

刚性微粒填充高聚物的宏观本构关系*

陈建康 黄筑平** 刘 熠

(北京大学力学与工程科学系 100871)

摘 要 用微观力学和统计方法研究了含损伤过程的刚性粒子填充高聚物的非线性本构关系. 在材料的变形过程中, 粒子与基体间界面的开裂引发微孔洞的成核与长大, 这虽然弱化了材料的宏观力学性能, 但是带来了宏观本构的非线性效应, 这为材料的增韧奠定了基础. 该文分析了刚性粒子对材料的强化作用和微孔洞演化对材料的弱化作用, 以及这两种竞争机制的耦合效应对宏观本构关系的影响, 并从理论上给出了界面强度, 粒径分散度, 平均粒径等参量对材料宏观力学行为影响的定量分析结果.

关键词 高聚物, 微粒增强, 微孔洞, 非线性本构关系

自1984年Kurauchi和Ohta^[1]首次提出采用刚性粒子增韧的方法以来, 刚性粒子增韧的机理得到了较深入地研究, 目前该方法已成为材料改性的有效途径之一^[2,3]. 刚性微粒填充聚合物包括两大类: ①有机刚性微粒填充聚合物、聚合物/塑料共混物如聚酰胺/聚丙烯(PA/PP), 聚碳酸酯/聚苯乙烯(PC/PS)共混物; ②无机刚性微粒填充聚合物如(HDPE)/CaCO₃, PP/硅灰石等. 由于刚性粒子模量和强度较高, 本身难以空洞成核, 因此在外载荷作用下中粒子和基体变形不协调将导致粒子界面脱粘, 在一定的界面条件下产生微孔洞^[4]. 微孔洞的不断长大与汇合将弱化复合材料的宏观力学性质, 最终导致材料失效. 但在此过程中耗散大量的能量, 也有可能增韧材料^[5,6]. Tohgo和Chou^[7]采用增量法研究了微孔洞演化对弹塑性复合材料宏观力学性能的影响, Zao和Weng^[8]讨论了粒子增强复合材料在粒子部分脱粘条件下的弹塑性效应, 但在他们的研究中均未考虑孔洞长大的因素, 也未计及粒径分布的影响. 然而研究表明在共混物形态不符合脆韧转变判据时^[5], 易形成较高的应力三轴度, 此时孔洞的长大与开裂是韧性材料失效的主要原因之一^[9]. 根据这一观点, 本文采用微观力学(微米尺度)和统计方法研究了含损伤演化过程的高聚物复合材料的本构关系, 并给出界面强度, 粒径分散度, 平均粒径尺度对材料宏观本构关系影响的定量分析结果.

1 微观填充高聚物的微孔洞成核规律

对于刚性粒子填充高聚物, 粒子与基体间界面脱粘是微孔洞成核的主要原因之一, 当界面脱粘后粒子便失去其增强效应. 因此, 粒子有效体积分数随着材料的变形增加而减少, 而孔隙度却随着微孔洞的成核与长大而增加, 这必将影响材料的宏观性质.

界面脱粘通常要遵循两个原则, 即能量准则和临界正应力准则. 研究表明(对于金属

* 1997-10-13 收稿; 1998-01-20 修稿, 国家自然科学基金重点项目(基金号 19632030); ** 通讯联系人

粒子),只要粒子不是非常小($>10^{-9}\text{m}$),当正应力判据成立时能量准则总是满足的^[7].因此,在本文研究中我们以临界正应力准则作为界面脱粘条件,并在界面粘接应力小于基体断裂应力条件下,界面脱粘形成微孔洞.

实验表明^[10,11],对于聚合物/橡胶共混物,其分散相的粒径服从对数正态分布,而硬微粒填充聚合物如 HDPE/ CaCO_3 粒径也近似服从此分布^[3].故在本文的分析中取粒径分布为:

$$n_p(c_1) = \frac{N_p}{\sqrt{2\pi c_1 \ln \omega}} \exp \left[-\frac{(\ln c_1 - \ln \bar{c}_1)^2}{2 \ln^2 \omega} \right] \quad (1)$$

式中 $n_p(c_1)$ 为粒径分布密度函数, N_p 为单位体积中的粒子总数, c_1 为粒子半径, $\bar{c}_1$ 为平均粒径, ω 为粒径分散度.

