

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.12.021

纤维增强复合材料的热黏弹性能

许家宝,周储伟,周逃林

(南京航空航天大学,机械结构力学及控制国家重点实验室,南京 210016)

摘要:建立了纤维增强复合材料的热黏弹性力学模型。模型中环氧树脂基体相与温度相关的黏弹性采用三元件模型模拟,模型参数通过热机械动力学分析实验测定,基于黏弹性-弹性对应性原理,采用复刚度法建立了单向和层合复合材料不同温度条件下的储能模量和耗散模量预测模型,并制备了一种玻璃纤维增强复合材料进行了试验验证。研究发现单向复合材料 0° 方向的耗散模量及 90° 方向的储能模量在整个实验温度范围内与树脂基体的变化规律是一致的,层合板的耗散抗弯刚度随温度近似呈线性增加,而储能抗弯刚度则呈加速下降趋势。所建立的模型能反映出试验观测到的规律。

关键词:纤维增强复合材料;热黏弹性行为;储能模量;损耗模量;复刚度

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)12-0110-05

Thermal Viscoelastic Behavior of Fiber Reinforced Composite

Xu Jiabao, Zhou Chuwei, Zhou Taolin

(State Key laboratory of Mechanics and Control of Mechanical Structures, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract : The thermal viscoelastic behavior of fiber reinforced composites was established. Three elements model was used to simulate the viscoelasticity of epoxy resin matrix and temperature. Parameters of the three elements model were calibrated by thermal dynamic mechanical analysis experiment. Based upon viscoelastic-elastic correspondence principle, predictions of storage and loss moduli for unidirectional composite (UD) and flexural stiffness for composite laminate were modeled by using complex stiffness method. Glass fiber reinforced composites were made and dynamic viscoelastic experiments were conducted for validating the theoretical model suggested. Results showed that the variations of loss modulus for 0° UD and storage modulus for 90° UD versus temperature were consistent with the change of the resin matrix during the whole experimental temperature range. For composite laminate, loss flexural stiffness increased linearly with temperature increased, while storage flexural stiffness decreased in accelerated pattern in whole test temperature range. The established viscoelastic model could reflect the observed law of experiment.

Keywords : fiber reinforced composites ; thermal viscoelastic behavior ; storage modulus ; loss modulus ; complex stiffness

纤维增强树脂基复合材料具有高比模量、高比强度、抗疲劳、耐腐蚀、性能可设计性强等优点,在航空宇航、船舶、建筑、兵器、车辆、化工设备、医学以及体育器材等很多工业领域都有广泛的应用前景。树脂基复合材料往往表现出黏弹性,在高温环境中尤为显著。其黏性主要来自基体、纤维/基体界面,也可能来自纤维。影响复合材料黏弹性能的因素较多,如温度、湿度等,动态黏弹性能(阻尼)还与振动频率相关。深入研究树脂基复合材料的黏弹性,对

于评估其力学性能,特别是减震、降噪等动态性能方面,都具有重要的意义。

李健等^[1]理论和试验研究了复合材料薄壁圆筒动态模量和频率的关系;张艳萍等^[2]实验研究了碳纤维增强复合材料热氧老化以后的动态黏弹性变化;周大鹏等^[3]基于实验结果建立了玻璃纤维酚醛树脂基复合材料储能模量和耗散模量的数学模型;G. Swaminathan^[4]用动态热力学分析(DMA)对碳纤维复合材料的矩形和圆柱型截面梁的储能

基金项目: 国家自然科学基金项目(11272147),南京航空航天大学研究生创新基地开放基金项目(016001)

通讯作者: 周储伟,教授,博士生导师,主要研究方向为先进复合材料的性能 E-mail: zcw@nuaa.edu.cn

收稿日期: 2018-09-12

引用格式: 许家宝,周储伟,周逃林. 纤维增强复合材料的热黏弹性能[J]. 工程塑料应用,2018,46(12):110-114.

Xu Jiabao, Zhou Chuwei, Zhou Taolin. Thermal viscoelastic behavior of fiber reinforced composite[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(12):110-114.

