文章编号:1000-0887(2015)05-0539-09

ⓒ 应用数学和力学编委会, ISSN 1000-0887

聚合物时温等效模型有限元应用研究

许进升1, 杨晓红1, 赵 磊2, 王鸿丽1, 韩 龙1

(1. 南京理工大学 机械工程学院, 南京 210094;

2. 安徽东风机电科技股份有限公司, 合肥 230000)

摘要: 为更好地描述聚合物材料力学性能的温度相关性问题,对目前广泛应用的 WLF 模型进行 改进研究,并引入"零时间"因子提高了粘弹性材料变温松弛模量的获取精度.在此基础上基于 ABAQUS 用户材料子程序 UTRS 将时温等效模型应用到数值计算中.根据不同温度水平下的应力 松弛实验获得模型参数,并通过等速拉伸实验与数值结果的对比验证了该模型及其有限元方法的 可行性及正确性.结果表明:引入"零时间"因子的变温松弛模量精度更高;改进 WLF 模型对复合 推进剂具有更好的适用性和更高的精确度.

关键词:时温等效原理;线粘弹性;松弛模量;聚合物;"零时间"因子;有限元
 中图分类号: V512 文献标志码: A
 doi: 10.3879/j.issn.1000-0887.2015.05.009

引

言

自然界中聚合物、混凝土等都表现出明显的粘弹性力学特征^[1-2],复合推进剂是以聚合物 为基体并包含大量固体颗粒的混合物,表现相似的力学特性^[3].大量的实验研究表明,该材料 具有明显的温度相关性,高温环境下弹性模量减小、延伸率增大;低温环境下弹性模量增大、延 伸率减小,其力学性能急剧下降^[4-5].温度变化对具有粘弹性力学特性的粘接界面也有较大的 影响^[6].固体火箭发动机在其生命周期内,不停地受到温度载荷的作用,包括研制阶段的固化 降温、储存期间的温度循环载荷、使用时的温度冲击载荷等^[7],因此研究复合推进剂材料的温 度相关性问题,对研究火箭发动机药柱结构完整性有着重要的意义.

通过大量的实验和理论研究发现,复合推进剂在其工作条件下,与大多数高分子聚合物材 料一样均服从时-温等效原理^[47].因此,可通过建立时-温等效模型来研究该材料力学性能的温 度相关性问题.郑建龙等^[8-9]利用 Arrhenius 公式对不同的温度条件下沥青混合料的应力松弛 特征开展了研究,并通过理论推导提出了材料非定常和非均匀变温条件下增量型热粘弹性本 构关系;Neviere^[10]在研究具有高度非线性粘弹性特性的固体推进剂材料时,使用了具有多项 式形式的时-温等效模型;Park 等^[5]研究了固体颗粒含量达到 70%的 HTPB 复合推进剂,并建 立了具有指数形式的时-温等效模型.目前国内外在研究这类问题时广泛采用 WLF 模型,如

^{*} 收稿日期: 2014-11-11;修订日期: 2014-12-17

基金项目: 江苏省自然科学基金(BK20140772)

作者简介: 许进升(1985—),男,江苏泰州人,讲师,博士(通讯作者. E-mail: xujinsheng@ njust.edu. cn).

Dagdug 和 García-Colín^[11]对 WLF 模型的推导过程及应用进行了详细的总结; Salmén^[12]利用 WLF 模型研究了浸透条件下木料在 20~140 ℃之间的粘弹性力学问题; Peydró 和 Parres 等^[13] 利用 WLF 模型研究聚苯乙烯材料在冲击载荷下的力学特性,基于该模型得到了材料不同温度 下的粘度特性; Chang, Lam 等^[14]在 TTSP 的基础上引入应力水平因素, 从而得到了时间-温度-应力叠加原理(TTSSP).