此外,假设在相同的界面正应力作用下界面面积较大的粒子脱粘的机率也较大并服从 Weibull 分布:

$$P(c_1, \sigma) = 1 - \exp \left[-\left(\frac{c_1}{c_0} \right)^2 \left(\frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_u} \right)^m \right] \quad (2)$$

式中 σ 为界面平均法向应力, σ_0 为界面开裂所需最小的应力阈值, σ_u , c_0 和 m 为材料常数.因此可导出微孔洞成核率表达式:

$$\dot{n}_N(c_1, \sigma) = n_p(c_1) \frac{\partial P(c_1, \sigma)}{\partial \sigma} \frac{d\sigma}{dt}, \left(\sigma \geq 0, \frac{d\sigma}{dt} \geq 0 \right) \quad (3)$$

材料的孔隙度 f_v 的变化率由成核部分 $-\dot{f}_p$ 和孔洞的长大部分 $\dot{f}_G$ 构成,即

$$\dot{f}_v = -\dot{f}_p + \dot{f}_G \quad (6)$$

式中 f_p 为粒子体积分数.需要说明,在以往的微孔洞成核规律的研究中,鲜见将成核的临界条件的讨论与成核率表达式的讨论联系起来的报道,本文用统计方法得到的成核率表达式(3)则包含了成核的临界条件,它既是研究微孔洞演化的重要根据,也是在考虑损伤演化的前提下研究材料宏观本构关系的基础.

2 颗粒增强高聚物复合材料的宏观本构关系

为简化问题的分析,第一步设基体材料在一定的变形范围内具有线弹性本构关系:

$$\underline{\underline{\sigma}}_o = \underline{\underline{L}}_o : \underline{\underline{\epsilon}}_o \quad (7)$$

式中 $\underline{\underline{L}}_o$ 为弹性张量,下标“o”表示基体.

由 Eshelby 等效夹杂方法和 Mori-Tanaka 平均应力场理论,可以得到:

$$\langle \underline{\underline{\sigma}}_p \rangle = \underline{\underline{L}}_o : \underline{\underline{S}}^{-1} : \langle \underline{\underline{\epsilon}}_o \rangle \quad (8)$$

$$\langle \underline{\underline{\epsilon}}_v \rangle = (\underline{\underline{I}} - \underline{\underline{S}})^{-1} : \langle \underline{\underline{\epsilon}}_o \rangle \quad (9)$$

式中 $\underline{\underline{S}}$ 为 Eshelby 张量, $\underline{\underline{I}}$ 为四阶单位张量,下标“p”,“v”分别表示粒子和孔洞

$$\begin{aligned} \langle \underline{\underline{\sigma}} \rangle &= (1 - f_p - f_v) \langle \underline{\underline{\sigma}}_0 \rangle + f_p \langle \underline{\underline{\sigma}}_p \rangle \\ \langle \underline{\underline{\epsilon}} \rangle &= (1 - f_p - f_v) \langle \underline{\underline{\epsilon}}_0 \rangle + f_v \langle \underline{\underline{\epsilon}}_v \rangle \end{aligned} \quad (10)$$

由(7),(8),(9)和(10)可得到微粒填充高聚物的宏观本构关系:

$$\langle \tilde{\sigma} \rangle = [(1 - f_p - f_0) \tilde{L}_o + f_p \tilde{L}_o : \tilde{S}^{-1}] : [(1 - f_p - f_v) \tilde{I} + f_v (\tilde{I} - \tilde{S})^{-1}]^{-1} : \langle \tilde{\epsilon} \rangle \quad (11)$$

为求出 f_p, f_v 的演化规律(5)、(6), 需给出微孔洞的成核规律和长大规律, 为简单计这里仅考虑远场条件为一维应变的情形, 即:

$$\epsilon_{11}^{\infty} \neq 0, \epsilon_{ij}^{\infty} = 0, (i, j \neq 1) \quad (12)$$

根据(8)、(9)和(10)式不难求得在不考虑惯性效应条件下的界面平均法向应力为

$$\sigma = \frac{1}{3} \langle \sigma_{pkk} \rangle = \frac{E(1 - \nu)}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)} \frac{\epsilon_{11}^{\infty}}{h} \quad (13)$$

而孔洞的平均体积应变为

$$\langle \epsilon_{vkk} \rangle = \frac{3(1 - \nu)}{2(1 - 2\nu)} \frac{\epsilon_{11}^{\infty}}{h} \quad (14)$$

