

苯乙烯基形状记忆聚合物热力学行为的有限元分析*

周 博^{1,2**} 刘彦菊³ 冷劲松^{2**}

(¹哈尔滨工程大学航天与建筑工程学院 哈尔滨 150001) (²哈尔滨工业大学复合材料与结构研究所 哈尔滨 150080)

(³哈尔滨工业大学航天科学与力学系 哈尔滨 150001)

摘 要 对苯乙烯基形状记忆聚合物进行了拉伸实验研究,测定了该材料在 25℃、30℃、40℃和 50℃时的弹性模量和屈服极限.根据实验结果,建立了苯乙烯基形状记忆聚合物的材料参数方程,描述了苯乙烯基形状记忆聚合物在玻璃体转化过程中,材料参数和温度的关系.在假设形状记忆聚合物为各向同性材料的基础上,将 Tobushi 等建立的热力学本构方程从一维扩展到三维.基于有限元分析软件 ABAQUS 的二次开发功能,针对上述本构方程和材料参数方程,编写了可供 ABAQUS 调用的 UMAT 函数,并对苯乙烯基形状记忆聚合物实现形状记忆效应的高温变形、应力冻结和形状恢复等热力学过程,进行了有限元数值模拟分析.

关键词 形状记忆聚合物, 高温变形, 应力冻结, 形状恢复, UMAT 函数

形状记忆聚合物是指具有初始形状,经过高温变形并冷却固定之后,可以通过加热等外部条件,使其恢复初始形状的聚合物.它是继形状记忆合金在 20 世纪 60 年代取得巨大进展后,在 80 年代发展起来的又一新型形状记忆材料^[1,2].因其变形量大、赋形容易、形状恢复温度便于调整、易着色、可印刷、质轻耐用、价格低廉等特点,在电力电子、航空航天、包装、医疗、智能控制系统等领域得到日益广泛应用^[3,4].广泛的工程应用需要对形状记忆聚合物及其结构的热力学行为进行有效准确地描述.目前,形状记忆聚合物的热力学本构模型大致有两类.一类是基于经典黏弹性理论的宏观力学模型,如在 1997 年和 2001 年, Tobushi 等建立的两个一维形状记忆聚合物热力学本构模型^[5,6]均能有效地描述简单应力状态下的形状记忆聚合物的热力学行为.另一类是基于固体相变理论的细观力学模型,认为形状记忆聚合物由高温软化相和低温冻结相组成,形状记忆聚合物的形状记忆效应是在温度和应力共同作用下,软化相和冻结相相互转变的结果,如 2006 年, Liu 等^[7]建立的一维形状记忆聚合物热力学本构模型也能有效地描述简单应力状态下的形状记忆聚合物热力学行为; 2008 年, Chen 等^[8,9]建立的三维形状记忆聚合物热力学本构模型能有效地描述形状记忆聚合物的热力学行为.要描述在具体结构中复杂应力状态下的形状记忆聚合物的热力学行为,直接应用

上述形状记忆聚合物的热力学本构模型是很难奏效的.解决上述问题的最有效办法是借助有限元法对上述问题进行数值模拟分析.但由于形状记忆聚合物是一类新型智能材料,现存有限元分析软件中都没有与其对应的材料模型,所以无法直接应用现存有限元软件对具体结构中形状记忆聚合物在复杂应力状态下的力学行为进行数值模拟分析.

针对上述问题,本文通过在不同温度下的拉伸实验对苯乙烯基形状记忆聚合物的热力学行为进行了实验研究,测定了在不同温度下材料的弹性模量和屈服极限.根据实验结果,建立了苯乙烯基形状记忆聚合物的材料参数方程,以描述在玻璃体转化过程中苯乙烯基形状记忆聚合物的材料参数和温度的关系.假设形状记忆聚合物为各向同性材料,将 Tobushi 等^[5,6]建立的热力学本构方程从一维扩展到三维.基于有限元分析软件 ABAQUS 的二次开发功能^[10,11],针对上述三维热力学本构方程和材料参数方程,用 Fortran 语言编写了可供 ABAQUS 直接调用的 UMAT 函数,并对苯乙烯基形状记忆聚合物实现形状记忆效应的热力学实现过程进行了有限元数值模拟分析.本文工作实现了应用有限元软件 ABAQUS,对具体结构中处于复杂应力状态的形状记忆聚合物的力学行为进行数值模拟分析的可能,可为研究形状记忆聚合物及相关领域的研究人员提供有益的

* 2008-08-20 收稿, 2008-10-29 修稿; 国家高技术研究发展计划(863 计划, 项目号 2006AA03Z109)、国家自然科学基金(基金号 95505010)和中国博士后科学基金(基金号 20080430933)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: zhoubo@hrbeu.edu.cn; lengjs@hit.edu.cn

参考.

