

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.11.018

自适应纤维氨纶的蠕变行为及其预测模型的建立^{*}

游革新,王春燕,梅淑琴

(华南理工大学机械与汽车工程学院,广州 510640)

摘要: 研究了一种用作自适应纤维——氨纶的蠕变行为。首先将聚四氢呋喃醚二醇与4,4'-二苯基甲烷-二异氰酸酯按物质的量之比1.0:1.6反应形成预聚体,再添加溶剂N,N-二甲基乙酰胺,制得浓度为35%的预聚体溶液,然后用乙二胺进行扩链反应,制得纺丝原液,经喷丝板喷出的原液细流在风量为690 m³/h、温度为244℃的热甬道中干燥,以1.00:1.10的牵伸比纺制出线密度为11.67 tex的干纺氨纶样品。在自适应纤维氨纶的实际使用条件(25℃和小应力)下,使用动态力学分析仪在拉伸蠕变模式下测试了该氨纶样品在不同时间的应变。然后采用2类广义Kelvin模型、分数指数模型和Findley power law模型对上述实验数据进行拟合,结果表明,分数指数模型能很好地反映氨纶的应变随不同应力和不同时间的变化规律,并建立了氨纶拉伸蠕变模型的数学表达式。由表达式计算的不同应力水平时,不同时间的应变值与相应的实测值之间的最大相对误差只有5%。因此,该表达式能较好地预测氨纶材料的蠕变行为。

关键词: 自适应纤维;氨纶;拉伸蠕变;分数指数模型

中图分类号: TQ342+.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)11-0093-05

Creep Behaviors and Prediction Model of Self-adaptive Fiber Spandex

You Gexin, Wang Chunyan, Mei Shuqin

(South China University of Technology, School of Mechanical & Automotive Engineering, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The creep behaviors of self-adaptive fiber spandex were researched. Firstly, polyethylene tetrahydrofuran ether glycol and 4,4'-diphenylmethane diisocyanate were reacted to form the prepolymer at the molar ratio of 1.0:1.6, the prepolymer solution with concentration of 35% was got by adding solvent N,N-dimethyl acetamide, then spinning dope was made by using ethylenediamine extender to conduct chain reaction, spinning dope spew from the spinneret plate was dried in the hot bust, where air volume was 690 m³/h and the temperature was 244℃, then a sample of dry spinning spandex with the density of 11.67 tex with the spinning draft ratio of 1.00:1.10. The strain of spandex at different time was tested under the actual condition of application of the self-adaptive fiber (25℃ and small-stress). Then the two kinds of generalized Kelvin model, fractional exponential model and Findley power law model were used to fit the experiment data. The results show that Fractional exponential model can well reflect the variation of strain of spandex with different stresses and different time, and the mathematical expression of the tensile creep model of spandex was established. The maximum relative error between the strain calculated values by the expression at different time and different stress and the corresponding measured values is 5%. Therefore the expression can predict the creep behavior of spandex material better.

Keywords: self-adaptive fiber; spandex; tensile creep; fractional exponential model

聚氨酯纤维(氨纶)由聚四氢呋喃醚二醇(PTMEG)与4,4'-二苯基甲烷-二异氰酸酯(MDI)通过干法纺丝制得。氨纶是由软硬链段构成的嵌段高聚物,具有高回弹率、低模量、尺寸稳定以及自适应性等特点,其可用作于自适应纤维,满足Z箍缩加速器自适应丝阵负载的精度要求,在冲击波物理、X射线电离辐射效应等国防领域及聚变能源等民用领域有着广阔的应用前景^[1]。

所谓自适应纤维,是指其应变可以随工件之间

间距的变化而变化,同时可以维持应力基本不变的纤维状物质。一旦自适应纤维通过链段运动调整构象,产生蠕变,就会使其应力下降,使其失去使用价值。蠕变是指在一定温度和较小的恒定应力作用下,

^{*} 国家自然科学基金委员会与中国工程物理研究院联合基金项目(U1430107)

联系人:游革新,教授级高级工程师,主要从事高分子材料加工与功能化研究

收稿日期:2017-09-09

材料的形变随时间的增加而逐渐增大的现象,是高分子材料静态粘弹性的表现。在Z箍缩加速器自适应丝阵的使用过程中,如果丝阵持续发生蠕变,丝阵的长度会超出容腔范围,导致物理实验无法正常进行,因此研究自适应纤维氨纶在常温(25℃)时小应力下的蠕变行为显得尤为重要。