在上两式中, E, ν 分别为基体的杨氏模量和 Poisson 比, 而

$$h = 1 - f_p + \frac{1 + \nu}{2(1 - 2\nu)} f_v \quad (15)$$

如果远场应变率 $\dot{\epsilon}_{11}^{\infty}$ 为常量, 且当时间 t 达到 t_0 时 σ 达到 σ_0 , 孔洞半径的增长率可由(14)式求出:

$$\begin{aligned} \dot{c} &= c \cdot g(t), c(t_0) = c_1 \\ g(t) &= \frac{(1 - \nu)}{2(1 - 2\nu)} \frac{\dot{\epsilon}_{11}^{\infty} h - \epsilon_{11}^{\infty} \dot{h}}{h^2} \end{aligned} \quad (16)$$

通过(3)、(13)、(16)各式可得到关于孔洞数密度演化的微分方程:

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= -n \cdot g + \dot{n}_N \\ n(c, t_0) &= 0, n(\infty, t) = 0 \end{aligned} \quad (17)$$

上式也就是孔洞数密度平衡关系式. 根据 $n(c, t)$ 便可计算材料的孔隙度:

$$f_v = \frac{4\pi}{3} \int_0^{\infty} n(c, t) c^3 dc \quad (18)$$

3 数值结果和结论

取以下无量纲量进行数值计算:

$$\omega = 2, \sigma_0/\sigma_u = 1/10, \sigma_0/E = 1/3, c_0/\bar{c}_1 = 3/2, \nu = 1/3, f_{p0} = 1/5, m = 2$$

用 R-K 方法得到孔洞数密度在不同时刻的分布规律(图 1). 从图 1 可看出, 随时间的推移, 数密度曲线的峰值渐次上升, 而且逐渐向大尺度方向移动. 这说明孔洞数密度的演化由成核和长大两个因素共同决定. 图(2)、(3)和(4)分别定量地给出了界面强度, 粒径分散度和平均粒径对界面未脱粘粒子体积分数 f_p 及孔隙度 f_v 演化规律的影响. 从图 2 可以很明显地看出, 随着界面强度的增加, 粒子有效体积分数和孔隙度的演化曲线趋于平缓, 说明较高的界面强度可以减缓粒子有效体积分数和孔隙度的演化速度. 在基体强度足够高的条件下, 界面强度高于有利于材料的增强.

图 3 说明粒径分散度对粒子有效体积分数和孔隙度的演化规律有明显的影响, 粒径

分散度小则粒子有效体积分数和孔隙度的演化速度较慢,随着粒径分散度的增加,粒子有效体积分数和孔隙度的演化速度也随之加快.

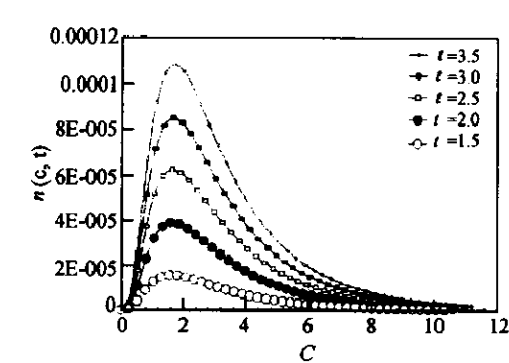


Fig. 1 Evolution of microvoids' number density

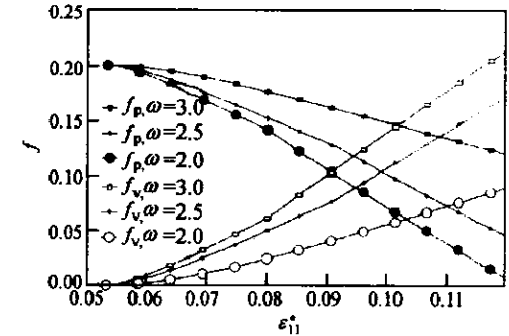


Fig. 3 Evolution of the volume fraction of perfectly bonded particles f_p and porosity f_v with different ω

图 4 则表明,在共混材料的粒子体积分数给定的条件下,平均粒径对粒子有效体积分数和孔隙度演化规律的影响不可忽视.随着平均粒径的增加,粒子有效体积分数和孔隙度的演化速度迅速加快且不会趋于稳定.因此,粒子的平均粒径大势必会给共混材料的增强产生不利的影响.