1 实验研究

苯乙烯基形状记忆聚合物是苯乙烯、乙烯基化合物、多官能团交联剂和引发剂反应生成的具有良好形状记忆效应的聚合物,为研究其热力学行为,在不同测试温度下,对其进行了拉伸实验研究.试件的形状和尺寸按照 ASTM-D638 加工而成.测试温度包括 25℃,30℃,40℃,50℃和 55℃.

图 1 所示为不同温度下,苯乙烯基形状记忆聚合物拉伸试验的应力-应变曲线.从图中的应力-应变曲线可以看出,材料的弹性模量和屈服极限都随着温度的升高而减小,这说明苯乙烯基形状记忆聚合物的强度和刚度都随着温度的升高而降低.在温度达到 30℃以上时,材料的应力-应变曲线中出现明显的屈服平台,这是由于随着温度的升高,苯乙烯基形状记忆聚合物因发生玻璃体转化(由玻璃态向橡胶态的转变),材料逐渐变软,当应力达到屈服极限时,表现出明显的屈服流动性质.表 1 为根据应力-应变曲线得到的不同温度下苯乙烯基形状记忆聚合物的弹性模量和屈服极限.实验结果表明当温度超过 50℃时,苯乙烯基形状记忆聚合物进入黏流态,几乎没有任何承载能力,因此可以认为苯乙烯基形状记忆聚合物的玻璃体转化从 30℃开始,到 50℃结束.

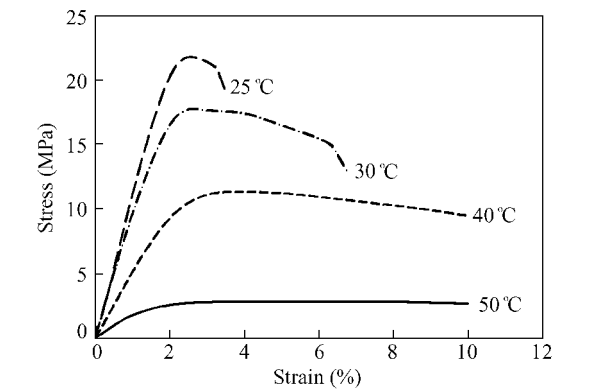


图 1 The curves of stress versus strain of styrene-based shape memory polymer

Table 1 Elastic moduli and yield-limits of styrene-based shape memory polymer with various temperatures

Temperature (℃)	Elastic modulus (MPa)	Yield-limit (MPa)
25	1.17	21.80
30	0.94	17.82
40	0.52	11.35
50	0.20	2.80

2 热力学本构方程

1997 年 Tobushi 等^[5]根据经典黏弹性理论,在弹簧和黏壶的组合模型中引入了由于内摩擦造成的滑移单元、并考虑了热膨胀效应,得到了如下描述形状记忆聚合物的热力学行为的本构方程

$$\dot{\epsilon} = \frac{\dot{\sigma}}{E} + \frac{\sigma}{\mu} - \frac{\epsilon - \epsilon_s}{\lambda} + \alpha \dot{T} \tag{1}$$

上式中圆点代表对时间的导数, T 代表温度,材料参数 E 、 μ 、 λ 、 α 和 ϵ_s 分别代表弹性模量、黏性系数、延迟时间、热膨胀系数和蠕变残余应变.