模量进行研究; C. Finegan^[5] 结合实验和黏弹性-弹性相似原理分析了碳纤维复合材料的动态特性; S. Sharma^[6] 用 DMA 测试经过特殊处理过的碳纤维增强纳米复合材料的储能模量和损耗因子。细观力学是研究复合材料性能的常用方法,也被用于研究复合材料的黏弹性性能。R. Chandra 等^[7] 采用细观力学的方法得到了纤维增强复合材料的 6 个损耗因子; C. Lai 等^[8] 将标准线性固体模型引入到颗粒增强纤维复合材料的代表体积单元中,引入了增强相材料的几何参数,来预测两相聚乙烯材料的动态黏弹性能; M. Calep^[9] 用平面波的方式计算了碳纤维复合材料的剪切复模量和体积复模量; K. Mahata^[10] 由贝叶斯方法得到了黏弹性材料的复模量随频率的变化关系; J. M. Berthelot 等^[11] 建立了预测单向复合材料纵向和横向损耗因子的方法,实验值和理论预测吻合较好; 梁军等^[12] 采用细观力学 Eshelby 等效夹杂理论和 Laplace 变换及对应性原理,研究了颗粒增强复合材料的黏弹性问题,并分析了夹杂体积分对颗粒增强复合材料黏弹性的影响; M. T. Abadi^[13] 从剪切滞后模型出发,采用细观力学分析了连续纤维增强树脂基复合材料的黏弹性能。

随着复合材料应用的愈发广泛,面临的温度、湿度、腐蚀等环境因素也越来越复杂。笔者研究了温度对一种玻璃纤维增强树脂基复合材料的动态黏弹性的影响,采用黏弹性-弹性对应性原理建立了单向和层合复合材料的细观力学模型,用热机械动力学分析 (DMTA) 测定了模型中的黏弹性参数,并且试验验证了复合材料温度相关的储能模量和损耗模量理论预测的准确性。

1 复合材料黏弹性力学模型

1.1 树脂基体温度相关的黏弹性模型

树脂基体材料具有明显温度相关的黏弹性,以图 1 所示的三元件黏弹性模型为基础描述树脂基体温度 (和频率) 相关的黏弹性能,可以在较宽的温度和频率范围内准确描述黏弹性材料的动态性能。

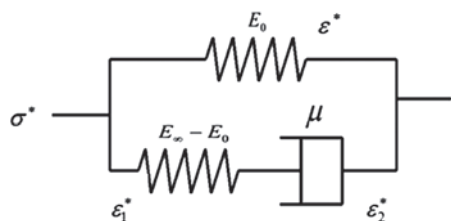


图 1 三元件模型

由图 1 所示,三元件模型的应力-应变关系满足如下关系。

$$\begin{cases} \sigma^* = \sigma_1^* + \sigma_2^* \\ \sigma_1^* = E_0 \varepsilon^* \\ \sigma_2^* = (E_\infty - E_0) \varepsilon_1^* = \mu \frac{d\varepsilon_2^*}{dt} \\ \varepsilon^* = \varepsilon_1^* + \varepsilon_2^* \end{cases} \quad (1)$$

式中: σ^* 为总的复应力; ε^* 为总的复应变响应; ε_1^* , ε_2^* 分别为弹簧和黏性元件产生的复应变响应; μ 为黏性元件的黏性系数。

由式 (1) 简化可得到式 (2)。

$$\sigma^* + \tau \frac{d\sigma^*}{dt} = E_0 \varepsilon^* + E_\infty \tau \frac{d\varepsilon^*}{dt} \quad (2)$$

其中 $\tau = \mu / (E_\infty - E_0)$, 定义为松弛时间。

将复应力 $\sigma^* = S e^{i\omega t}$ 和复应变 $\varepsilon^* = M e^{i\omega t}$ 代入式 (2) 中, 得到三元件模型的复模量如下式。

$$E^* = \frac{\sigma^*}{\varepsilon^*} = E_\infty + \frac{E_0 - E_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (3)$$

Dillman 和 Seferis^[14] 对式 (3) 提出修正, 如下式。

$$E_m^*(\tau, \omega) = E_\infty + \frac{E_0 - E_\infty}{[1 + (i\omega\tau)^\alpha]^\beta} \quad (4)$$

式中: α 和 β 是松弛时间的形状参数; E_∞ 是高频态模量; E_0 是低频态模量; ω 是角频率。

根据 De Moivre 定理, 如式 (5)。

$$[r(\cos \theta + i \sin \theta)]^n = r^n (\cos n\theta + i \sin n\theta) \quad (5)$$

$$\theta = \arctan \left[\frac{(\omega\tau)^\alpha \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}{1 + (\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)} \right] \quad (6)$$