目前,关于聚氨酯蠕变的研究多侧重于对聚氨酯复合材料以及改性聚氨酯弹性体的蠕变研究^[2-9],另有学者对不同形态聚氨酯(如聚氨酯膜片、聚氨酯泡沫、聚氨酯粘合剂)的蠕变进行了研究。上述研究主要集中于压缩蠕变、剪切蠕变^[10-15]。但是对于聚氨酯纤维(氨纶)的拉伸蠕变研究未见报道。笔者通过对氨纶在常温25℃、小应力(<0.0011 N/tex)下的拉伸蠕变开展研究,以预测氨纶在不同应力水平和时间的蠕变量,对自适应纤维氨纶在Z箍缩加速器中的使用提供指导。

1 实验部分

1.1 原材料

MDI:工业级,烟台万华化学有限公司;

PTMEG:分子量1800,工业级,四川天华富邦化工有限责任公司;

N,N-二甲基乙酰胺(DMAc):工业级,浙江江山化工股份有限公司;

乙二胺(EDA):工业级,日本东曹株式会社;

氮气:自制,工业级。

1.2 实验设备

干法氨纶纺丝机:连续聚合型,江阴中绿化纤工艺技术有限公司;

动态力学分析(DMA)仪:Q800型,美国TA公司。

1.3 氨纶的制备

(1) 预聚。在不断搅拌的情况下,将PTMEG和MDI按物质的量之比1.0:1.6加入80℃的第一反应釜,使两者充分反应生成预聚体。预聚反应完后,再向该反应釜添加溶剂DMAc,得到浓度为35%的预聚体溶液。

(2) 扩链。在不断搅拌的情况下,从进料口滴加计量好的EDA到第一反应釜中,将预聚体扩链生成分子量为5万~8万的嵌段共聚物,制得纺丝原液。将纺丝原液转移到原液储罐中进行真空脱泡。

(3) 纺丝。将喷丝板推入风量为690 m³/h、温度为244℃的热甬道进口上方。以1.00:1.10的牵伸比将脱泡后的纺丝原液从喷丝口挤入热甬道

后,纺丝原液因溶剂DMAc的迅速挥发而凝固成长条丝状并细化,制得初生丝。经过集束、上油剂等步骤后用卷绕机将纤维绕于卷筒上,制成线密度为11.67 tex的干纺氨纶。

1.4 氨纶的蠕变性能测试

首先,按照标准FZ/T 50007-2012《氨纶丝弹性试验方法》,将氨纶从卷筒上取下来,使其处于自由松弛状态,并在标准大气中静置和调湿12 h。

然后,将氨纶两端分别固定在DMA仪的上下夹具上,用该仪器的静态功能测定氨纶在5个不同恒应力(0.000 2, 0.000 466 7, 0.000 666 7, 0.000 866 7, 0.001 1 N/tex)下的蠕变行为。测试的氨纶样品长10.00 mm;选择DMA Creep模式,设置预加张力0.001 N,测试温度25℃,保持5 min再开始蠕变测试,蠕变测试时间30 min。

2 结果与讨论

2.1 氨纶的蠕变本构模型

25℃氨纶的蠕变规律可以用该温度下的蠕变本构方程来定量地描述应变、应力、时间三者之间的关系。不同的蠕变模型描述氨纶不同的蠕变规律,常用的模型有: n 个串联的Kelvin模型和1个Hooke弹簧串联起来的广义Kelvin模型(A类)、A类广义Kelvin模型和1个粘壶串联起来的广义Kelvin模型(B类)、分数指数模型和Findley power law模型。

(1) A类广义Kelvin模型。

n 个串联的Kelvin模型和1个Hooke弹簧串联起来,如图1所示,这就是A类广义Kelvin模型。

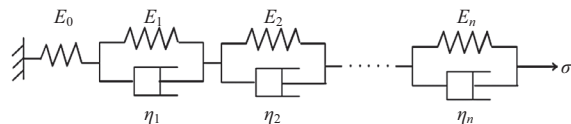


图1 A类广义Kelvin模型

A类广义Kelvin模型,其应变随时间变化的表达式为:

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E_0} + \sum_{i=1}^n \frac{\sigma_0}{E_i} (1 - e^{-t/\tau_i}) \quad (1)$$

式中: $\varepsilon(t)$ ——经历时间 t 后应变;

σ_0 ——弹簧的初始应力;

E_0 ——弹簧的拉伸弹性模量;

n ——Kelvin模型的数量;

E_i ——模型中第 i 个Kelvin模型中弹簧的拉伸弹性模量;

τ_i ——模型中第 i 个 Kelvin 模型的推迟时间,对应于第 i 个氨纶链段运动的推迟时间。

式 (1) 中, $\tau_i = \eta_i / E_i$, η_i 为模型中第 i 个 Kelvin 模型中粘壶的粘性系数。该模型的蠕变柔量 $J(t)$ 可由式 (2) 表示。

$$J(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0} = \frac{1}{E_0} + \sum_{i=1}^n \frac{1}{E_i} (1 - e^{-t/\tau_i}) \quad (2)$$

(2) B 类广义 Kelvin 模型。

A 类广义 Kelvin 模型和 1 个粘壶串联起来,如图 2 所示,这就是 B 类广义 Kelvin 模型。

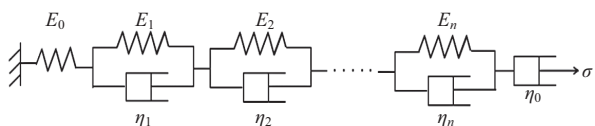


图 2 B 类广义 Kelvin 模型

B 类广义 Kelvin 模型的应变随时间变化的表达式为:

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E_0} + \sum_{i=1}^n \frac{\sigma_0}{E_i} (1 - e^{-t/\tau_i}) + \frac{\sigma_0}{\eta_0} t \quad (3)$$

式 (3) 中, η_0 为模型中粘壶的粘性系数。该模型的蠕变柔量 $J(t)$ 可由式 (4) 表示。

$$J(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0} = \frac{1}{E_0} + \sum_{i=1}^n \frac{1}{E_i} (1 - e^{-t/\tau_i}) + \frac{1}{\eta_0} t \quad (4)$$

(3) 分数指数模型。

分数指数模型是由张为民等^[16-17]提出的一种经验模型,其蠕变本构方程为:

$$\varepsilon(t) = \sigma_0 J_{\infty} - \sigma_0 (J_{\infty} - J_0) e^{-[b + d] t^{c-1}} \quad (5)$$

式中: J_{∞} ——无限长时间的蠕变柔量;

J_0 ——初始柔量;

b, c, d ——常数,且满足 $0 < b < \infty, -d < c < \infty,$

$0 < d < 1, 0 \leq J_0 \leq J_{\infty}.$

该模型的蠕变柔量 $J(t)$ 可由式 (6) 表示。

$$J(t) = \varepsilon(t) / \sigma_0 = J_{\infty} - (J_{\infty} - J_0) e^{-[b + d] t^{c-1}} \quad (6)$$

(4) Findley power law 模型。

Findley power law 模型是由 W. N. Findley 等^[18]提出的一种描述高聚物蠕变行为的指数形式经验模型,其本构方程为:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 + at^n \quad (7)$$

式中: ε_0 ——初始应变;

a ——瞬时应变的幅值,是一个与应力有关的数;

n ——时间的指数,是一个与应力无关的常数。

2.2 氨纶蠕变本构方程的建立

氨纶在 25℃ 时 5 种应力 (0.000 2, 0.000 466 7, 0.000 666 7, 0.000 866 7, 0.001 1 N/tex) 水平下蠕变规律如图 3 所示。

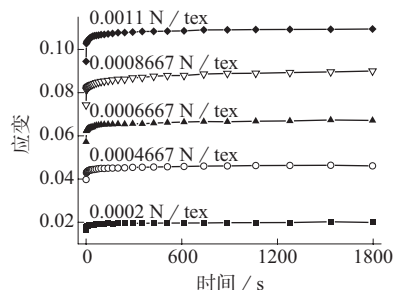


图 3 5 种不同应力下的氨纶蠕变曲线

由图 3 可知,5 种不同应力下的蠕变曲线具有相似的变化趋势。在初始阶段,应变迅速增大,很短的时间内应变增大的速率迅速减小,最后趋于稳定值。

采用 $n=3$ 的 A 类广义 Kelvin 模型、 $n=3$ 和 4 的 B 类广义 Kelvin 模型、分数指数模型、Findley power law 模型对 0.0011 N/tex 恒定应力下的蠕变曲线进行拟合,拟合结果如图 4 所示,拟合的相关系数 R^2 如表 1 所示。