本构方程(1)是一维的,仅能描述简单应力状态下形状记忆聚合物的热力学行为.若要描述复杂应力状态下形状记忆聚合物的热力学行为,需要建立三维形式的热力学本构方程.将本构方程(1)改写为

$$\epsilon + \lambda \dot{\epsilon} = \lambda \left(\frac{\sigma}{\mu} + \frac{\dot{\sigma}}{E} \right) + \lambda \alpha \dot{T} + \epsilon_s \tag{2}$$

若将形状记忆聚合物假设为各向同性材料,则在小变形范围内,可将本构方程(2)从一维推广到三维,用张量表示为

$$\epsilon_{ij} + \lambda \dot{\epsilon}_{ij} = \lambda (1 + \nu) \left(\frac{\sigma_{ij}}{\mu} + \frac{\dot{\sigma}_{ij}}{E} \right) - \lambda \nu \left(\frac{\sigma_{kk}}{\mu} - \frac{\dot{\sigma}_{kk}}{E} \right) + \delta_{ij} + (\lambda \alpha \dot{T} + \epsilon_s) \delta_{ij} \tag{3}$$

其中 ν 为材料的泊松比.

3 材料参数方程

形状记忆聚合物的材料参数,如弹性模量 E 、黏性系数 μ 和延迟时间 λ ,在玻璃体转化过程中,随温度的变化而改变,即它们都是温度的函数. Tobushi 等^[5,6]将它们和温度关系描述为如下的材料参数方程:

$$X = X_g \exp \left[k \left(\frac{T_g}{T} - 1 \right) \right] \tag{4}$$

其中 T_l 和 T_h 分别为玻璃体转化开始温度和玻璃体转化结束温度,它们和玻璃体转化温度 T_g 的关系为 $T_l = T_g - T_w$ 和 $T_h = T_g + T_w$; X 可以代表材料参数 E 、 μ 和 λ 中任意一个, X_l 、 X_g 和 X_h 代表 X 在温度为 T_l 、 T_g 和 T_h 所对应的值.

不难验证,根据拉伸实验测定的不同温度下苯乙烯基形状记忆聚合物的弹性模量,并不满足上述关系式(4),且存在很大的差异.原因是 Tobushi 等是根据聚亚氨酯形状记忆聚合物的实

验结果,提出关系式(4)的.而本文的研究对象是苯乙烯基形状记忆聚合物.为充分利用实验结果,使有限元模拟结果更接近于实际情况,本文采用以实验数据点为插值点,构建如下插值多项式:

$$X = \frac{(T - T_g)(T - T_h)}{(T_l - T_g)(T_l - T_h)}X_l + \frac{(T - T_l)(T - T_h)}{(T_g - T_l)(T_g - T_h)}X_g + \frac{(T - T_g)(T - T_l)}{(T_h - T_g)(T_h - T_l)}X_h \quad (5)$$

作为苯乙烯基形状记忆聚合物的材料参数方程,描述材料参数在玻璃体转化过程与温度的函数关系.

4 有限元分析

4.1 UMAT 函数的建立

编写可供 ABAQUS 调用的 UMAT 函数,可利用 ABAQUS 对复杂应力状态下形状记忆聚合物热力学行为的有限元模拟分析^[10,11].为此需要将材料的热力学本构方程(3)变形为便于确定 UMAT 函数中的材料参数的表示形式.为此,通过张量缩并运算,由本构方程(3)得

$$\frac{\sigma_{kk}}{\mu} + \frac{\dot{\sigma}_{kk}}{E} = \frac{1}{\lambda(1-2\nu)}(\epsilon_{kk} + \lambda\dot{\epsilon}_{kk}) - \frac{3}{\lambda(1-2\nu)}(\lambda\alpha\dot{T} + \epsilon_s) \quad (6)$$

将(6)式代入(3)式,经整理得到如下便于编制供 ABAQUS 调用的 UMAT 函数的三维形状记忆聚合物热力学本构方程

$$\sigma_{ij} + F\dot{\sigma}_{ij} = A\epsilon_{kk}\delta_{ij} + B\epsilon_{ij} + C\dot{\epsilon}_{kk}\delta_{ij} + D\dot{\epsilon}_{ij} - G \quad (7)$$

其中 A、B、C、D、F 和 G 为材料参数,且

$$A = \frac{v\mu}{(1-2\nu)(1+v)\lambda}, B = \frac{\mu}{(1+v)\lambda}, C = \frac{v\mu}{(1-2\nu)(1+v)}, D = \frac{\mu}{1+v}, G = \frac{(\lambda\alpha\dot{T} + \epsilon_s)}{\lambda(1-2\nu)}, F = \frac{\mu}{E}$$

由于弹性模量 E、黏性系数 μ 和延迟时间 λ,均为温度的函数,因此本构方程式(7)中的上述各材料参数均为温度的函数.对于本文研究的苯乙烯基形状记忆聚合物,利用利用材料参数方程(5)即可得到它们与温度的函数关系.针对热力学本构方程(7)和材料参数方程(5),应用 Fortran 语言编写了可供 ABAQUS 调用的 UMAT 函数,以实现对形

状记忆聚合物的有限元模拟分析.