由式 (5) 对式 (4) 进行分解, 可以得到储能模量和耗散模量, 如式 (7) 和 (8) 所示。

$$E_m^s(\tau, \omega) = E_\infty + \frac{(E_0 - E_\infty) \cos(\beta\theta)}{\left[1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha}\right]^{\frac{\beta}{2}}} \quad (7)$$

$$E_m^l(\tau, \omega) = \frac{(E_0 - E_\infty) \sin(\beta\theta)}{\left[1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha}\right]^{\frac{\beta}{2}}} \quad (8)$$

上述模型与温度相关的材料参数是松弛时间, 适用于测量范围内只存在一个松弛过程, 如果存在多个松弛过程, 需要用多个三元件模型或更为复杂的模型来分析^[15]。

黏弹性聚合物的时间-温度等效关系 (时温等效原理) 可以借助温度平移函数 (温度转换因子)

$\alpha(T)$ 来实现,即借助温度平移函数可以将某一温度下测定的力学数据转变作为另一温度下的力学数据,温度平移函数是温度的函数,定义两个不同温度的松弛时间比^[15]。

$$\tau(T) = \alpha(T)\tau(T_0) \quad (9)$$

$$\lg \alpha(T) = \frac{-C_1(T-T_0)}{C_2+(T-T_0)} \quad (10)$$

式中: $\alpha(T)$ 为温度转换因子; T 为任意温度; T_0 为参考温度; C_1, C_2 为温度平移函数参数。

当恒温频率扫描时, τ 是保持不变的,复模量仅仅是 ω 的函数,当升温频率扫描时, τ 将随温度变化,复模量也是温度的函数。

1.2 复合材料的复模量

单向复合材料沿纤维(0°) 方向的模量 E_{0c} 采用并联模型计算。

$$E_0 = cV_f E_f + (1 - V_f)E_m \quad (11)$$

式中: V_f 为纤维体积含量; E_f 为纤维弹性模量; E_m 为基体弹性模量; c 为缺陷系数,反映了纤维少量的弯曲、断丝等缺陷对复合材料模量造成的影响。

单向复合材料垂直于纤维(90°) 方向采用串、并联混合模型。

$$E_{90} = (1 - H) \frac{cE_f E_m}{V_f E_m + (1 - V_f)E_m} + H[cV_f E_f + c(1 - V_f)E_m] \quad (12)$$

式中: H 为串、并联的比例系数,可由实验给出。笔者采用植村益次给出^[16] 的经验公式计算。

$$H = 0.4V_f - 0.025 \quad (13)$$

假定玻璃纤维为弹性体,复合材料的黏弹性完全由基体提供,再由黏弹性-弹性对应原理,将树脂基体的储能模量 E_m^s 和耗散模量 E_m^l 组成复模量: $E_m^* = E_m^s + iE_m^l$,并代入公式(11)求得。

$$\begin{cases} E_0^* = cE_f V_f + (1 - V_f)E_m^* \\ E_0^s = cE_f V_f + (1 - V_f)E_m^s \\ E_0^l = (1 - V_f)E_m^l \end{cases} \quad (14)$$

其中 E_0^*, E_0^s 和 E_0^l 分别表示单向复合材料沿纤维方向的复模量、储能模量和耗散模量。

将式(14)代入(12)中可以求得单向复合材料垂直于纤维方向的储能模量和损耗模量。

$$E_{90}^* = H[V_f E_f + (1 - V_f)E_m^*] + (1 - H) \frac{E_f E_m^*}{V_f E_m^* + (1 - V_f)E_m^*} \quad (15)$$

$$E_{90}^s = H[cE_f V_f + (1 - V_f)E_m^s] + (1 - H) \frac{E_m^s E_f [V_f E_m^s + (1 - V_f)E_f] + V_f E_f E_m^{l^2}}{[V_f E_m^s + (1 - V_f)E_f]^2 + (V_f E_m^l)^2} \quad (16)$$

$$E_{90}^l = Hc(1 - V_f)E_m^l + (1 - H) \frac{E_m^l E_f [V_f E_m^s + (1 - V_f)E_f] - E_m^s E_f E_m^l V_f}{[V_f E_m^s + (1 - V_f)E_f]^2 + (V_f E_m^l)^2} \quad (17)$$