图 2, 3 和 4 还有一个共同的特点,即在演化初期,孔隙度的增长量与粒子有效体积分数的减少量基本相等,而到了演化的中后期,孔隙度的增长量明显大于粒子有效体积分数的减少量.这意味着在初始演化阶段,孔隙度基本上由微孔洞的成核形成,而随着演化过程的推移,孔隙度由成核和孔洞长大这两个因素共同确定.

图 5、图 6 和图 7 给出了在本节所给参量条件下材料的宏观本构关系曲线(只绘出 $\sigma_{11}^\infty \sim \epsilon_{11}^\infty$ 关系曲线,这并不影响对结果的讨论),并分别给出了界面强度,粒径分散度和平均粒径对宏观本构的影响.由图 5、6 和 7 可以看出,不同的界面强度会对宏观本构有不同

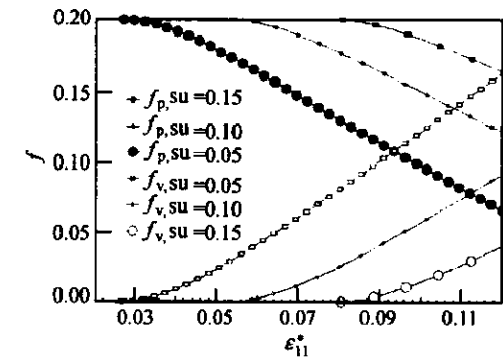


Fig. 2 Evolution of the volume fraction of perfectly bonded particles f_p and porosity f_v with different interfacial strength, $su = \sigma_c / \sigma_u$

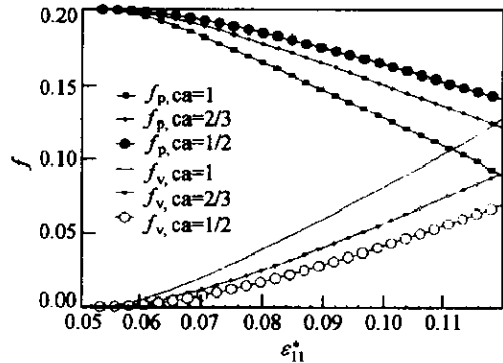


Fig. 4 Evolution of the volume fraction of perfectly bonded particles f_p and porosity f_v with different average particle-size, $ca = \bar{c}_1 / c_0$

的影响,高的界面强度有助于粒子的增强作用,反之不利于材料增强.从图形上看(图5),前者表现为较弱的非线性,而后者则表现为较强的非线性.粒径分散度对宏观本构的影响表现为,较低的粒径分散度可以弱化孔隙度的演化,从而强化材料的力学性能;但高的粒

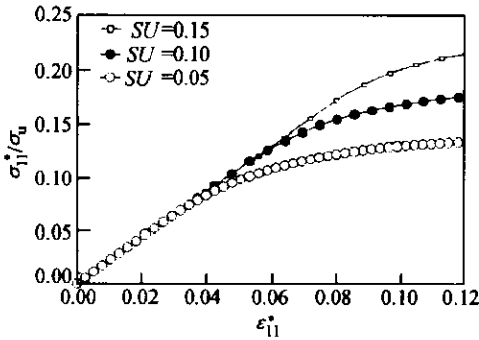


Fig. 5 Influence of the interfacial strength on the stress-strain relation $su = \sigma_o/\sigma_u$

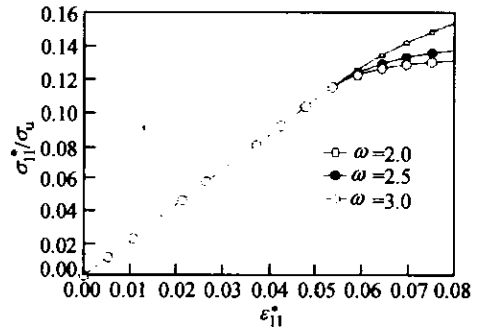


Fig. 6 Macroscopic stress-strain relations with different ω

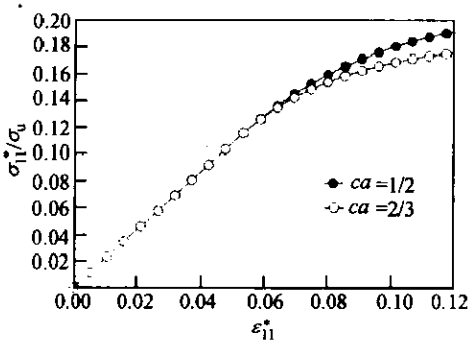


Fig. 7 Macroscopic stress-strain relations with different average particle-size, $ca = \bar{c}_1/c_o$

径分散度不仅会弱化材料的力学性能,而且件下还会使宏观本构呈软化趋势(图6).平均粒径对宏观本构的影响不可忽视.在初始粒子有效体积分数给定的条件下,平均粒径小将有助于粒子的增强效果,而平均粒径大将会弱化粒子的增强作用,使宏观本构关系具有较强的非线性效应(图7).

