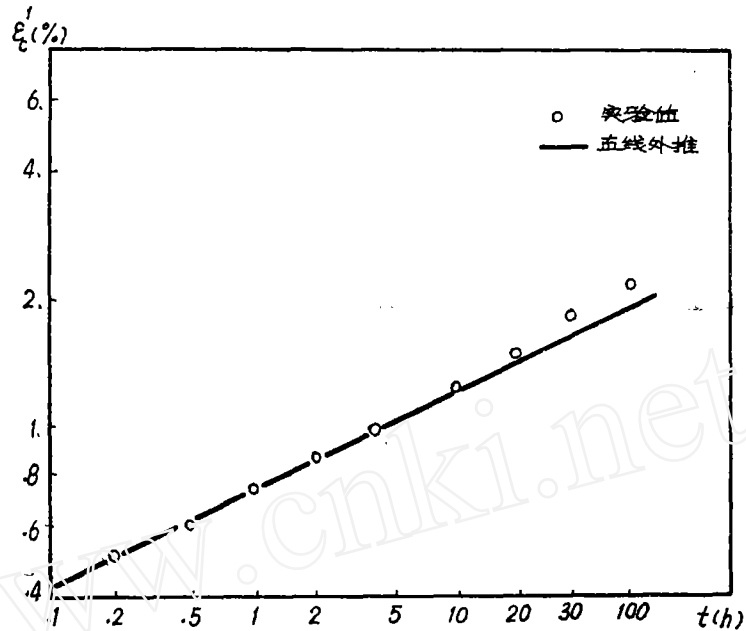


图3 蠕变变形~时间曲线

聚合物蠕变中通常存在两种变形机制, 即材料的剪切屈服和微裂纹(银纹)对变形的贡献。文献[2]指出, 在蠕变早期阶段改性聚丙烯变形以剪切屈服为主, 并服从幂指数关系。本文所用的试验材料中加入了相当数量的短玻璃纤维, 第二相的存在为诱发微裂纹提供了条件。在文献[3]中作者提供了形变过程中短玻璃纤维引发微裂纹的电子显微观察结果。

根据以上分析, 我们认为在纤维增强材料中微裂纹对蠕变变形的贡献是不能忽略的, 因此有必要对方程(1)进行修正。

在文献[4]中 Bucknall 等曾在微裂纹引发动力学研究中引入了裂纹恒速引发的假设, 即

$$N = K_1 t$$

这里 \$N\$ 为聚合物中形成的裂纹总数, \$t\$ 为时间。该假设已在一些聚合物中得到证实, 据此我们在方程(1)中引入了一个时间的线性项:

$$\epsilon_c = \epsilon_0 + At^n + Bt \quad (2)$$

式中 \$\epsilon_c\$ 为总蠕变变形, \$\epsilon_0\$ 为与时间无关的变形, \$At^n\$ 是与剪切屈服变形有关的项。\$Bt\$ 是与微裂纹化有关的项。\$A\$、\$B\$、\$n\$ 值决定了这两种变形机制在蠕变中所占的地位。

用实验数据定出了 \$80^\circ\text{C}\$、\$13.7\text{MPa}\$ 条件下方程(2)中的常数 \$A\$、\$B\$、\$n\$ 的值, 方程(2)变成

$$\epsilon_c = 7.1 \times 10^{-3} + 7.1 \times 10^{-3} t^{0.23} + 3 \times 10^{-5} t \quad (3)$$

式中时间 t 以小时计。

令 ε_1 、 ε_2 、 ε_3 分别代表方程(3)中的第一、二、三项，计算得到的三种不同时刻下的变形值以及实验数据均列于下表：

时间 (小时)	20	50	100
变形			
ε_1	7.1×10^{-3}	7.1×10^{-3}	7.1×10^{-3}
ε_2	1.41×10^{-2}	1.75×10^{-2}	2.05×10^{-2}
ε_3	6×10^{-4}	1.5×10^{-3}	3×10^{-3}
$\varepsilon_{\text{计}} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3$	2.18×10^{-2}	2.61×10^{-2}	3.06×10^{-2}
$\varepsilon_{\text{实验}}$	2.24×10^{-2}	2.60×10^{-2}	2.90×10^{-2}