其中 E_{90}^*, E_{90}^s 和 E_{90}^l 分别是单向复合材料垂直于纤维方向的复模量、储能模和耗散模量。

层合复合材料的抗弯、抗扭刚度的表达式如式(18)所示。

$$\begin{bmatrix} M_x \\ M_y \\ M_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} B_{11} & B_{12} & B_{16} \\ B_{12} & B_{22} & B_{26} \\ B_{16} & B_{26} & B_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_x^0 \\ \varepsilon_y^0 \\ \varepsilon_z^0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{16} \\ D_{12} & D_{22} & D_{26} \\ D_{16} & D_{26} & D_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} K_x \\ K_y \\ K_{xy} \end{bmatrix} \quad (18)$$

由于层合复合材料采用正交对称铺层,因此 $B_{ij}=0, D_{16}=D_{26}=0$ 。

$$D_{ij} = \frac{1}{3} \sum_{k=1}^n (\bar{Q}_{ij})_k (z_k^3 - z_{k-1}^3) \quad (19)$$

将式(14)和式(15)代入式(19)中,可得式(20)。

$$\begin{cases} D_{11}^* = \frac{1}{3} \sum_{k=1}^n (E^*)_k (z_k^3 - z_{k-1}^3) \\ D_{11}^s = \frac{1}{3} \sum_{k=1}^n (E^s)_k (z_k^3 - z_{k-1}^3) \\ D_{11}^l = \frac{1}{3} \sum_{k=1}^n (E^l)_k (z_k^3 - z_{k-1}^3) \end{cases} \quad (20)$$

其中 $D_{11}^*, D_{11}^s, D_{11}^l$ 分别表示复合材料层合板的弯曲复刚度、复刚度储能部分、复刚度耗散部分; $(E^*)_k, (E^s)_k, (E^l)_k$ 分别表示第 k 层的复模量、储能模量和耗散模量。

由以上分析可知,将(4)式分别代入式(14)、(15)以及式(20)中即可求得单向复合材料 0° 方向板、 90° 方向板复模量的温频特性函数和层合板复刚度的温频特性函数。

2 试验

实验材料主要包括环氧树脂 WSR618-E51、二苯甲胺固化剂和 E 玻璃纤维,将环氧树脂和固化剂按 5 : 1 均匀混合,然后采用手糊工艺成型,在室温下固化时间为 24 h,制备其单向复合材料板的纤维体积含量是 33%,层合复合材料采用正交对称铺

设4层,每层厚度为0.5 mm,层合复合材料板的纤维体积含量是39%,纯树脂试验件的制备是将树脂混合均匀后倒入模具中,待其固化,然后将其裁剪成DMTA试验件样条(60 mm×15 mm×2 mm),采用DMTA6100型动态力学热力学分析仪分析,升温速率5℃/min,频率设置在100 Hz。

玻璃纤维和环氧树脂基体材料室温下的弹性参数由复合材料性能手册查得^[17],列于表1。实际上弹性模量即为准静态下的储能模量。

表1 树脂及纤维性能参数

材料	拉伸弹性模量 / GPa	拉伸强度 / MPa	泊松比	密度 / (kg·m ⁻³)
环氧树脂	3.5	70	0.38	1390
玻璃纤维	72	3400	0.22	2550

3 分析及讨论

树脂基体在各温度下储能模量和耗散模量的变化见图2。由图2可以看出树脂基体储能模量随着温度升高而逐渐降低,在30~40℃温度区域内的平均降幅明显高于20~30℃的区域,随后下降率又有所趋缓。树脂基体的耗散模量随着温度升高而上升,在20~40℃的温度区域的增长呈线性特点,之后增长率有所下降。