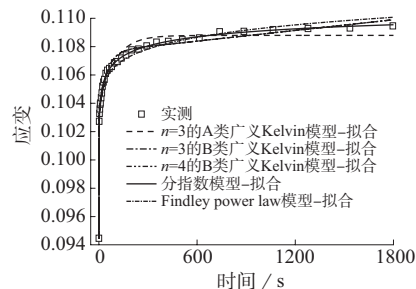


图 4 5 种模型对 0.0011 N/tex 应力下蠕变曲线的拟合曲线

表 1 5 种模型对 0.0011 N/tex 应力下蠕变曲线拟合的相关系数 R^2

$n=3$ 的 A 类 广义 Kelvin 模型	$n=3$ 的 B 类 广义 Kelvin 模型	$n=4$ 的 B 类 广义 Kelvin 模型	分数指 数模型	Findley power law 模型
0.972 57	0.989 36	0.988 4	0.998 02	0.989 29

从图 4 和表 1 可以看出,分数指数模型的拟合效果最好,故将分数指数模型作为氨纶蠕变的本构模型,其各项参数如表 2 所示。

表 2 分数指数模型中各参数的拟合值

J_{∞}	J_0	b	c	d
100.8	85.82	0.350 9	12.46	0.808 4

由表 2 即可得出氨纶蠕变柔量本构方程的具体表达式,如式 (8) 所示。

$$J(t) = 100.8 - 14.98 e^{-[0.3509 + 0.8084] t^{12.46-1}} \quad (8)$$

2.3 应力对蠕变的影响

为了更直观地反映每一时刻应力对应变的影响

响规律,可将图3中的数据变换为图5的形式。由图5可知,在任一时刻,随着应力的增加,应变增大,且应变-应力曲线几乎为一条过原点的直线,直线的斜率便是在该时刻的蠕变柔量,说明在小于0.0011 N/tex 的应力范围内,蠕变柔量几乎不变,均为用式(8)表达的0.0011 N/tex 应力时的蠕变柔量。因此,在此范围内的应变可以用式(9)来计算,式(9)即为氨纶在25℃下的蠕变本构方程。

$$\epsilon(t) = 100.8\sigma - 14.98 \times \sigma \times e^{-0.000111t} \quad (9)$$

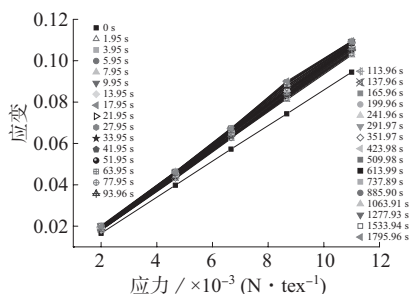


图5 不同时刻的应变-应力曲线

2.4 模拟误差分析

对图5中每个时刻下的应变-应力曲线进行线性拟合,拟合直线的斜率即为该时刻下氨纶的蠕变柔量,如图6中各方点所示。

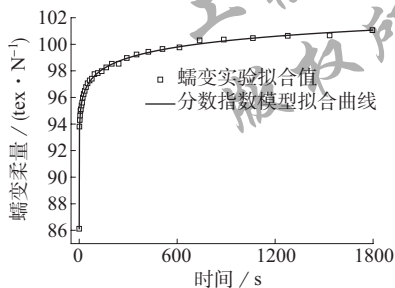


图6 不同时刻的蠕变柔量与分数指数模型本构方程的重现程度

为了验证分数指数模型在小于0.0011 N/tex 的任意应力作用下的正确性,将式(8)所代表的函数关系绘制于图6中,如连续的曲线所示。从图6可见,代表式(8)的曲线几乎与图中各方点完全重合,说明式(8)能够准确地反映不同应力下蠕变柔量随时间的变化规律。

