

刚性粒子增韧UPR复合材料的细观模型

彭 瑛¹, 刘建华², 沈志农², 胡洵璞²

(1. 湖南工业大学 土木工程学院, 湖南 株洲 412007; 2. 湖南工业大学 冶金工程学院, 湖南 株洲 412007)

摘 要: 制备出了以纳米材料为增韧剂的不饱和树脂复合材料, 研究了刚性纳米粒子对不饱和树脂的增韧作用。通过对复合材料的拉伸实验, 证实了在一定范围内随着有机刚性粒子PA6和无机刚性粒子纳米SiO₂添加量增大, 其对不饱和树脂的增韧效果也越好。建立了刚性粒子与不饱和树脂相的单胞细观本构模型, 利用细观参数与宏观力学参数的相关性模拟了宏观塑性变形规律, 模拟曲线与实验曲线吻合较好。数值结果表明, 非线性理论模型可以较好地模拟复合材料的塑性应变曲线。

关键词: 复合材料; 增韧; 非线性本构模型; 应力应变

中图分类号: TB332; O345

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2011)03-0017-04

Micro-Model of UPR Composites Toughened by Rigid Particles

Peng Ying¹, Liu Jianhua², Shen Zhinong², Hu Xunpu²

(1. College of Civil Engineering and Architecture, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

2. College of Metallurgical Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: UPR composites were prepared with nanomaterials as toughening agent. The effect of nanoparticles to toughen UPR composites was studied. The tensile test results showed that at a certain range the toughening effect becomes better with the increasement of organic rigid particle PA6 and inorganic rigid nanoparticles SiO₂. The single cell constitutive model of the rigid particles and UPR phase was established. The macro-plastic deformation was simulated by the relevance of micro-mechanical and macroscopic mechanical parameters, the simulation curves were in good agreement with the experimental ones. The numerical results indicated that the nonlinear theoretical model can efficiently simulate the plastic strain curves of the composites.

Keywords: composite material; toughening; nonlinear constitutive model; stress-strain

0 引言

不饱和树脂(unsaturated polyester resin, UPR)聚合物具有许多优良特性, 已被广泛使用, 因优良的力学性能使其成为不可缺少的建筑装饰材料^[1]。制备时先将无机填料、交联剂、固化剂及其它辅助试剂在不同工艺阶段加入不饱和和聚酯树脂中进行聚合, 得到聚酯复合材料, 然后将其加工成实体台面。台

面在使用过程中不可避免地会受到外力作用, 该材料受力后表现出较大的脆性。

为增强UPR的韧性, 同时保持其硬度, 可选择添加某些纳米刚性粒子。本研究选用尼龙6(以下简称PA6)作为有机刚性粒子, PA6具有良好的综合力学性能, 如较高的冲击强度和拉伸强度等。选用的无机纳米粒子为SiO₂, 由于其小尺寸效应, 高强度、高韧

收稿日期: 2011-03-12

基金项目: 湖南省科技计划基金资助项目(2010GK3197)

作者简介: 彭 瑛(1964-), 女, 湖南郴州人, 湖南工业大学高级工程师, 天津大学硕士生, 主要研究方向为复合材料力学,

E-mail: pengy99@126.com

性等特性, 可用来增韧聚合物^[2]。将上述有机和无机刚性粒子以不同的比例和不同的添加方式添加到不饱和聚酯中, 可制备出刚性粒子增韧聚酯复合材料^[3]。

当外载作用力超过一定值时, 聚酯复合材料可发生塑性变形, 其弹性模量不再为常数, 此时的弹性模量与应变有关。利用细观力学研究其弹塑性变形的理论有: 自洽理论、有限元方法和 Eshelby 等效夹杂方法。其中 Eshelby 等效夹杂方法又可分为 2 种基本途径, 第一种途径是将基体材料视为弹性材料, 而基体中的塑性应变考虑成 Eshelby 等效本征应变, 实际上这将导致单轴载荷下轴向应变强化, 不能很好地反映塑性变形下材料性能弱化的特点。第二种途径就是由建立的细观力学模型, 通过对基体硬化模量的修正, 很好地解决了第一种方法的不足。本研究试图建立细观力学模型来模拟复合材料的宏观力学性能。

