

文章编号: 1001-4888(2011)03-0261-06

尼龙 6/蒙脱土复合材料蠕变行为研究^{*}

何伟¹, 张为民¹, 罗希延^{1,2}, 李亚¹

(1. 湘潭大学 土木工程与力学学院, 湖南湘潭 411105; 2. 中国航空工业集团黎阳航空发动机公司, 贵州安顺 561102)

摘要: 针对经典黏弹性模型不能很好分析黏弹性材料的蠕变行为问题, 运用分数阶导数的类标准线性体模型与 Prony 级数模型研究了黏弹性材料尼龙 6/蒙脱土复合材料的蠕变行为。采用原位聚合法制备了尼龙 6/蒙脱土复合材料, 在室温环境下对其进行蠕变实验。然后运用分数阶导数的类标准线性体模型和 Prony 级数模型对复合材料的蠕变实验数据进行分析, 讨论了分数阶导数类标准线性体模型参数确定问题以及各参数对蠕变曲线的影响。结果表明: 相同应力水平下, 复合材料的蠕变柔量随着蒙脱土含量的增加而降低。分数阶导数的类标准线性体模型与 Prony 级数模型均能描述该复合材料的蠕变行为, Prony 级数模型更能准确的描述该复合材料的蠕变行为, 同时还能方便有限元软件的计算。

关键词: 尼龙 6(聚酰胺); 蒙脱土; 分数阶导数; Prony 级数; 蠕变

中图分类号: O345

文献标识码: A

0 引言

尼龙 6/蒙脱土复合材料是一种黏弹性材料, 日本丰田中心研究人员首次用原位插层聚合法制备出尼龙 6/蒙脱土复合材料(A. Usuki et al)^[1], 其优良的性能^[2]随后受到科研工作者的广泛关注^[3-5]。

G. B. Leibnitz 和 L'Hospital 在数学理论上第一次提出了分数阶导数的概念。近几十年来, 有科研工作者发现分数阶导数模型能较好描述一些特殊的力学行为(R. L. Bagely^[6], R. C. Koller^[7], V. O. Shestopa^[8], A. Tofighi^[9]), 促进了分数阶导数的发展和应用。Prony 在 1795 年提出一种指数项模型, 用于拟合被测样本的实验数据。黏弹性材料的时间域方程能够表达为 Prony 级数形式(S. W. Park & R. A. Schapery^[10], M. Van Looche et al^[11])。

对于尼龙 6/蒙脱土复合材料, 经典黏弹性模型在描述黏弹性行为时在蠕变初期不能很好分析蠕变数据。本文采用分数阶导数模型和基于 Prony 级数算法的模型对尼龙 6/蒙脱土复合材料蠕变数据进行分析, 并讨论了模型参数确定问题。两种模型均能够较好描述该材料的蠕变行为, 相比于分数阶导数模型, Prony 级数模型在蠕变初期更能精确的分析蠕变数据, 同时能方便用于有限元软件的计算。

1 分数阶导数与 Prony 级数逼近算法

1.1 分数阶导数

分数阶导数有 Grunwald 极限形式、Riemann-liouville 微积分—积分形式、Cauchy 的复域闭积分形式。本文采用 Riemann-liouville 微积分—积分形式的分数阶导数。

^{*} 收稿日期: 2010-08-31; 修回日期: 2010-11-27

基金项目: 国家自然科学基金(10672138)资助

通讯作者: 张为民(1968—), 男, 博士, 教授。主要研究领域: 复合材料的等效黏弹性及其本构关系。E-mail: zhangwm933@yahoo.com.cn

引入 Remann-liouville 分数阶导数^[12]:

$$D^\gamma[f(t)] = \frac{1}{\Gamma(1-\gamma)} \frac{d}{dt} \int_0^t \frac{f(t-\tau)}{\tau^\gamma} d\tau \quad (1)$$

D^γ 是 Remann-liouville 分数导数算子, $0 \leq \gamma < 1$; $f(t)$ 为原函数; Γ 为 Gamma 函数, $\Gamma(z) = \int_0^\infty t^{z-1} e^{-t} dt$, $\text{Re}(z) > 0$ 。