变温松弛模量常规获取方法在建立过程中存在一个错误,即将不同温度下的模量曲线全部平移到与参考温度下模量曲线重叠后,此时各温度下初始弹性模量所对应的时间相互不等, 而常规方法中忽视了这一点^[15].本文在此基础上,引入"零时间"因子以提高变温松弛模量的 精确度;定义自由体积分数与温度的关系表现为指数关系,对 WLF 模型进行改进研究,并通过 实验和数值研究验证变温松弛模量获取方法及改进模型的可行性及准确性.

1 理论与方法

1.1 变温松弛模量获取方法

松弛模量主曲线通常以用 Prony 级数表示为

$$E(t,T) = E_{\infty} + \sum_{i=1}^{n} E_{i} \exp\left(-\frac{\xi}{\tau_{i}}\right), \qquad (1)$$

其中折算时间*ξ*定义为: $\xi = \int_{0}^{t} \frac{d\tau}{\alpha_{r}}, \alpha_{r}$ 为时温等效因子.式(1)中,当*t*=0时,所有温度水平下的 初始松弛模量值均相等,即

$$E(0,T) = E_{\infty} + \sum_{i=1}^{n} E_{i}.$$
 (2)

该结论违反了实际物理情况,且当 t 较小时,通过该方法获得的变温松弛模量与实际值相 差较大,对准确描述粘弹性材料变温条件下的力学性能有很大影响.对于研究某些冲击载荷下 粘弹性材料的力学性能影响较大,如固体火箭发动机的点火阶段、发射高过载阶段,推进剂的 受载作用时间很短,而在此期间松弛模量与真实值偏离较大,因此对火箭发动机的数值计算结 果有较大的影响.



 Pretaxation moduli at different temperature levels
 (b) The re

 图 1
 不同温度下松弛模量向主模量的平移过程

Fig. 1 The translation process of relaxation moduli at different temperature levels to the master curve

图 1(a)是 T₁, T₀ 和 T₂ 温度下的恒温松弛模量,选取 T₀ 作为参考温度,并基于时温等效原 理将 T₁, T₂ 温度下的松弛曲线平移到与参考温度 T₀ 下的模量曲线重合,从而得到松弛模量主

曲线,如图 1(b).事实上,在将 T_1, T_2 温度下的松弛曲线平移到与参考温度 T_0 下的模量曲线重 合时可以发现,各温度下的初始模量在模量主曲线中所对应的时间并不等于 0,同时也各不相 等.如图 1(b)所示的松弛模量主曲线,通过平移后 T_1, T_0 和 T_2 温度所对应模量曲线的初始时 刻分别为 t_{T_1}, t_{T_0} 和 t_{T_2} ,将这些初始时刻称为"零时间".因此本文认为,通过松弛模量主曲线表 示 T_1 温度下的松弛模量时,需要考虑对应的初始时刻 t_{T_1} .当记录所有温度下初始松弛模量所 对应的初始时刻 t_{T_1}, t_{T_0} 和 t_{T_2} 后,将这些初始时间值拟合为对应温度的关系,得到"零时间"随 温度的变化关系,即 $t_0 = \psi(T)$,从而折算时间 ξ 可定义为

$$\xi = \frac{t}{\alpha_r} + \psi(T) \,. \tag{3}$$

假设在一非定常温度场中,材料首先在 T₁ 温度下由 A 点松弛到 B 点,所经历的时间为 dt_{AB},接着在 T₀ 温度下由 B' 点松弛到 C' 点,所经历的时间为 dt_{B'C'},最后在 T₂ 温度下由 C" 点松 弛到 D" 点,所经历的时间为 dt_{C'D'}.由于实际物理过程中不存在奇异点,因此 B 与 B' 点,C' 与 C" 点所对应的松弛模量值相等.当采用主曲线松弛模量描述该松弛过程时,即为材料由 A 点直接 松弛到 D 点,松弛折算时间为

$$\xi = \frac{\mathrm{d}t_{AB}}{\alpha_{T_1}} + \frac{\mathrm{d}t_{B'C'}}{\alpha_{T_0}} + \frac{\mathrm{d}t_{C'D'}}{\alpha_{T_2}} + \psi(T_1) \,. \tag{4}$$