1 聚脂复合材料的制备

1.1 聚合原辅材料

UPR: 型号 945, 天津合成材料厂生产; 交联剂为苯乙烯: CP 级, 市售; 固化剂为过氧化甲乙酮 (MEKP): CP 级, 市售; 促进剂为环烷酸钴: CP 级, 市售。尼龙 6 (PA6): 型号 PA6-1013B, 日本宇部兴产株式会社生产; 无机刚性粒子纳米 SiO₂: 以正硅酸乙酯为原料, 氯化铵为催化剂, 乙醇水溶液为溶剂, 采用溶胶-凝胶法 (sol-gel 法) 制备, 制备过程中控制原料的浓度、pH 值、反应温度和时间, 经过研磨过筛、控温焙烧制备出超细粉体。

1.2 复合材料的聚合工艺

原、辅料经配料混合后在反应釜内进行聚合反应^[4], 且在常温下进行 (21~24 °C)。聚合反应为放热反应, 随着反应的进行, 温度会逐步升高, 当达到 70~80 °C 时抽真空。当温度开始下降时, 表明聚合反应完成。将聚合产物倒入模具内浇铸成型, 脱模后进行后固化处理, 经裁切、打磨等成型加工后, 制备出聚酯复合材料。其工艺流程如图 1 所示。

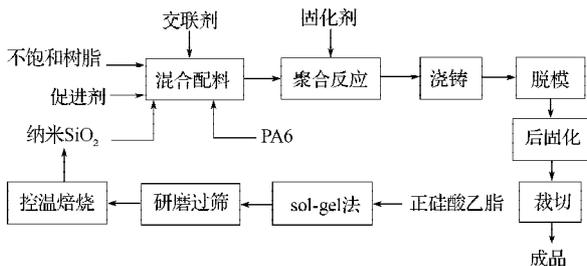


图1 聚合工艺流程图

Fig. 1 The flow chart of polymerization process

1.3 复合材料的力学性能测试

液压式万能材料试验机: 型号 WE-30, 最大负荷 30 t。根据力学试验内容制样, 样品制备标准参照 GB/T 8237—2005^[5]。聚酯复合材料的力学性能测试按 GB/T 1040—2006 进行^[6]。

2 刚性粒子增韧的细观力学模型

2.1 单胞细观模型

用传统的连续介质力学模型无法反映复合材料内部从细观到宏观的跨尺度特征及力学响应。因此, 试图采用单胞模型 (generalized method of cell) 建立复合材料内部细观力学计算模型^[7], 从细观本构关系推导出复合材料的宏观力学规律。

细观结构体 V^m 由在空间周期性重复的细观单胞 V 构成, 由若干个刚性粒子和不饱和聚酯相组成了单胞 V 。单胞 V 是细观层次上的代表单元。

2.2 刚性粒子增韧复合材料的弹塑性本构关系

单胞模型的假设:

1) 夹杂均匀化处理。单胞所包含的有机刚性粒子 PA6 和无机刚性粒子纳米 SiO₂ 都为球形结晶相, 并为等效夹杂;

2) UPR 树脂均匀化处理。单胞所包含 UPR 树脂的结晶相和无定形相被认为是等效均匀的基体。

3) 单胞各向同性。单胞在各张量方向上的应力和应变都相同。

由于刚性粒子的加入使得复合材料成为三维空间结构, 各维的物理特征不同使得复合材料各向异性, 这主要反映在相界面的力学性能变化上。

设 $Ox_1x_2x_3$ 是材料的主轴坐标系, 应力张量 σ 和应变张量 ε 用下列向量表示:

$$\sigma = [\sigma_{11} \quad \sigma_{22} \quad \sigma_{33} \quad \sigma_{23} \quad \sigma_{31} \quad \sigma_{12}]^T, \quad (1)$$

$$\varepsilon = [\varepsilon_{11} \quad \varepsilon_{22} \quad \varepsilon_{33} \quad \varepsilon_{23} \quad \varepsilon_{31} \quad \varepsilon_{12}]^T. \quad (2)$$