从表中所列数据可见，修正项在短时区影响不大。随着时间的推移，到 100 小时 ε_3 占总变形的 10% 左右。所以，尽管蠕变变形中反映剪切屈服的变形数值上始终占优势，但随着时间的推移，微裂纹对蠕变变形的贡献逐渐变得不可忽视。比较计算结果和实验数据，我们看到，加上第三项后，计算值与实验值相差不大，而且偏于安全。所以修正幂指数关系是比较合理的蠕变表达式。

(二) 时温等效关系的适用性

预测长时蠕变时，应用时温等效关系是很方便的。该方法用短时高温数据等价地表示长时低温数据，可以大量节省实验工作量。时温等效关系适用于非晶高分子材料已无疑问，一些学者^[1]指出它对某些结晶高分子材料也能适用。近年来另一些工作者试图把它应用于连续纤维复合材料(例如碳/环氧、芳纶/环氧)，也取得了一定的成功。鉴于其在实用中的重要性，有必要对时温等效关系在短纤维增强材料中的可用性及适用范围作一探讨。

把图 1 中给出点的蠕变曲线转换为蠕变柔量曲线族，然后用 WLF 方法通过水平位移得到一条如图 4 所示的蠕变主曲线，在水平位移过程中确定了对应于各个试验温度的位移因子值，它们的数值在图 4 中给出。

过去，我们已通过实验及分析得到了本文所采用的试验材料的拉伸强变和松弛位移因子 a_T 值^[5]。数据表明这两种试验所得到的 a_T 值非常接近，它们和温度的关系从室温直到 120°C 保持直线 见图 5。把图 4 中的蠕变位移因子画在图 5 上，发现它们分布在直线两旁，偏离不大。

拉伸、松弛、蠕变三种试验方法得到的位移因子数值上如此接近这一事实表明，不能把位移因子 a_T 简单地看作一个拟合常数，它反映了材料粘弹性本质。上述结果也有力地证明了，对于本文讨论的材料，在室温至 120°C 范围内，时温等效关系是可用的，我们可以把这个关系用于预测长时蠕变。

