



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108469388 A

(43)申请公布日 2018.08.31

(21)申请号 201810100837.1

(22)申请日 2018.02.01

(71)申请人 上海大学

地址 200444 上海市宝山区上大路99号

(72)发明人 胡宏玖 张柯烽 张晓龙 贺耀龙

(74)专利代理机构 上海上大专利事务所(普通合伙) 31205

代理人 顾勇华

(51)Int.Cl.

G01N 3/32(2006.01)

G01N 3/02(2006.01)

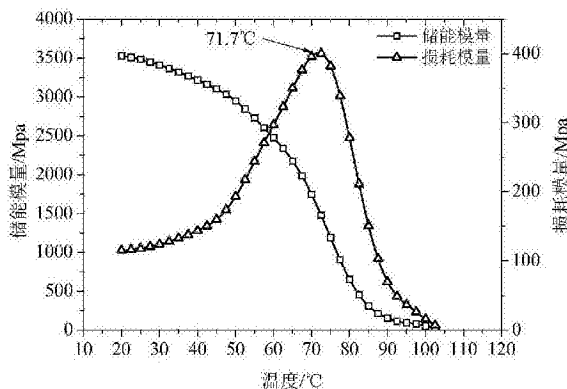
权利要求书1页 说明书3页 附图3页

(54)发明名称

湿热条件下高聚物动态储能模量的预测方法

(57)摘要

本发明涉及一种湿热条件下高聚物动态储能模量的预测方法。该方法基于玻璃化转变温度与相对湿度的线性相关,采用双曲正切函数描述高聚物的动态储能模量;通过温湿耦合因子和粘弹状态函数,获得高聚物动态储能模量随温度和相对湿度的演化方程,并由2种参考湿度下的温度扫描动态力学试验分别确定其中的材料参数,据此获得湿热条件下高聚物动态模量的预测方法。本发明能够准确预测温度和湿度对动态力学行为的影响,为聚合物及其复合材料的安全服役提供重要帮助。



1. 一种湿热环境下聚合物动态储能模量的预测方法,其特征在于分析步骤如下:

a. 将无定形或部分结晶态聚合物样品放入在配置湿度控制附件的动态力学分析仪中,在温度为 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 、相对湿度为 $0 \pm 1\%$ 的环境中干燥24小时;

b. 在0-90%范围内选取2个参考相对湿度 RH_1 和 RH_2 ,采用等湿时的温度扫描模式,对薄膜试件实施线性粘弹范围的动态力学测试,分别实时记录绘制材料储能模量 $E'(T)$ 和损耗模量 $E''(T)$ 随环境温度 T 由玻璃态至橡胶态全域范围变化时的 $E'(T)-T$ 和 $E''(T)-T$ 曲线;

c. 基于 $E''(T)-T$ 曲线的峰值确定相应湿度下的玻璃化转变温度 $T_g(RH)$;

d. 根据相对湿度 RH_1 和 RH_2 及其玻璃化转变温度 $T_g(RH_1)$ 和 $T_g(RH_2)$ 数据,并由下列式(1)确定玻璃化转变温度 $T_g(RH)$ 随相对湿度 RH 的线性变化:

$$T_g(RH) = \frac{T_g(RH_2) - T_g(RH_1)}{RH_2 - RH_1} \cdot RH + T_g(RH_1) - k \cdot RH_i \quad (i=1,2) \quad (1)$$

e. 采用下列式(2)所示的双曲正切函数描述高聚物动态储能模量 $E'(T, RH)$ 随温度 T 的变化规律,其中 E'_U 和 E'_R 分别为高聚物发生玻璃化转变前后的初始与最终储能模量, $\phi(T, RH)$ 和 $\lambda(RH)$ 则为温湿耦合函数和湿度塑化因子,

$$E'(T, RH) = \phi(T, RH) \left\{ \frac{E'_U + E'_R}{2} - \frac{E'_U - E'_R}{2} \cdot \tanh \left\{ \lambda(RH) \cdot [T - T_g(RH)] \right\} \right\} \quad (2)$$

f. $\phi(T, RH)$ 和 $\lambda(RH)$ 分别由下列式(3)和式(4)决定:其中材料参数 α 、 β 、 γ 和 η 由相对湿度 RH_1 和 RH_2 下的温度扫描 $E'(T)-T$ 试验曲线拟合确定,

$$\phi(T, RH) = \left[2 - \exp \left(\frac{T - T_0}{\alpha} \right) \right] \cdot \left[2 - \exp \left(\frac{RH - RH_0}{\beta} \right) \right] \quad (3)$$

$$\lambda(RH) = \gamma \cdot RH + \eta \quad (4)$$

g. 综合上述式(1)一式(4),即可得一般温度和湿度条件下高聚物的动态储能模量。

湿热条件下高聚物动态储能模量的预测方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种湿热环境中高聚物动态储能模量的预测方法,主要用于聚合物及其复合材料的优化设计与在役性能评价,属高分子材料力学领域。