假设材料沿 3 个正交轴具有各向异性, 复合材料的应力与应变关系可用刚度张量 C 表示, 即

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (i, j, k, l = 1, 2, 3), \quad (3)$$

也可用柔度张量 S 表示为

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (i, j, k, l = 1, 2, 3), \quad (4)$$

刚度张量 C 与柔度张量 S 的关系为 $[S] = [C]^{-1}$ 。

对于各向同性材料, 独立的材料常数只有 2 个, 刚度张量与柔度张量中的独立分量只有 3 个。所以式 (3) 的刚度矩阵又可表示为 $\sigma_{ij} = C_{ijkl}^* \varepsilon_{kl}$, 具体形式如式 (5) 所示,

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1122} & 0 & 0 & 0 \\ C_{2211} & C_{1111} & C_{2233} & 0 & 0 & 0 \\ C_{2211} & C_{3322} & C_{1111} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{2323} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{1212} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{1212} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} \\ \varepsilon_{12} \end{bmatrix}, \quad (5)$$

同理, $[S^*] = [C^*]^{-1}$ 。

复合材料各分量上的柔度系数与材料模量 E_{ij} 及泊松比 ν_{ij} 之间的关系如下:

$$E_{22} = E_{33} = 1/S_{1111},$$

$$\nu_{12} = \nu_{23} = \nu_{31} = -S_{2211}/S_{1111}.$$

2.3 非线性本构模型

假设细观力学模型中的塑性形变是均匀的, 其应力与应变的本构关系依然可用刚度张量 C^* 表达, 但此时的刚度模量不再是常数, 而是随着塑性应变增量而变的变量 ΔC^* ^[8],

$$[d\sigma] = [\Delta C^*][d\varepsilon]. \quad (6)$$

在单胞 V 内只有 2 相体积, 即 UPR 基体的体积 V_m 和刚性粒子夹杂相的体积 V_p , 且 $V = V_m + V_p$ 。

UPR 基体和刚性粒子的体积百分数分别为

$$f_m = V_m/V, \quad f_p = V_p/V, \quad \text{则 } f_m + f_p = 1.$$

在细观层面, 刚性粒子平均应力 $\bar{\sigma}_p$ 和 UPR 基体平均应力 $\bar{\sigma}_m$ 的计算式为

$$\bar{\sigma}_m = \frac{1}{V_m} \int_{V_m} \sigma(x) dV, \quad \bar{\sigma}_p = \frac{1}{V_p} \int_{V_p} \sigma(x) dV, \quad (7)$$

此时复合材料的平均应力 $\bar{\sigma}$ 与 $\bar{\sigma}_p$ 和 $\bar{\sigma}_m$ 的关系为

$$\bar{\sigma} = \bar{\sigma}_m f_m + \bar{\sigma}_p (1 - f_m). \quad (8)$$

可认为细观结构单胞体积的平均应力值即 $\bar{\sigma}$ 为宏观层面复合材料单位体积的平均应力值 σ_c ^[9], 即,

$$\bar{\sigma} = \sigma_c / V_c, \quad (9)$$

式中: 下标 c 表示宏观的复合材料, V_c 表示复合材料的体积, 该式将细观与宏观力学相联系。

复合材料在外力的作用下经历了弹性变形阶段、塑性变形阶段直至破坏。弹性变形阶段弹性模量(杨氏模量)为常数, 随着外力加大, 复合材料进入塑性变形阶段, 其本构关系仍可用胡克定律表达, 此时杨氏模量由硬化模量来代替, 初始泊松比 ν_0 也由硬化泊松比 ν_t 来代替, 但此时的硬化模量不为常数, 因细小应力增量而引起的细小应变与硬化模量微小增量成线性关系, 即

$$[d\sigma_c] = [\Delta E_t][d\varepsilon_c], \quad (10)$$

式中: ΔE_t 为硬化模量的增量; σ_c 和 ε_c 分别为复合材料等效塑性应力和应变。

假设硬化模量张量是各向同性的, 则复合材料的硬化模量可表示为

$$E_t = 1/(1/E_0 + d\varepsilon_c/d\sigma_c), \quad (11)$$

式中: E_t 为复合材料硬化模量;