采用同样的方法测试氨纶在25℃、应力为0.0007667 N/tex 时,不同时刻的应变,如图7中方点所示。将 $\sigma=0.0007667$ N/tex 代入本构方程(9)中,计算该应力下不同时刻的应变,如图7中圆圈所示。

从图7可见,计算值和实测值具有相似的变化趋势,两者在任一时刻数值都很接近,两者的相对误

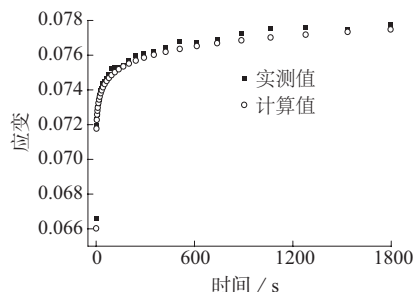


图7 恒应力0.0007667 N/tex 下蠕变实测值与计算值的对比
差在-0.0075%~0.84%,说明采用分数指数模型来模拟应力小于0.0011 N/tex 的蠕变过程是合理的。

为了更进一步验证描述氨纶蠕变的本构方程式(9)在应力小于0.0011 N/tex 范围内的正确性,计算0.0002,0.0004667,0.0006667,0.0008667,0.0011 N/tex 应力下、不同时刻的实测应变值与按式(9)计算的相应应变值之间的相对误差,结果如图8所示。

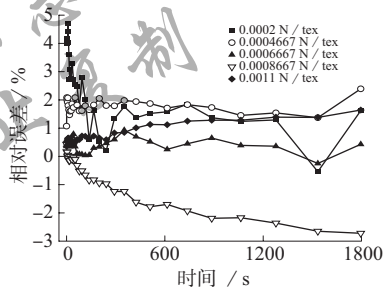


图8 不同应力下不同时刻应变实测值与相应的应变计算值之间的相对误差

由图8可见,在不同应力下,不同时刻应变的实测值与计算值之间的相对误差都小于5%,也说明氨纶的蠕变规律可以用其本构方程(9)来进行描述。

3 结论

(1) 4种模型中,分数指数模型能很好地反映氨纶的应变随不同应力和不同时间的变化规律,由此得出氨纶蠕变柔量本构方程。

(2) 在25℃时,应力<0.0011 N/tex 下,时间<1800 s内,蠕变柔量几乎不变,由此得出氨纶蠕变本构方程。

(3) 在25℃时,应力<0.0011 N/tex 下,时间<1800 s内,任意时刻,应变的实测值与模型方程的计算值之间的相对误差均小于5%。

参考文献

- [1] 孙凤举,邱爱慈,曾江涛,等.快Z箍缩高功率脉冲加速器概念设计的发展[C]//2008年全国荷电粒子源、粒子束学术会议论文集.北京:中国电工技术学会,2008.
Sun Fengju, Qiu Aici, Zeng Jiangtao, et al. The development of the