4.2 数值算例

通过 ABAQUS 调用本文建立的 UMAT 函数,对苯乙烯基形状记忆聚合物实现形状记忆效应的热力学过程进行了有限元数值模拟分析.图 2 为数值模拟过程中的有限元模型.数值模拟过程中的材料参数列于表 2,其中弹性模量由前面所述拉伸实验测定,其它材料参数是在参考文献[5,6]的基础上,结合本文所研究的具体材料,进行初步推断和假设,再根据数值模拟计算和拉伸实验结果的对比情况,逐渐修改,最终确定的.

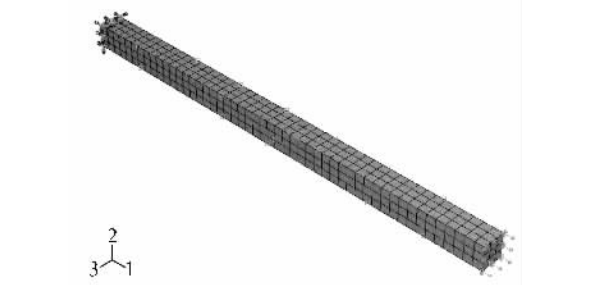


图 2 Finite element method model of styrene-based shape memory polymer

Table 2 Material constants for numerical simulations

Temperature	E (MPa)	μ (GPa s)	λ (s)	α (1/℃)
≤ T _l (30℃)	940	108	284	
= T _g (40℃)	520	9.50	52	11.6 × 10 ⁻⁵
≥ T _h (50℃)	200	1.75	11	

如图 3、图 4 和图 5 分为根据 ABAQUS 模拟分析得到的应力-应变曲线,应力-温度曲线和应变-温度曲线.苯乙烯基形状记忆聚合物的形状记忆效应的实现过程包括(1)高温变形过程,在温度为 40℃ 的恒温场时,对材料施加应力至最大应变 2.5%;(2)应力冻结(或形状固定)过程,保持最大应变 2.5% 不变,对材料冷却处理,冷却速度为 -1.0 × 10⁻³ K/s,使温度从 40℃ 降低到 20℃;(3)卸载过程,保持温度 20℃ 不变,卸载至材料应力为零.(4)形状恢复过程,在零应力状态下,加热材料,加热速度为 1.0 × 10⁻² K/s,使温度从 20℃ 升高至 70℃.在数值模拟分析中将材料蠕变残余应变 ε_s 设为卸载应变的 95%,将材料的泊松比 ν 设为 0.35.

由图 3 可见,在高温变形过程,由 ABAQUS 数值模拟得到的应力-应变曲线和拉伸实验得到的应力-应变曲线吻合的良好.数值模拟结果和实验结果之间存在着一定差异的原因是,为了减小应

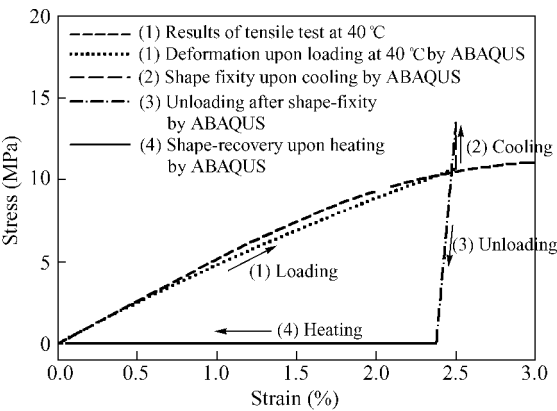


Fig. 3 Curves of stress versus strain by ABAQUS

度的升高迅速恢复,表现出形状记忆效应.