E_0 为复合材料杨氏模量;

$d\varepsilon_c/d\sigma_c$ 为切线柔度张量。

硬化泊松比 ν_t 为

$$\nu_t = \frac{1}{2} + \left(\nu_0 - \frac{1}{2} \right) \frac{E_t}{E_0}. \quad (12)$$

当对复合材料进行单向拉伸时, 则式(10)中的张量可用一维表示, 进入塑性变形阶段后, 等效塑性应力-应变曲线为非线性关系, 其塑性硬化规律为

$$\sigma_c = \sigma_{c0} + h(\varepsilon_c)^n, \quad (13)$$

式中: σ_{c0} 为复合材料初始屈服应力;

ε_c 为复合材料应变;

h 和 n 分别为复合材料的强化系数和应变的硬化指数。

3 试验结果与理论模拟

3.1 试验结果

按 1.3 中力学性能测试所用设备和标准对复合材料进行拉伸试验, 其结果如图 2 所示。

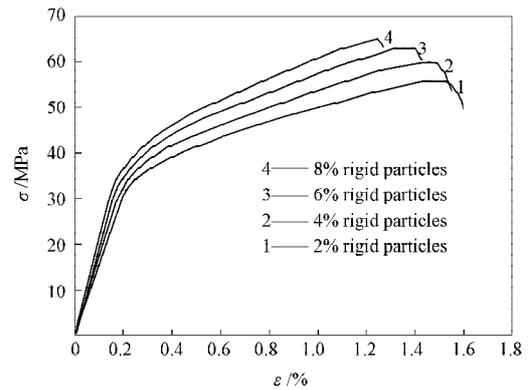


图2 刚性粒子添加质量分数对等效应力-应变的影响

Fig. 2 Effect of the mass fraction of rigid nanoparticles on the equivalent stress-strain

图 2 中曲线 1~4 分别表示在 UPR 聚合物中加入质量分数为 2%、4%、6% 和 8% 的刚性粒子后得到的拉伸等效应力-应变曲线, 其中有机刚性粒子 PA6 与无机刚性粒子 SiO_2 的质量比为 1:1。从图中可看出, 随着刚性粒子添加量的增大, 复合材料所能够承受的应力也随着增大。

3.2 理论模拟

当材料进入拉伸塑性变形阶段后,采用应力增量逐步加载,在每个应变增量过程中,复合材料被视为弹性。应变第一个增量的起点就定在复合材料的屈服点,此时,整个复合材料的状态已知为 σ_{c0} , ϵ_{c0} 和 E_0 。取 $\Delta\epsilon_c$ 的步长为 10^{-4} ,然后利用式(13)求出 $\Delta\sigma_c$,参数 h 和 n 通过简单拉伸实验确定。由式(10)求出 ΔE_t ,然后再以该点作为下次增量步骤的起点,即由式 $\sigma_{c,(s+1)} = \sigma_{c,s} + \Delta E_t \Delta\epsilon_{c,s}$ 进行逐步计算,重复以上步骤直至达到所要求的外载状态。以UPR聚合物中分别加入质量分数为2%和8%的刚性粒子后的拉伸等效应力-应变为例,按上述计算得模拟曲线如图3中1'和4'所示。图中1和4为对应试验曲线。

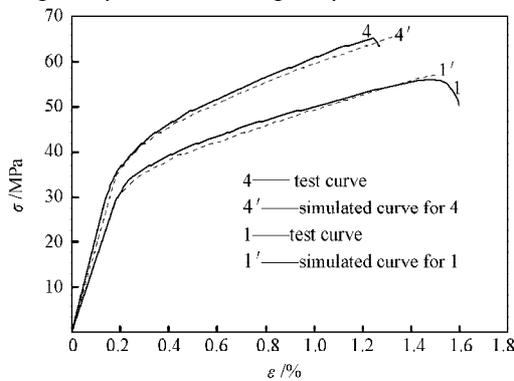


图3 等效应力-应变的模拟与试验曲线比较

Fig. 3 The simulated curve of equivalent stress - strain compared with test curve