由式(4)可以看出,只有初始时刻的温度才会对"零时间"产生作用,而之后过程中的温度 并不会对其造成影响.当温度细化到无限小时,折算时间描述为

$$\xi = \int_0^t \frac{\mathrm{d}\tau}{\alpha_T} + \psi(T_1) \,, \tag{5}$$

式中 $\psi(T_1)$ 为材料松弛过程初始时刻的温度所对应的零时间。

1.2 时温等效模型改进研究

根据大量的试验结果发现,时温等效因子 α_r 是温度的函数, Williams, Landel 和 Ferry 根据 自由体积理论^[16], 建立了描述 α_r -T 关系的 WLF 模型.依据自由体积理论, 材料粘度 η 与自由 体积分数 f 之间满足 Doolittle 方程:

$$\ln \eta = \ln a + b \left(\frac{1}{f} - 1 \right), \tag{6}$$

式中a,b为材料常数.

本文中假设材料的自由体积分数与温度的变化呈以下形式的非线性关系:

$$f = f_0 - \beta + \beta \exp(\phi_T (T - T_0)), \qquad (7)$$

式中 ϕ_r 为自由体积分数的热膨胀系数, f_0 为参考温度 T_0 下材料的自由体积分数, β 为材料参数,记温度偏移因子 $\alpha_r = \eta/\eta_0$,其中 η_0 为参考温度 T_0 下材料的粘度,则根据时温等效因子和 Doolittle 方程即可得到

$$\lg \alpha_T = \lg \eta - \lg \eta_0 = B(f^{-1} - f_0^{-1})/2.303 = \frac{C_1 [1 - \exp(C_3(T - T_0))]}{C_2 + \exp(C_3(T - T_0))},$$
(8)

其中 $C_1 = b/(2.303f_0)$, $C_2 = f_0/\beta - 1$, $C_3 = \phi_T$, 对上式指数项进行 Taylor(泰勒)级数1阶展开:

$$\lg \alpha_T \approx \frac{-C_1 C_3 (T - T_0)}{C_2 + 1 + C_2 (T - T_0)} = \frac{-C_1 (T - T_0)}{(C_2 + 1)/C_2 + T - T_0}.$$
(9)

令 (C₂ + 1)/C₃ = C₄, 即为目前常用的 WLF 模型.

1.3 子程序 UTRS 开发研究

利用 ABAQUS 有限元软件研究推进剂材料性能的温度相关性问题时,由于模型库中仅提供了 WLF 模型和 Arrhenius 公式而不能准确描述材料的温度相关性,势必会影响到数值计算的精确度.因此为将本文研究得到的改进模型应用到数值计算中,精确描述复合推进剂材料力学性能的温度相关性,可通过 UTRS 用户子程序实现该功能.

UTRS 子程序编制的主要内容是获得某增量步开始前的时温等效因子 α_{r_1} 和增量步结束 后的时温等效因子 α_{r_2} , ABAQUS/Stardard 认为在该增量步时间内时温等效因子的对数是线性 变化的,并自动取两者的平均值,即

$$\lg \alpha_{T} = \left[\lg(\alpha_{T_{1}}) + \lg(\alpha_{T_{2}}) \right] / 2.$$
(10)

对于改进模型增量步前后的时温等效因子可分别表示为

$$\lg(\alpha_{T_1}) = \frac{C_1 [1 - \exp(C_3(T_1 - T_0))]}{C_2 + \exp(C_3(T_1 - T_0))},$$
(11)

$$lg(\alpha_{T_2}) = \frac{C_1 [1 - \exp(C_3(T_2 - T_0))]}{C_2 + \exp(C_3(T_2 - T_0))},$$
(12)

式中, T₁为增量步前的温度, T₂为增量步后的温度.

2 试验及结果分析

本文研究对象为 HTPB 复合推进剂,为获得该材料的时温等效因子,分别在 233 K,243 K, 258 K,273 K,288 K,303 K,318 K 和 323 K 条件下进行材料的松弛实验,实验由 QJ-2T 型电子 万能实验机和保温箱共同完成,试件为板条形哑铃试件,具体尺寸如图 2 所示.每组温度下实 验重复 5 次,结果取平均值.为验证本文中改进模型及二次开发过程的合理性和准确性,分别 在 323 K,288 K,233 K 条件下进行了单轴等速率拉伸实验,同样每组温度下重复 5 次,结果取 平均值.