1.2 Prony 级数逼近算法

Prony 级数逼近算法是为了获得指数型非线性逼近的算法, 见式(2), 其中 $\{A_j\}$ 和 $\{s_j\}$ 为待求的 $2n$ 个参数。

$$f_a(t) = \sum_{j=1}^n A_j \cdot e^{s_j t} \quad (2)$$

令 $f_a(iT) = f_i$ ($i=0, 1, \dots, 2n-1$) 其中 T 为步长; $\{f_i\}$ 为给定的型值。

引入新的变量:

$$z_j = e^{s_j T} \quad (j = 1, \dots, n) \quad (3)$$

定义变量 α_i :

$$\sum_{i=0}^n \alpha_i z^i = (z - z_1) \cdots (z - z_n) \quad (\alpha_n) \quad (4)$$

可得:

$$f_i = \sum_{j=1}^n A_j z_j^i \quad (i = 0, 1, \dots, 2n-1) \quad (5)$$

由式(4)和式(5)可得方程组: $\sum_{i=0}^n f_{k+i} \alpha_i = \sum_{i=0}^n [\sum_{j=1}^n A_j z_j^{k+i}] \alpha_i = \sum_{j=1}^n A_j z_j^k [\sum_{i=0}^n \alpha_i z_j^i] = 0$, 因为 $\alpha_n = 1$, 方程组可化简为:

$$\sum_{i=0}^n f_{k+i} \alpha_i = -f_{k+n} \quad (k = 0, 1, \dots, n-1) \quad (6)$$

解出 α_i ($\alpha_n = 1$ 为已知), 再依据式(4), 求解高次代数方程式(7), 得到 n 个根 $z_1, z_2, \dots, z_n$ 最后按式(8)算出式(3)中的指数 s_j , 最后由式(5)中前 n 个方程组成的方程组解出式(2)中的各个系数 A_j 。

$$z^n + \alpha_{n-1} z^{n-1} + \cdots + \alpha_1 z + \alpha_0 = 0 \quad (7)$$

$$s_j = \frac{\ln z_j}{T} \quad (j = 1, 2, \dots, n) \quad (8)$$

2 实验与分析

2.1 蠕变实验

原位聚合法制备蒙脱土质量分数分别为 1%、3% 的尼龙 6/蒙脱土复合材料与纯尼龙 6, 实验标准采用 GB 11546-89(ISO 899-1981)标准。图 1 为应力 40MPa 下的蠕变柔量曲线。

2.2 分数阶导数的类标准线性体模型

Abel 核定义: $I_\gamma(t) = \frac{1}{\Gamma(1-\gamma)t^\gamma}$, 函数 $f(t)$ 的分数阶导数就是 Abel 核 $I_\gamma(t)$ 与函数 $f(t)$ 的广义 Stieltjes 卷积。Abel 黏壶的单轴本构关系、松弛模量和蠕变柔量^[12]为:

$$\left. \begin{aligned} \sigma &= \eta D^\gamma \epsilon(t) = \eta I_\gamma(t) \cdot d\epsilon(t) \\ E(t) &= \eta I_\gamma(t) = \eta / [\Gamma(1-\gamma)t^\gamma] \\ D(t) &= t^\gamma / [\eta \Gamma(\gamma+1)] \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

图 2 为分数阶导数类标准线性体模型^[12], 其本构方程为^[13]:

$$\sigma(t) + \beta_1^{-1} D^\gamma[\sigma(t)] = E_\infty \epsilon(t) + E_0 \beta_1^{-1} D^\gamma[\epsilon(t)] \quad (10)$$

其中 $0 \leq \gamma < 1$, β_1 为材料常数; E_0 为材料的瞬态松弛模量; E_∞ 为材料的长期松弛模量。用 $\epsilon(t)$ 等于 Heaviside 单位阶跃函数 $H(t)$ 代入本构方程式(10)中, 进行拉普拉斯变换, 移项, 最后反演得到松弛模量为:

$$E(t) = E_0 \left[1 - \left(1 - \frac{E_\infty}{E_0} \right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \beta_1^{n+1} t^{(n+1)\gamma}}{\Gamma[(n+1)\gamma + 1]} \right] \quad (11)$$