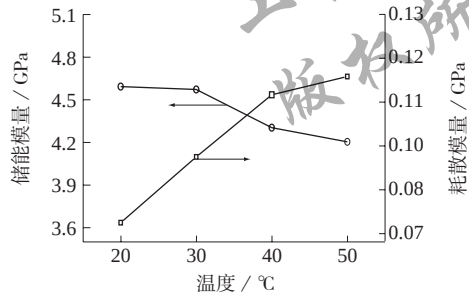


图2 树脂基体储能模量和耗散模量随温度的变化

将树脂基体在20℃环境下的DMA试验数据带入式(6)~式(8),拟合得到其三元件模型中各参数,列于表2。再由20℃时得到的4个参数 E_{∞} , E_0 , α , β 分别代入30℃和40℃时树脂基体材料实测的储能和耗散模量,反推出其对应30℃和40℃时的 τ 是0.0044和0.0028。再将对应20,30,40℃的松弛时间代入公式(9)和(10)中,确定出温度平移函数中的参数 $C_1 = -0.62$, $C_2 = -0.54$ 。由式(6)~式(8)可得到50℃时树脂基体的储能模量和耗散模量与实验值较吻合。

表2 树脂三元件黏弹性模型各参数(20℃)

E_{∞} / GPa	E_0 / GPa	α	β	τ
4.98	3.88	3.45	0.22	0.006

通过式(14)、式(15)和式(20)可以计算得到单向复合材料0°和90°方向的复模量,以及层合复合材料的复刚度,理论预测与实验值的对比见图3~图5。

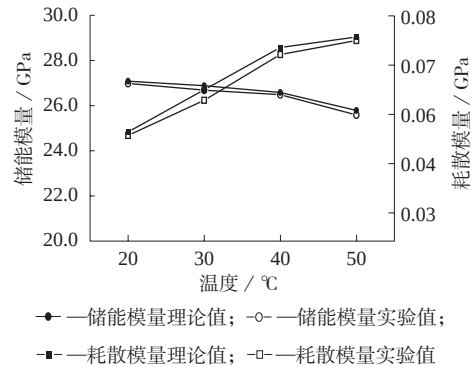


图3 单向复合材料0°方向储能、耗散模量

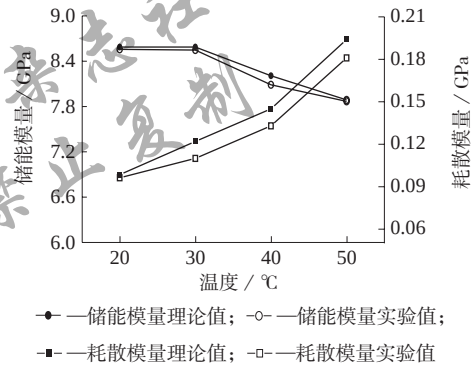


图4 单向复合材料90°方向储能、耗散模量

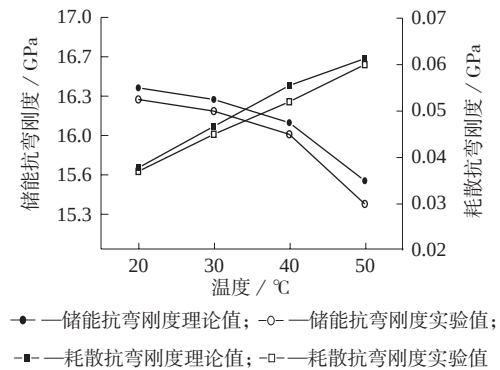


图5 层合板储能抗弯刚度和耗散抗弯刚度

由图3~图5可以看出,单向复合材料的储能模量和层合复合材料的储能抗弯刚度随着温度的升高而降低,对应的耗散模量和耗散抗弯刚度随着温度升高而增加,它们的变化趋势和树脂基体是一致的。单向复合材料0°方向板的储能模量在20~40℃时呈线性下降趋势,90°方向板的储能模量在整个实验温度范围内变化规律和树脂基体一致,说

明其储能模量的改变主要由树脂基体相控制,单向复合材料 0° 方向板的耗散模量在整个实验温度范围内和树脂基体的变化规律是一致的,公式 (14) 可以解释这种相似的机理,单向复合材料 90° 方向板的耗散模量随温度升高其增长率逐渐增加,层合复合材料的耗散抗弯刚度在 $20 \sim 40^\circ\text{C}$ 时呈线性增加,随着温度升高层合复合材料储能抗弯刚度的降低梯度越来越大。

4 结论

(1) 基于黏弹性-弹性对应原理,建立了单向玻璃纤维增强复合材料和层合复合材料的热黏弹性模型。模型假定玻璃纤维是弹性体,复合材料的黏弹性由树脂基体提供,树脂基体的黏弹性能采用三元件模型模拟,模型参数由 DMTA 试验测定。