从图3可看出刚性粒子添加质量分数在2%~8%范围内,理论模拟与实验曲线吻合较好,说明该细观力学模型可较好地反映复合材料的拉伸性能。

4 结语

采用纳米刚性粒子尼龙6和纳米 SiO_2 为增韧剂,制备了不饱和树脂复合材料,并进行了力学性能测试。在一定范围内随着刚性粒子添加质量分数的增大,复合材料所承受的应力也会增大,说明了纳米刚性粒子对不饱和树脂具有较好的增韧效果。通过细观力学分析,建立了复合材料的细观本构模型和宏观预测计算模型,由该模型计算出的模拟曲线与试验曲线吻合较好,说明该细观力学模型可较好地反映复合材料拉伸时的塑性变形规律。

参考文献:

[1] 彭 瑛,刘建华,刘 敏,等. 不饱和聚酯型人造大理石的力学性能[J]. 热固性树脂, 2009, 24(2): 39-41.

- Peng Ying, Liu Jianhua, Liu Min, et al. Mechanical Properties of Artificial Marble Based on Unsaturated Polyester Resin[J]. Thermosetting Resin, 2009, 24(2): 39-41.
- [2] 周文英,齐暑华,寇静利,等. 不饱和聚酯树脂增韧研究进展[J]. 热固性树脂, 2005, 20(1): 37-42.
- Zhou Wenying, Qi Shuhua, Kou Jingli, et al. Resarch Advances in Toughening of Unsaturated Polyester[J]. Thermosetting Resin, 2005, 20(1): 37-42.
- [3] 王 珏,伍玉娇,丁兴艳,等. 刚性粒子协同增韧PP基复合材料的研究[J]. 塑料工业, 2008, 36(9): 16-19.
- Wang Jue, Wu Yujiao, Ding Xingyan, et al. Study on Synergistic Toughening of PP Composite by PA6 and TiO_2 [J]. China Plastics Industry, 2008, 36(9): 16-19.
- [4] 彭 瑛,刘建华. 不饱和聚酯树脂的聚合及力学特性[J]. 湖南科技大学学报: 自然科学版, 2009, 24(2): 95-97.
- Peng Ying, Liu Jianhua. Polymerization and Mechanical Properties of Unsaturated Polyester Resin[J]. Journal of Hunan University of Science & Technology: Natural Science Edition, 2009, 24(2): 95-97.
- [5] 中国国家标准化管理委员会. GB/T 8237—2005 纤维增强塑料用液体不饱和聚酯树脂[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. GB/T 8237—2005 Liquid Unsaturated Polyester Resin for Fiber Reinforced Plastics[S]. Beijing: China Standard Press, 2005.
- [6] 中国国家标准化管理委员会. GB/T 1040—2006 塑料拉伸性能的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. GB/T 1040—2006 The Determination of Plastic Tensile Properties[S]. Beijing: China Standard Press, 2006.
- [7] 孙志刚,宋迎东,高德平. 考虑界面时细观几何结构对复合材料力学性能的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2004, 22(4): 488-494.
- Sun Zhigang, Song Yingdong, Gao Deping. Influence of Micro-Structural Geometry and Interface on Composites Mechanical Behavior[J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2004, 22(4): 488-494.
- [8] Huang Zhengming. Simulation of the Mechanical Properties of Fibrous Composites by the Bridging Micromechanics Model[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2001, 32(2): 143-172.
- [9] 梁 军,杜善义. 弹塑性复合材料力学性能的细观研究[J]. 固体力学学报, 2000, 21(4): 361-365.
- Liang Jun, Du Shanyi. Study of the Mechanical Behavior of the Elastoplastic Matrix Composites by Micromechanics [J]. Acta Mechanica Solida Sinica, 2000, 21(4): 361-365.

(责任编辑:李玉珍)