Fig. 2 Schematic of the specimen sizes(unit: mm)

2.1 获取松弛模量

对松弛实验数据进行处理可得到各温度下不同时刻的松弛模量,并将其与时间的关系利用对数坐标表示,如图 3(a)所示.从图 3(a)可以看出,不同温度下的松弛模量具有相似的变化规律,基本服从时-温等效原理.本文选取参考温度 $T_0 = 288$ K,根据航空航天工业标准 QJ2487-93 中的方法得到时温等效因子 lg α_T .

根据不同温度条件下的时温等效因子,分别将不同温度水平下的松弛曲线平移至与参考 温度下的曲线重合,从而得到松弛模量主曲线,并拟合为8阶的 Prony 级数形式,拟合结果如 图 3(b)所示.8阶 Prony 级数松弛模量主曲线拟合结果为

$$E(t) = 0.454\ 75\ +\ 17.266\ 36\exp\left(-\frac{t}{0.001}\right) +\ 8.857\ 76\exp\left(-\frac{t}{0.01}\right) +$$





2.2 获取时温等效模型参数

不同温度下的松弛模量曲线平移后,分别记录下移位值 α_r 和不同温度水平下初始模量值 所对应的时间值"零时间 $\psi(T_i)$ ",并拟合为温度的函数,如图4所示.

分别利用 WLF 模型和改进模型对移位因子进行最小二乘法拟合,结果如图 5 所示.其中 WLF 模型拟合结果的相关系数为 0.989 3,残差的平方和是 0.086 4,而改进模型拟合结果的相 关系数为 0.995 5,残差的平方和是 0.026 1,结果显示改进模型能够更好地描述该推进剂材料 的时-温等效性,因此在下文的数值计算部分采用改进时-温等效模型.两种模型的具体拟合结 果为:WLF 模型: $C_1 = 5.728$, $C_2 = 206.378$;改进模型: $C_1 = 3.273$, $C_2 = -0.688$, $C_3 = -0.002$ 4.



2.3 验证与分析

图 6 为不同温度水平下,通过实验获得的松弛模量,分别与通过松弛模量主曲线在是否考虑"零时间"所得结果的对比.可以看出,当不考虑"零时间"时,所有温度下的初始模量均相

等,即为模量主曲线的初始模量,显然与实际情况相差较大,并且随着温度的提高,初始模量值 的相差越明显.主要是因为在获取模量主曲线的过程中,其初始模量值取决于松弛实验中温度 最低的实验值.随着时间的逐渐增大,是否考虑"零时间"对结果影响逐渐减小.当考虑了"零时 间"后,通过模量主曲线计算所得的松弛模量初始阶段与实际值的误差减小,说明考虑"零时 间"能够明显提高不同温度水平下初始阶段的松弛模量精度.





同时由图 6 可以发现,考虑"零时间" 仅对 0~1 s 内的松弛模量精度有明显提高,但对于 研究火箭发动机在一定载荷作用下的结构完整性问题而言,松弛模量曲线在如此长时间内的 大误差将对计算结果产生较大的误差.比如研究火箭发动机的高过载问题时,发射时间仅在 0 到几十毫秒之间,因此是否采用"零时间"将会对结果产生较大的影响.

本文为进一步验证所建改进模型的准确性及二次开发过程的合理性,对比研究了3种方法得到的复合推进剂等速拉伸力学特性,选择两组温度水平,为323 K,233 K.第1种方法是 通过实验获得的实验数据,称之为实验值;第2种方法是基于线性粘弹性理论获得的解析值,称之为解析解;第3种方法是通过 ABAQUS 及 UTRS 子程序对图2所示试件结构的数值计算 结果,称之为数值解.对比结果如图7所示.