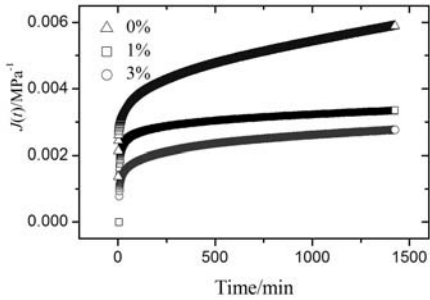


图 1 蠕变柔量曲线图

Fig. 1 Creep compliance-time curves

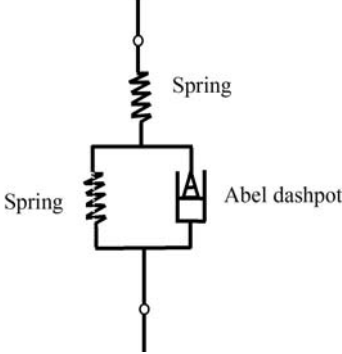


图 2 类标准线性体模型

Fig. 2 Standard-linear-like body model

将式(10)两端乘 $1/E_\infty = D_\infty$,并取 $\beta^1 = \beta^{-1}(E_0/E_\infty)$ 可得到与式(10)对称的方程:

$$\epsilon(t) + \beta^{-1} D^\gamma [\epsilon(t)] = D_\infty \sigma(t) + D_0 \beta^{-1} D^\gamma [\sigma(t)] \quad (12)$$

再把 $\sigma(t)$ 等于 Heaviside 单位阶跃函数 $H(t)$ 代入式(12)得到的 $\epsilon(t)$ 即为蠕变柔量 $D(t)$:

$$D(t) = D_0 \left[1 + \left(\frac{D_\infty}{D_0} - 1 \right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \beta^{n+1} t^{(n+1)\gamma}}{\Gamma[(n+1)\gamma + 1]} \right] \quad (13)$$

其中 $0 \leq \gamma < 1$, β 为材料常数; D_0 为材料的瞬态蠕变柔量; D_∞ 为材料的长期蠕变柔量。其中 D_0 和 D_∞ 的值并未直接采用实验的初始值和最终值。

通过蠕变实验数据可以发现,初始阶段在短时间内应力未能达到稳定,最终本实验只做到 1425 分钟,而并非长期蠕变,所以我们同时把瞬态蠕变柔量 D_0 和长期蠕变柔量 D_∞ 都进行了少部分增加。在分析中发现, D_0 、 D_∞ 与 α 对曲线上下移动较敏感,而 β 则决定了曲线沿转角处的转动,转角处的角度则由 α 、 β 和求和项的系数共同确定。表 1 为各参数取值。图 3 为回归分析曲线与实验点,采用分数阶导数模型能够描述尼龙 6/蒙脱土复合材料的蠕变行为。

表 1 分数导数各参数取值

Tab. 1 The parameters' values of the fractional derivative model

蒙脱土含量	γ	β	D_0	D_∞
0%	0.650	0.010	0.002 8	0.007 39
1%	0.674	0.011	0.002 4	0.006 52
3%	0.701	0.015	0.001 2	0.002 97

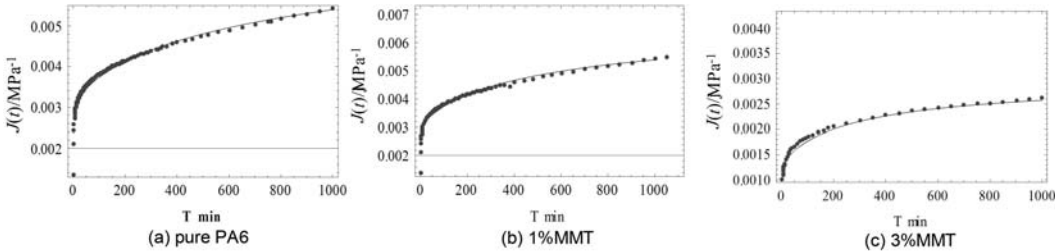


图 3 分数导数计算的蠕变柔量曲线与试验数据

Fig. 3 Creep compliance cures (fractional derivative) and experimental data

2.3 Prony 级数模型

方程 $\sum_{i=0}^n f_{k+i} \alpha_i = -f_{k+n}$ ($k=0,1,\dots,n-1$) 的求解可简化为求矩阵:

$$\begin{bmatrix} f_0 & f_1 & f_2 & \cdots & f_n \\ f_1 & f_2 & f_3 & \cdots & f_{n-1} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ f_{n-1} & f_n & f_{n+1} & \cdots & f_{2n-2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha_0 \\ \alpha_1 \\ \cdots \\ \alpha_{n-1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -f_n \\ -f_{n+1} \\ \cdots \\ -f_{2n-1} \end{bmatrix}$$

的解,合理取舍其计算结果,再利用最小二乘法计算出各个参数,得到式(14),其中 $J(t)$ 为蠕变柔量, J_0 为瞬态蠕变柔量, t_1 、 t_2 、 t_3 为延迟时间。

$$J(t) = J_0 + A_1 e^{\frac{x}{t_1}} + A_2 e^{-\frac{x}{t_2}} + A_3 e^{-\frac{x}{t_3}} \quad (14)$$