(三) 长时蠕变行为的预测

利用方程(1)预测长时蠕变，即相当于如图 3 进行直线外推，其结果与实验值有较大偏离，而且偏于不安全，故不宜采用。

用修正的幂指数方程得到的长时区蠕变值与实验值相比误差很小，而且偏于安全

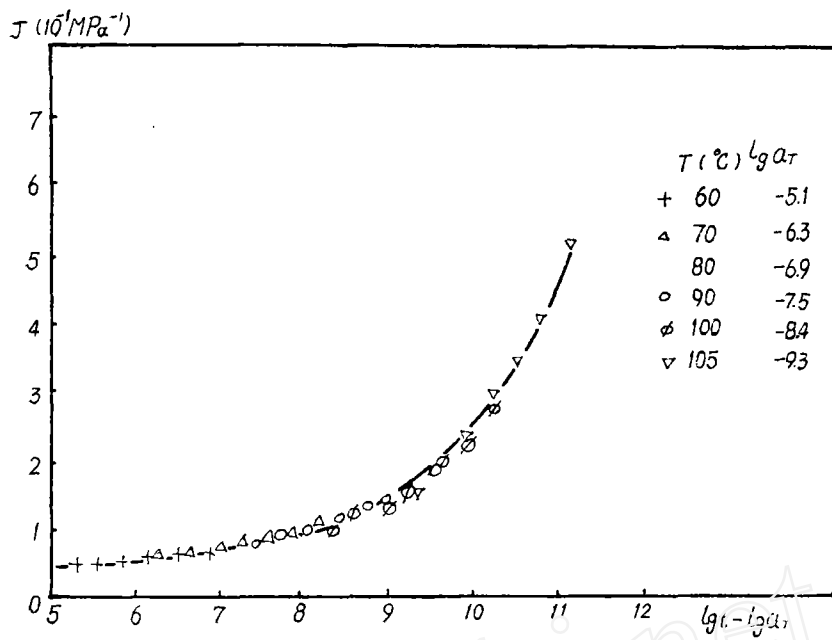


图4 蠕变主曲线

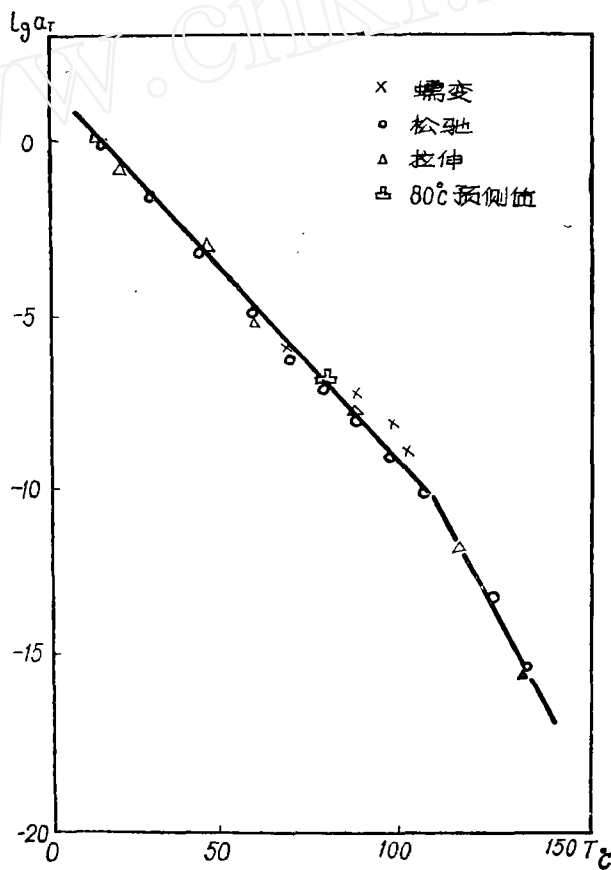


图5 位移因子~时间关系曲线

(图6)，因此使用方程(2)预测长时蠕变是可行的。

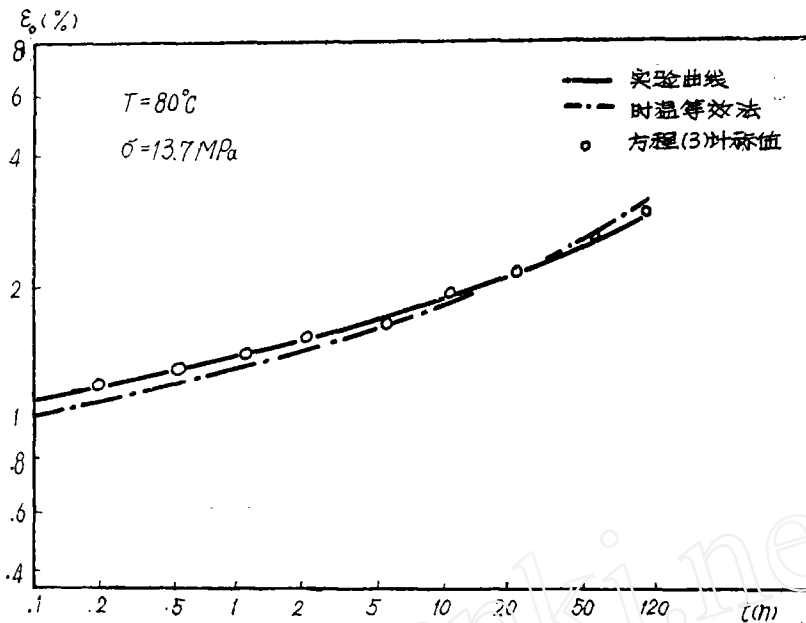


图6 蠕变预测值和实验值比较

另一种方法是利用时温等效关系预测长时蠕变。首先通过图5得到指定温度的 a_T 值，然后在图4的主曲线上取对应于不同时刻的蠕变变形值，即可得到预测的蠕变曲线。例如欲预测80°C的蠕变曲线，从图5中取80°C的位移因子值为-6.9，即可通过图4得到预测值，把它们画在图6上，以实线表示。该曲线与实验曲线比较相差不大，但在长时区误差有增大的趋势，因此在实用时建议预测时时间范围要有一定的控制。

四、结 论

(一) 本文提出的修正幂指数方程(2)，可以较好地描述蠕变过程。这表明对于纤维增强材料，蠕变过程中存在着剪切屈服和微裂纹化过程相伴生的现象。

(二) 蠕变、松弛、拉伸三种力学试验得到的位移因子数值接近相等，说明 a_T 值反映了材料粘弹性的特点。

(三) 用时温等效法及蠕变方程(2)均可以有效地预测材料的长期蠕变行为。

参 考 文 献

- [1] 小野木重治著，林福海译，《高分子材料科学》，纺织工业出版社，1983。
- [2] I. T. Barrie. *Plast. Polym.*, 38 (1970), p.47。
- [3] 卢锡年等，第三届全国复合材料学术会论文集，第四册(1984)。
- [4] G. B. Buckhall et al., *Polymer*, 15 (1974), p.254。
- [5] 卢锡年，力学学报，1983，3。

is divided into a number of sections along its axis and for each section, an approximate solution is obtained by means of analytical method. Their integral constants can be determined by using the boundary conditions and the connecting conditions. The computational results of the shell of revolution subjected to axisymmetrically distributed loading are compared with the finite element results and experimental data, respectively, and good agreement exists among them.

CREEP OF FIBER REINFORCED POLYMERIC MATERIALS

Lu Xinian and Xie Changchun

Institute of Mechanics, Academia Sinica, Beijing, China

(Received Dec. 1984)

Abstract

The creep behaviour of chopped fiber reinforced plastics was studied by the use of a newly-designed testing machine for creep tests of both low and high strength material tension, torsion and at low and high temperatures. In particular creep curves for GFR PP subjected to the stresses between 13.7 and 27.4 MPa at 60°C and to loading of 13.7 MPa at the temperatures between 60°C and 110°C were presented in the paper.

Experimental data showed that only in the initial stage the creep behaviour of the GFR PP kept the following power law equation:

$$\varepsilon_c = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 t^n \quad (1)$$

With the extending of time, the deviation between the results from Eq. (1) and the experimental data became apparent. In fact, the power law equation only described the creep deformation related to shear yielding. However, another factor, crazing in polymeric matrix, should be considered.

In the initial stage of creep the shear yielding was a predominant factor but in longer term, the contribution of crazing in creep deformation became important. A linear corrective term due to the crazing was added to Eq. (1) and a new creep equation was as followed:

$$\varepsilon_c = \varepsilon_0 + At^n + Bt \quad (2)$$

In order to consider the applicability of time-temperature equivalence in fiber reinforced materials, creep shift factors were measured and the shift factors for creep, relaxation and tensile strength were compared. The results showed that three kinds of factors were approximately equal in value and it meant that the time-temperature equivalence is applicable within the testing temperature range.

The prediction of long term creep behaviour was discussed. It is found that satisfactory results could not be obtained by the straight line extrapolation based on the power law equation but the prediction given by Eq. (2) or the time-temperature equivalence both showed good agreement with the experimental data.

• VI •