由图 7 可以看出,当应变 ε 小于 5% 时,解析解、数值解与试验曲线比较吻合,而当应变 ε 大于 5% 时,出现明显的差异,这是由于复合推进剂材料在大变形条件下表现出明显的非线性

特征,而本文在计算过程中采用的是线粘弹性本构方程,因此计算结果仅在线性阶段重合.通过比较不同温度环境下的实验曲线可看出,推进剂的力学性能与温度有较强的相关性,随温度的升高材料的弹性模量有明显的下降.解析解可作为采用线粘弹性理论获得的标准解,通过比较不同温度下解析解与数值解之间的差异发现两组曲线重合度较高,说明本文中根据所建时温等效模型开发的UTRS子程序是准确可靠的.同时发现数值解、解析解与实验曲线的重合度随温度有所不同,重合度随温度的增大而有所减小,这说明在高温环境下所获的时温等效因子准确度差一点,与图5所得的结果基本一致,因此准确获取时温等效因子是准确研究材料力学性能的前提基础.



图7 等速率拉伸条件下计算结果与实验结果对比

Fig. 7 Comparison of results between the constant-rate tensile tests and the analytical/numerical solutions

3 结 论

本文基于自由体积理论对目前广泛应用的 WLF 模型进行了改进研究,并引入"零时间" 因子提高了粘弹性材料变温松弛模量的获取精度.在此基础上通过 UTRS 子程序实现了时温 等效模型的数值应用,并通过等速拉伸实验验证了模型及数值计算方法的可行性及准确性.得 到以下结论:

1) WLF 模型是本文推导的改进模型的一种特殊型式,对于复合推进剂而言,改进 WLF 模型具有更好的适用性和更高的精度;

 2)复合推进剂力学性能具有较强的温度相关性,随温度升高弹性模量明显降低,当应变 小于 5%时,该材料服从线粘弹性理论;

3) 通过定义折算时间为温度移位因子 α_{T} 和零时间 $t_{0} = t_{0}(T)$ 的函数,大大提高了变温松 弛模量的获取精度.

参考文献(References):

- [1] 刘长春,吕和祥,关萍. 混凝土材料的粘塑性损伤本构模型[J]. 应用数学和力学,2007,28(9):
 1021-1027.(LIU Chang-chun, LÜ He-xiang, GUAN Ping. Coupled viscoplasticity damage constitutive model for concrete materials[J]. *Applied Mathematics and Mechanics*, 2007, 28 (9): 1021-1027.(in Chinese))
- [2] 李丹, 胡更开. 高体积百分比颗粒增强聚合物材料的有效粘弹性性质[J]. 应用数学和力学,
 2007, 28(3): 270-280. (LI Dan, HU Geng-kai. Effective viscoelastic behavior of particulate polymer composites at finite concentration[J]. Applied Mathematics and Mechanics, 2007,

28(3): 270-280.(in Chinese))