表 2 为各参数取值,图 4 为回归分析蠕变柔量曲线与实验数据点。相比于分数阶导数模型,Prony 级数模型较精确的分析了尼龙 6/蒙脱土复合材料的蠕变实验数据。

表 2 Prony 级数模型各参数取值

Tab. 2 The parameters' values of the Prony series model

蒙脱土含量	参数	取值	波动范围	误差
0%	J_0	0.007 07	$\pm 0.000 02$	0.28%
	t_1	142 1.454 32	$\pm 16.279 97$	1.1%
	t_2	58.017 83	$\pm 0.710 13$	1.2%
	t_3	1.650 84	$\pm 0.020 72$	1.3%
	A_1	-0.003 31	$\pm 0.000 02$	0.6%
	A_2	-0.000 85	$\pm 0.000 004 767$	0.6%
	A_3	-0.002 53	$\pm 0.000 02$	0.8%
1%	J_0	0.003 46	$\pm 0.000 003$	0.87%
	t_1	774.773 91	$\pm 7.245 56$	0.9%
	t_2	40.394 44	$\pm 0.470 21$	1.2%
	t_3	1.553 4	$\pm 0.017 48$	1.1%
	A_1	-0.000 8	$\pm 0.000 002$	0.25%
	A_2	-0.000 64	$\pm 0.000 004$	0.6%
	A_3	-0.0019 3	$\pm 0.000 01$	0.5%
3%	J_0	0.0031 1	$\pm 0.000 008$	0.25%
	t_1	121 7.681 69	± 18.35	1.5%
	t_2	119.612 82	± 1.41	1.2%
	t_3	9.491 71	± 0.12	1.3%
	A_1	-0.000 53	$\pm 0.000 003$	0.6%
	A_2	-0.001 13	$\pm 0.000 004$	0.4%
	A_3	-0.000 59	$\pm 0.000 004$	0.7%

由于尼龙 6/蒙脱土复合材料的黏弹性本构关系与时间相关,一般用遗传积分形式的方程才能确切反映材料的黏弹性本构关系,然而由于大部分有限元软件采用 Prony 级数形式的方程来定义黏弹性材料,因此若我们用 Prony 级数模型代替原积分方程,这样既能够较好分析蠕变行为,同时该计算结果还能够方便用于有限元软件的计算。

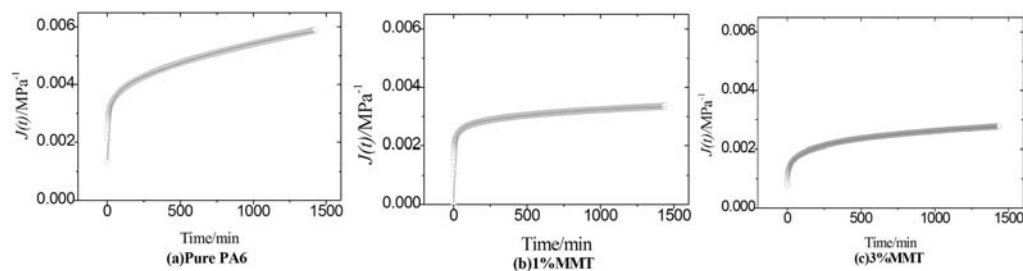


图4 Prony级数模型计算的蠕变柔量曲线与试验数据

Fig. 4 Creep compliance cures (Prony series model) and experimental data

3 结论

本文采用分数阶导数的类标准线性体模型与 Prony 级数模型对尼龙6/蒙脱土复合材料的蠕变行为进行了研究,得到以下结论:

(1) 相同应力水平下,尼龙6/蒙脱土复合材料的蠕变柔量随着蒙脱土含量的增加而降低。

(2) 分数阶导数类标准线性体模型中的参数 D_0 、 D_∞ 与 α 对曲线上下移动较敏感,而参数 β 则决定了曲线沿转角处的转动,转角处的角度则由 α 、 β 和求和项的系数共同确定。该模型中参数 β 的物理意义有待研究。

(3) 采用含有分数导数的类标准线性体模型和 Prony 级数模型均能够描述尼龙6/蒙脱土复合材料的蠕变行为。Prony 级数模型能更精确的分析该材料的蠕变实验数据,同时该计算结果还能够方便应用于有限元软件的计算。