当界面的平均法向应力未达到界面强度之前,界面可有效地传递应力,故刚性粒子能有效地提高复合材料的刚度.又因基体是线弹性材料而粒子是刚度很大的线弹性材料,所以填充的复合材料的宏观本构在一定应变范围

内可以是线性关系.但当粒子界面平均法向应力达到界面强度并小于基体的断裂强度时,界面脱粘引起材料进入微孔洞演化阶段,粒子的增强效应受到削弱,材料的宏观本构关系开始呈弱化的非线性现象.在这一过程中,微孔洞的形成和长大要耗散能量,特别是当材料进入塑性阶段时,微孔洞可改变基体中的应力分布,因而也有可能使材料大幅度增韧^[5].

根据以上分析,在保证基体强度的条件下,设计界面强度较高,粒径分散度较低,平均粒径较小的微粒填充高聚物复合材料是改善高聚物性能的有效途径之一.

致谢 中科院化学所朱晓光副研究员对本文进行了有益的讨论并提出修改意见,谨致谢忱.

REFERENCES

- 1 Kurauchi T, Ohta T. J Mat Sci, 1984, 19:1699~1709

- 2 Zhu X G(朱晓光), Liu C X(刘春晓), Qi Z N(漆宗能), et al. Proc of Int Sym on Polym., Alloys & Comp(Hong Kong), 1992. 328~330
- 3 Fu Q(傅 强), Shen J S(沈九四), Wang H G(王恒贵). Polym Mater Sci Eng(高分子科学与工程), 1992, 8: 107~112
- 4 Qian F(乔放), Zhu X G(朱晓光), Qi Z N(漆宗能) et al. Polym Mater Sci Eng(高分子科学与工程), 1996, 12: 63~67
- 5 Zhu X G(朱晓光), Qi Z N(漆宗能). Chinese J Mat Res, 1997, 11: 623~638
- 6 Zhu X G(朱晓光), Deng X H(邓小华), Qi Z N(漆宗能), et al. Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1996, (2): 195~201
- 7 Tohgo K, Chou T. JSME Int. J Series A, 1996, 39: 389~397
- 8 Zhao Y H, Weng G J, Int. J. Plasticity, 1996, 12(6): 781~804
- 9 Huang Z P(黄筑平), Yang L M(杨黎明), Pan K L(潘客麟). Advances in Mechanics(力学进展), 1993, 23: 433~467
- 10 Wu S H. Polymer, 1985, 26: 1855~1863
- 11 Liu Z H(刘浙辉), Zhu X G(朱晓光), Qi Z N(漆宗能), et al. Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1997, (3): 283~288

THE MACROSCOPIC CONSTITUTIVE RELATION OF PARTICULATE-REINFORCED POLYMER

CHEN Jiankang, HUANG Zhuping, LIU Yi

(Department of Mechanics, Peking University, Beijing, 100871)

Abstract By means of micromechanics and statistical method, the non-linear constitutive relation of particulate-reinforced polymer is studied. In the deformation process, the debonding damage of the particle-matrix interface may occur and will lead to microvoid nucleation. The statistical behavior of microvoids' nucleation and evolution are investigated by using Eshelby's equivalent inclusion method and Mori-Tanaka's mean stress field concept. The stiffness of the material will decrease due to microvoid evolution and the macroscopic constitutive relation will gradually be changed from linear one to nonlinear one. Such a phenomenon, on the other hand, shows that the material may be toughened. The reinforcing effect due to intact rigid particles and the weakening effect due to microvoids evolution, as well as their coupling effect on the macroscopic constitutive relations are studied in this paper. The influences of interface strength particle-size dispersity, and average particle-size on the macroscopic constitutive relation are also discussed. The research results indicate that higher interface strength, lower particle size dispersity, and smaller average particle size will be effective for reinforcing and toughening polymer materials under the condition that matrix strength is higher than interface strength.

Key words Polymer, Particulate-reinforcing, Microvoid, Non-linear Constitutive relation