- [3] 许进升, 鞠玉涛, 郑健, 韩波. 复合固体推进剂松弛模量的获取方法[J]. 火炸药学报, 2011, 34 (5): 58-62.(XU Jin-sheng, JU Yu-tao, ZHENG Jian, HAN Bo. Acquisition of the relaxation modulus of composite solid propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2011, 34(5): 58-62.(in Chinese))
- [4] XU Jin-sheng, CHEN Xiong, WANG Hong-li, ZHENG Jian, ZHOU Chang-sheng. Thermo-damage-viscoelastic constitutive model of HTPB composite propellant [J]. *International Journal* of Solids and Structures, 2014, **51**(18): 3209-3217.
- [5] Park S W, Schapery R A. A viscoelastic constitutive model for particulate composites with growing damage[J]. *International Journal of Solids and Structures*, 1997, **34**(8): 931-947.
- [6] 蔡艳红,陈浩然,唐立强,闫澄,江莞.剪切载荷作用下含损伤胶接材料界面动应力强度因子的研究[J].应用数学和力学,2008,29(11):1376-1386.(CAI Yan-hong, CHEN Hao-ran, TANG Li-qiang, YAN Cheng, JIANG Wan. Dynamic stress intensity factor analysis of adhesively bonded material interface with damage under shear loading[J]. *Applied Mathematics and Mechanics*, 2008, 29(11): 1376-1386.(in Chinese))
- [7] CHYUAN Shiang-woei. Nonlinear thermoviscoelastic analysis of solid propellant grains subjected to temperature loading[J]. *Finite Elements in Analysis and Design*, 2002, 38(7): 613-630.
- [8] 郑健龙, 钱国平, 应荣华. 沥青混合料热粘弹性本构关系试验测定及其力学应用[J]. 工程力学, 2008, 25(1): 34-41.(ZHENG Jian-long, QIAN Guo-ping, YING Rong-hua. Testing thermalviscoelastic constitutive relation of asphalt mixtures and its mechanical applications[J]. *Engineering Mechanics*, 2008, 25(1): 34-41.(in Chinese))
- [9] 钱国平,郑健龙,周志刚,田小革.沥青混合料增量型热粘弹性本构关系研究[J].应用力学学报,2006,23(3):338-343.(QIAN Guo-ping, ZHENG Jian-long, ZHOU Zhi-gang, TIAN Xiao-ge. Incremental thermalviscoelastic constitutive relation of asphalt mixtures [J]. Chinese Journal of Applied Mechanicals, 2006, 23(3): 338-343.(in Chinese))
- [10] Nevière R. An extension of the time-temperature superposition principle to non-linear viscoelastic solids[J]. *International Journal of Solids and Structures*, 2006, **43**(17): 5295-5306.
- [11] Dagdug L, García-Colín L S. Generalization of the Williams-Landel-Ferry equation [J]. Physica A : Statistical Mechanics and Its Applications, 1998, 250(1/2): 133-141.
- [12] Salmén L. Viscoelastic properties of in situ lignin under water-saturated conditions [J]. Journal of Materials Science, 1984, 19(9): 3090-3096.
- [13] Peydró M A, Parres F, Crespo J E, Juárez D. Study of rheological behavior during the recovery process of high impact polystyrene using cross-WLF model[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, **120**(4): 2400-2410.
- [14] CHANG Feng-cheng, Lam F, Kadla J F. Application of time-temperature-stress superposition on creep of wood-plastic composites[J]. *Mechanics of Time-Dependent Materials*, 2013, 17 (3): 427-437.
- [15] XU Jin-sheng, JU Yu-tao, HAN Bo, ZHOU Chang-sheng, ZHENG Jian. Research on relaxation modulus of viscoelastic materials under unsteady temperature states based on TTSP[J]. Mechanics of Time-Dependent Materials, 2013, 17(4): 543-556.
- [16] Williams M L, Landel R F, Ferry J D. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids[J]. *Journal of the American Chemi*cal Society, 1955, 77(14): 3701-3707.

Finite Element Application of the Time-Temperature Superposition Principle (TTSP) to Polymer

XU Jin-sheng¹, YANG Xiao-hong¹, ZHAO Lei², WANG Hong-li¹, HAN Long¹

(1. School of Mechanical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, P.R.China;

> 2. Anhui Dongfeng Electrical and Mechanical Technology Co., Ltd., Hefei 230000, P.R.China)

Abstract: To better describe the temperature-dependent mechanical properties of polymer materials, an improved WLF model was proposed, with a 'zero time' factor introduced to promote the precision of the relaxation modulus acquisition at different temperature levels for linearly viscoelastic materials. Thereafter, the improved WLF model was applied in the finite element calculation via user material subroutine UTRS in ABAQUS. The model parameters were obtained out of a series of relaxation tests at different temperature levels, and the feasibility and validity of the improved WLF model and the numerical method were verified through the constant-rate tensile tests of composite propellant specimens. The results show that, compared with the traditional findings, the relaxation moduli acquired in view of the 'zero time' factor at different temperature levels are more accurate, and the improved WLF model is more applicable and precise for the temperature-dependent description of composite propellants.

Key words: time-temperature superposition principle; linearly viscoelastic; relaxation modulus; polymer; 'zero time' factor; finite element