- concept design of high power pulse accelerator for fast Z pinch[C]// Symposium on 2008 national charged particle sources, particle beam academic conference. Beijing:China Electrotechnical Society, 2008.
- [2] Kucerová Z, Zajicková L, Bursiková V, et al. Mechanical and microwave absorbing properties of carbon-filled polyurethane[J]. *Micron*, 2009, 40(1):70–73.
- [3] Yao Zhen, Wu Defeng, Chen Chong, et al. Creep behavior of polyurethane nanocomposites with carbon nanotubes[J]. *Composites Part A: Applied Science & Manufacturing*, 2013, 50(7):65–72.
- [4] Arruda M R T, Garrido M, Castro L M S, et al. Numerical modelling of the creep behaviour of GFRP sandwich panels using the carrera unified formulation and composite creep modelling[J / OL]. *Composite Structures*, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2017.01.074>.
- [5] Harmata A J, Uppuganti S, Granke M, et al. Compressive fatigue and fracture toughness behavior of injectable, settable bone cements.[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2015, 51:345–355.
- [6] Kim J S, Arronche L, Farrugia A, et al. Multi-scale modeling of time-dependent response of smart sandwich constructions[J]. *Composite Structures*, 2011, 93(9):2 196–2 207.
- [7] Theron J P, Knoetze J H, Sanderson R D, et al. Modification, crosslinking and reactive electrospinning of a thermoplastic medical polyurethane for vascular graft applications[J]. *Acta Biomaterialia*, 2010, 6(7):2 434–2 447.
- [8] Amin K N M, Amiralian N, Annamalai P K, et al. Scalable processing of thermoplastic polyurethane nanocomposites toughened with nanocellulose[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 302:406–416.
- [9] Sonnenschein M F, Virgili J M, Adrain D D, et al. Reactively dispersed olefins in polyurethanes: A new class of polymer / polymer composite[J]. *Polymer*, 2015, 76:80–88.
- [10] Garrido M, Correia J R, Keller T. Effect of service temperature on the shear creep response of rigid polyurethane foam used in composite sandwich floor panels[J]. *Construction & Building Materials*, 2016, 118:235–244.
- [11] Briody C, Duignan B, Jerrams S, et al. Prediction of compressive creep behaviour in flexible polyurethane foam over long time scales and at elevated temperatures[J]. *Polymer Testing*, 2012, 31(8):1 019–1 025.
- [12] 李厚民, 束立红, 戴杰, 等. 利用参数反演预测聚氨酯隔振器的蠕变曲线 [J]. *湖北工业大学学报*, 2014(1):72–75.
- Li Houmin, Shu Lihong, Dai Jie, et al. The creep curve of polyurethane isolator was predicted by using parameters[J]. *Journal of Hubei University of Technology*, 2014(1):72–75.
- [13] 魏轩, 赵华. 硬质聚氨酯泡沫材料的常温蠕变特性 [J]. *机械工程材料*, 2015, 39(7):104–107.
- Wei Xuan, Zhao Hua, The normal temperature creep property of rigid polyurethane foam material[J]. *Material of Mechanical Engineering*, 2015, 39(7):104–107.
- [14] Bargaoui H, Azzouz F, Thibault D, et al. Thermomechanical behavior of resin bonded foundry sand cores during casting[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2017, 246:30–41.
- [15] Verdet M, Coureau J L, Cointe A, et al. Creep performance of glued-in rod joints in controlled and variable climate conditions[J]. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2017, 75:47–56.
- [16] 张为民. 松弛模量与蠕变柔量的实用表达式 [J]. *湘潭大学自然科学学报*, 1999(3):26–28.
- Zhang Weimin. The practical expression of slack modulus and creep compliance[J]. *Journal of Natural Science, Xiangtan University*, 1999(3):26–28.
- [17] 张为民, 张淳源. 分数指数模型的热力学分析及其应用 [J]. *工程力学*, 2002, 19(2):95–99.
- Zhang Weimin, Zhang Chunyuan. The thermodynamic analysis and its application of fractional index model[J]. *Engineering Mechanics*, 2002, 19(2):95–99.
- [18] Findley W N, Davis F A. Creep and relaxation of nonlinear viscoelastic materials with an introduction to linear viscoelasticity[M]. New York: Dover Publications Inc., 1989.
-
- (上接第 80 页)
- He Jufen, Xiao Guohua, Yan Peng, et al. Design of an injection mould for double linkage flower[J]. *Die & Mould Industry*, 2016, 42(2):47–50.
- [10] 赵利平. 弯管接头注射模设计 [J]. *模具制造*, 2012(3):70–73.
- Zhao Liping. Design of injection mold for the elbow joint[J]. *Die & Mould Manufacture*, 2012(3):70–73.
- [11] 陈罡. 吸尘器弯管接头注射模设计 [J]. *模具工业*, 2011, 37(11):59–61.
- Chen Gang. Injection mould for cleaner pipe joint[J]. *Die & Mould Industry*, 2011, 37(11):59–61.
- [12] 招惠玲, 陈敏华, 周丹, 等. 带螺纹 90° 弯管注射模的设计 [J]. *模具技术*, 2003(6):21–24.
- Zhao Huiling, Chen Minhua, Zhou Dan, et al. Injection mould design of 90° syphon with screw thread[J]. *Die and Mould Technology*, 2003(6):21–24.
- [13] 林光亮, 肖国华. 注塑模弯管抽芯机构设计与分析 [J]. *模具技术*, 2015(2):16–18.
- Lin Guangliang, Xiao Guohua. Design and analysis of the core-pulling mechanism for bent plastic pipe injection mould[J]. *Die and Mould Technology*, 2015(2):16–18.