参考文献:

- [1] Usuki A, Kojima Y, Kawasumi M, et al. Synthesis of nylon 6-clay hybrid[J]. Journal of Materials Research, 1993, 8(5):1179-84.
- [2] Usuki A, Koiwai A, Kojima Y, et al. Interaction of nylon 6-clay surface and mechanical properties of nylon 6-clay hybrid[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1995, 55(1):119-23.
- [3] 赵竹第,李强,漆宗能等. 尼龙6/蒙脱土纳米复合材料的制备、结构与力学性能的研究[J]. 高分子学报, 1997, 5:519-523 (ZHAO Zhudi, LI Qiang, OU Yuchun, et al. Synthesis, Structure and Mechanical Properties of Nylon6/Montmorillonite Nanocomposites[J]. Acta Polymerica Sinica, 1997, 5:519-523 (in Chinese))
- [4] Shelley J S, Mather P T, DeVries K L. Reinforcement and environmental degradation of nylon 6/clay nanocomposites[J]. Polymer, 2002, 42(13):5849-58.
- [5] Orietta Monticelli, Zenfira Musina, Alberto Frache, et al. Influence of compatibilizer degradation on formation and properties of PA6/organoclay nanocomposites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92(3):370-378.
- [6] Bagley R L, Torvik P J. A theoretical basis for the application of fractional calculus to viscoelasticity[J]. Journal of Rheology, 1983, 27(3):201-210.
- [7] Koller R C. Applications of Fractional calculus to the Theory of viscoelasticity, Transaction of the ASME[J]. Applied Mechanics, 1984, 51(2):229-237.
- [8] Shestopal V O, Goss P C J. The Estimation of Column Creep Buckling Durability from the Initial Stages of Creep [J]. Acta Mechanica, 1984, 52(3-4):269-275.
- [9] Tofighi A, Golestan A. A perturbative study of fractional relaxation phenomena[J]. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 2008, 387(8-9), 1807-1817.
- [10] Park S W, Schapery R A. Methods of interconversion between linear viscoelastic material functions. Part I—a numerical method based on prony series[J]. International Journal of Solids and Structures, 1999, 36(11) 1653-1675.
- [11] Van Loocke M, Lyons C G, Simms C K. Viscoelastic properties of passive skeletal muscle in compression: Stress-relaxation behavior and constitutive modeling. [J]. Journal of Biomechanics, 2008, 41(7) 1555-1566.

- [12] 张为民,张淳源,张平. 考虑老化的混凝土粘弹性分数导数模型[J]. 应用力学学报,2004,21(1):1—4(ZHANG Weimin, ZHANG Chunyuan, ZHANG Ping. Viscoelastic Fractional Derivative Model of Concrete with Aging[J]. Journal of Applied Mechanics, 2004, 21(1):1—4(in Chinese))
- [13] 张为民. 一种采用分数阶导数的新流变模型理论[J]. 湘潭大学自然科学学报, 2001, 23(1): 30—36 (ZHANG Wei-min. A New Rheological Model Theory with Fractional Order Derivatives[J]. Natural Science Journal of Xiangtan University, 2001, 23(1): 30—36(in Chinese))

On the Creep Behavior of PA6/MMT Composites

HE Wei¹, ZHANG Wei-min¹, LUO Xi-yan^{1,2}, LI Ya¹

(1. College of Civil Engineering and Mechanics, Xiangtan University, Xiangtan, Hunan 411105, China;

2. Liyang Aero-Engine Corporation, Aviation Industry Corporation of China, Anshun, Guizhou 561102, China)

Abstract: Fractional order derivative model and Prony series model were applied to study the creep behavior of viscoelastic material PA6/MMT due to the classical viscoelastic model can't satisfy the demands of analysis. PA6/MMT composite was prepared by in-situ polymerization method. Its creep experiments were performed at room temperature, then the experimental data of PA6/MMT composite creep behavior were analyzed by fractional order derivative model and the Prony series model. The determination of parameters in fractional order derivative standard-linear-like body model and Prony series model and the influence of parameters on creep curve were discussed. Result show that at the same stress level, the creep compliance is decreased with the increasing of the MMT content in composite; both above-mentioned models can describe the creep behavior of PA6/MMT composite and the Prony series model fit the creep experimental data more accurately. In addition, Prony series model can be used in finite element software conveniently.

Keywords: polyamide 6 (PA6); montmorillonite (MMT); fractional order derivative; Prony series; creep