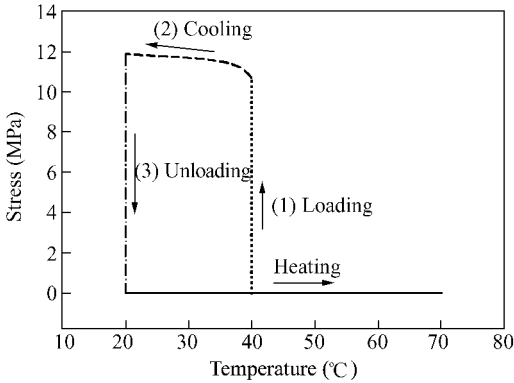


Fig. 4 Curves of stress versus temperature by ABAQUS

力集中的影响和便于安装,拉伸试件两端的界面尺寸相对大一些;而有限元模型则是理想的单向伸缩状态.在形状记忆聚合物的高温变形过程的开始,应力和应变关系接近为线性的,然后表现出非线性关系.这表明在加载开始时,苯乙烯基形状记忆聚合物主要表现为线弹性特性,黏性效应影响很小,随着材料应力的增加,黏性效应的影响逐渐增大,线弹性和黏性共同作用的结果使应力应变关系表现出非线性特性.由图 4 可见,在应力冻结过程的开始,温度从 40℃降低到 30℃的过程中,材料应力随着温度的降低非线性增加,这是由于在此温度区间苯乙烯基形状记忆聚合物处于玻璃体转化阶段,材料的弹性模量等材料参数和温度具有式(5)所示的非线性关系;当温度继续从 30℃降低到 20℃的过程中,材料应力随着温度的降低而线性增加,这是由于材料在低于 30℃时,苯乙烯基形状记忆聚合物进入玻璃体态,形状记忆聚合物的弹性模量、黏性系数、延迟时间及热膨胀系数等材料参数都不随温度的降低而改变,由本构关系式(2)不难看出,应力和温度的关系应表现为线性关系.由图 5 可知,在卸载过程,材料应变由 2.50×10^{-2} 降低为 2.38×10^{-2} ,因此苯乙烯基形状记忆聚合物材料的应变固定率为 95.2%.在形状恢复过程中,随着温度的升高,材料应变从 2.38×10^{-2} 减小到 0.05×10^{-2} ,因此材料的应变恢复率为 97.9%.材料的应变恢复主要发生在温度从 40℃升高到 50℃这一区间、且材料的应变和温度表现为明显的非线性关系.这是由于在该温度区间,苯乙烯基形状记忆聚合物处于玻璃体转化阶段,其弹性模量、黏性系数、延迟时间等材料参数都随着温度的变化而急剧改变,进而导致材料的应变和温度的非线性关系,材料应变随着温

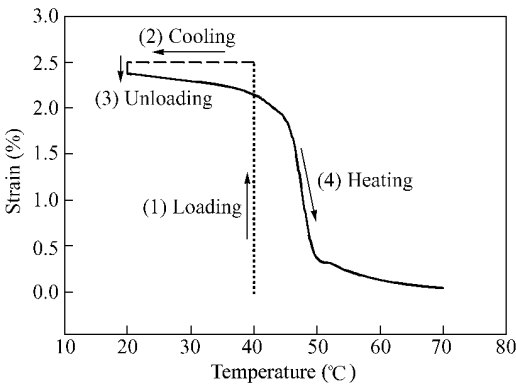


Fig. 5 Curves of strain versus temperature by ABAQUS

5 结论

拉伸实验结果表明,苯乙烯基形状记忆聚合物的力学性质随着温度的提高发生很大的变化.在 25℃到 50℃温度区间,材料的弹性模量和屈服极限随着温度的提高而显著降低,当温度达到 30℃以上时材料的应力-应变曲线中出现明显的屈服平台,当温度在 50℃以上时,材料进入流变状态而丧失承载能力.根据拉伸实验结果,建立了苯乙烯基形状记忆聚合物的材料参数方程,有效地描述了苯乙烯基形状记忆聚合物在玻璃体转化过程中,材料参数和温度的关系.假设苯乙烯基形状记忆聚合物为各向同性材料,进而将 Tobushi 热力学本构方程从一维推广到三维.利用 ABAQUS 的二次开发功能,针对三维热力学本构方程和苯乙烯基形状记忆聚合物的材料参数方程,编写了 UMAT 函数,并对苯乙烯基形状记忆聚合物实现形状记忆效应的热力学过程进行了数值模拟分析.本文工作实现了应用有限元软件 ABAQUS,对具体结构中处于复杂应力状态的形状记忆聚合物