(2) 单向复合材料 0° 方向板的耗散模量随着温度变化和树脂基体呈比例关系, 90° 方向板的储能模量随着温度变化规律和树脂基体一致。

(3) 层合复合材料储能抗弯刚度的降低梯度随温度升高逐渐增大,耗散抗弯刚度在 $20 \sim 40^\circ\text{C}$ 时呈线性增加。

(4) 通过理论分析和实验验证,研究中发现单向复合材料复模量和层合复合材料复刚度的理论值和实验值较吻合,该模型可以较好地反映复合材料的热黏弹性。

参考文献

- [1] 李健,郭星辉,郭明涛,等. 复合材料薄壁圆柱壳动态粘弹性模量研究[J]. 东北大学学报,2008,29(12):1770-1773.
Li Jian, Guo Xinghui, Guo Mingtao, et al. Study on dynamic viscoelastic modulus of composites thin-walled cylindrical shells[J]. Journal of Northeastern University, 2008, 29(12):1770-1773.
- [2] 张艳萍,熊金平,左禹. 碳纤维/环氧树脂复合材料的热氧老化机理[J]. 北京化工大学学报,2007,34(5):523-526.
Zhang Yanping, Xiong Jinping, Zuo Yu. The mechanism of thermal oxidative aging of carbon fiber/epoxy composites[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2007, 34(5):523-526.
- [3] 周大鹏,许平华,范宏. 玻纤增强酚醛树脂复合材料的粘弹性-材料储能模量模型的建立[J]. 材料科学与工程学报,2008,26(6):963-966.
Zhou Dapeng, Xu Pinghua, Fan Hong. Establishment of viscoelastic material storage modulus model for glass fiber reinforced phenolic resin composites[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2008, 26(6):963-966.
- [4] Swaminathan G. A re-examination of DMA testing of polymer matrix composites[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2009, 28(8):979-994.
- [5] Finegana C. Modeling and characterization of damping in carbon nanofiber/polypropylene composites[J]. Composites Science and Technology, 2003, 63(11):1629-1635.
- [6] Sharma S. Experimental investigation of the dynamic properties of fiber-reinforced composites[J]. Composites, 2015, 6(3):1-14.
- [7] Chandra R, Singh S P. Micromechanical damping models for fiber-reinforced composite[J]. Composites Science and Technology, 2002, 33(6):787-796.
- [8] Lai C, Hiltner A. Effect of confinement on the relaxation behavior of polymer[J]. Polymer, 2010, 51(8):1820-1829.
- [9] Caleap M. Effective dynamic moduli and density of fiber-reinforced composites[J]. Annual Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation, 2013, 17(56):1019-1027.
- [10] Mahata K. Bayesian approaches for identification of the complex modulus of viscoelastic materials[J]. Automatica, 2007, 72(16):135-146.
- [11] Berthelot J M, Seifani Y. Longitudinal and transverse damping of unidirectional fibre composites[J]. Composite Structures, 2007, 79(4):423-431.
- [12] 梁军,杜善义. 粘弹性复合材料力学性能的细观研究[J]. 复合材料学报,2001,18(1):97-100.
Liang Jun, Du Shanyi. Mesoscopic study of mechanical properties of viscoelastic composites[J]. Journal of Composites, 2001, 18(1):97-100.
- [13] Abadi M T. Micromechanical analysis of stress relaxation response of fiber-reinforced polymers[J]. Composites Science and Technology, 2009, 69(7):1286-1292.
- [14] Kimo C, James C S. Evaluation of thermal degradation on carbon fiber/cyanate ester composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2000, 71(3):425-434.
- [15] 何曼君,陈维孝. 高分子物理[M]. 上海:复旦大学出版社,2000.
He Manjun, Chen Weixiao. Polymer physics[M]. Shanghai:Fudan University Press, 2000.
- [16] 沈观林,胡更开. 复合材料力学[M]. 北京:清华大学出版社,2006.
Shen Guanlin, Hu Gengkai. Mechanics of composites materials[M]. Beijing:Tsinghua University Press, 2006.
- [17] 益小苏,杜善义,张立同. 复合材料手册[M]. 北京:化学工业出版社,2009.
Yi Xiaosu, Du Shanyi, Zhang Litong. Handbook of composite materials[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2009.