的力学行为进行数值模拟分析的可能,可为研究 的参考.
形状记忆聚合物及相关领域的研究人员提供有益

REFERENCES

1 Yu Chunhong(喻春红), Chen Qiang(陈强), Shen Jiang(沈健). University Chemistry(大学化学), 2000, 15(4): 33 ~ 38
2 Zhu Guangming(朱光明). Shape Memory Polymer & its Applications(形状记忆聚合物及其应用). Beijing(北京): Chemistry Industry Press(化学工业出版社), 2002. 26 ~ 45
3 Ratna D, Kocsis J K. J Materi Sci, 2008, 43: 254 ~ 269
4 Liu C, Qin H, Mather P T. J Materi Chem, 2007, 17: 1543 ~ 1558
5 Tobushi H, Hashimoto T. J Intell Syst Struct, 1997, 8: 711 ~ 718
6 Tobushi H, Okumura K, Hayashi S, Ito N. Mech Mater, 2001, 33: 545 ~ 554
7 Liu Y, Gall K, Dunn M, Greeberg A R, Diani J. Int J Plast, 2006, 22: 279 ~ 313
8 Chen Y C, Lagoudas D C. J Mech Phys Solids, 2008, 56: 1752 ~ 1756
9 Chen Y C, Lagoudas D C. J Mech Phys Solids, 2008, 56: 1766 ~ 1778
10 Zhuang Zuo(庄茁), Zhu Yiwen(朱以文), Xiao Jinsheng(肖金生), Zhang Fan(张帆), Cai Yuanqi(蔡元奇). Introduction on Finite Element Method Software of ABAQUS 6.4(ABAQUS 有限元软件 6.4 版入门指南). Beijing(北京): Tsinghua University Press(清华大学出版社), 2004. 13 ~ 47
11 Zhuang Zhuo(庄茁), Zhang Fan(张帆), Cen Song(岑松), Tian Xiaochuan(田小川), Yu Xuguang(于旭光), Mou Quanchen(牟全臣), Xu Ming(徐明), Bai Rui(白锐). Nonlinear Finite Element Analyse and Examples by ABAQUS (ABAQUS 非线性有限元分析与实例). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 2005. 504 ~ 548

FINITE ELEMENT ANALYSIS ON THERMO-MECHANICAL BEHAVIOR
OF STYRENE-BASED SHAPE MEMORY POLYMERS

ZHOU Bo^{1,2}, LIU Yanju³, LENG Jinsong²

(¹ College of Aerospace and Civil Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001)
(² Center for Composite Materials and Structures, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080)
(³ Department of Aerospace Science and Mechanics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract Tensile tests at various temperatures are conducted to detect the relationship of material strain and stress of the styrene-based shape memory polymers (SMP). The material elastic modulus and yielding limit stresses at the temperatures of 25℃, 30℃, 40℃ and 50℃ are determined according to the results of tensile tests. In order to describe the glass transition behavior of the styrene-based SMP, a new material parameter function is supposed based on the results of the tensile tests. The styrene-based SMP is assumed as an isotropic material, then a three-dimensional thermo-mechanical constitutive equation of SMP is developed based on Tobushi's one-dimensional thermo-mechanical constitutive equation. In order to perform finite element analysis on SMP by using ABAQUS, a UMAT subroutine for ABAQUS is programmed with Fortran codes based on the three-dimensional constitutive equation and the new material parameter function. The shape memory thermo-mechanical process of styrene-based SMP is numerically simulated by ABAQUS coupled with the UMAT subroutine, which includes deformation at a high temperature upon loading, shape fixity due to cooling and shape recovery through heating. Numerical results show that the thermo-mechanical behavior of SMP can be well simulated by ABAQUS coupled with the UMAT subroutine.

Keywords Shape memory polymer, ABAQUS, Shape fixity, Shape recovery, UMAT subroutine