背景技术

[0002] 高分子聚合物因独特的分子结构,使其具有无可比拟的性能优点而广泛运用于生命科学、航空航天、微电子封装和建筑等诸多领域。所涉及的无定形及部分结晶高聚物尺寸较小、表面积较大,故对服役环境因素的变化极为敏感。其中温度和湿度的增加不仅提供了更多的自由体积,而且削弱甚至破坏了聚合物分子的氢键联接,材料的关键性能指标—模量由此显著下降,从而导致其部分或全部丧失使用价值。因此,准确评估与预测湿热条件下的动态储能模量是避免该类功能材料失稳、失效的关键。由于时温等效原理和热粘弹理论的发展,温度对聚合物及其复合材料的力学性能影响机理已经较为成熟,建立了从玻璃态至橡胶态全域内的模量随温度演化方程,如聚合物链破坏模型、由人口逻辑模型扩展的单参量刚度法、基于韦泊分布和阿累尼乌斯函数的半解析式等。近年来,湿热环境对粘弹材料力学行为的影响研究虽也获得了重要进展,获得了针对各向同性材料的含湿热耦合线性粘弹性本构关系,以及相应的热传导和耦合湿分扩散方程;基于均匀化理论研究了聚合物基复合材料的湿粘弹性特性,给出了等效湿应力松弛模量和等效湿膨胀系数。然而,上述方法均无法描述温度和湿度对高聚物动态储能模量的耦合影响。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于针对已有技术存在的不足,提供一种湿热条件下中高聚物动态储能模量的预测方法,适合于湿热条件下无定形或部分结晶态聚合物动态储能模量的准确预测。

[0004] 本发明的思路为:①据自由体积理论和试验确定玻璃化转变温度与相对湿度线性相关式;②采用双曲正切函数描述高聚物动态储能模量随温度的变化规律,并通过2种参考湿度下的温度扫描动态力学试验分别确定式中的材料参数;④基于温湿耦合因子和粘弹状态函数,分别给出高聚物动态储能模量随温度和湿度的演化方程,由此获得湿热条件下高聚物动态模量的预测方法。

[0005] 根据上述发明构思,本发明采用下述技术方案:

[0006] 一种湿热环境下无定形或部分结晶态聚合物动态储能模量的预测方法,其特征在于分析步骤如下:

[0007] a. 将无定形或部分结晶态聚合物样品放入在配置湿度控制附件的动态力学分析仪中,在温度为 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 、相对湿度为 $0 \pm 1\%$ 的环境中干燥24小时;

[0008] b. 在0-90%范围内选取2个参考相对湿度 RH_1 和 RH_2 ,采用等湿时的温度扫描模式,对薄膜试件实施线性粘弹范围的动态力学测试,分别实时记录绘制材料储能模量 $E'(T)$ 和损耗模量 $E''(T)$ 随环境温度 T 由玻璃态至橡胶态全域范围变化时的 $E'(T)-T$ 和 $E''(T)-T$ 曲线;

[0009] c. 基于 $E''(T)-T$ 曲线的峰值确定相应湿度下的玻璃化转变温度 $T_g(RH)$;

[0010] d. 根据相对湿度 RH_1 和 RH_2 及其玻璃化转变温度 $T_g(RH_1)$ 和 $T_g(RH_2)$ 数据,并由下列式(1)确定玻璃化转变温度 $T_g(RH)$ 随相对湿度 RH 的线性变化:

$$[0011] \quad T_g(RH) = \frac{T_g(RH_2) - T_g(RH_1)}{RH_2 - RH_1} \cdot RH + T_g(RH_1) - k \cdot RH_i \quad (i=1,2) \quad (1)$$

[0012] e. 采用下列式(2)所示的双曲正切函数描述高聚物动态储能模量 $E'(T, RH)$ 随温度 T 的变化规律:其中 E'_U 和 E'_R 分别为高聚物发生玻璃化转变前后的初始与最终储能模量, $\phi(T, RH)$ 和 $\lambda(RH)$ 则为温湿耦合函数和湿度塑化因子,

[0013]

$$E'(T, RH) = \phi(T, RH) \left\{ \frac{E'_U + E'_R}{2} - \frac{E'_U - E'_R}{2} \cdot \tanh \left\{ \lambda(RH) \cdot [T - T_g(RH)] \right\} \right\} \quad (2)$$

[0014] f. $\phi(T, RH)$ 和 $\lambda(RH)$ 分别由下列式(3)和式(4)决定:其中材料参数 α 、 β 、 γ 和 η 由相对湿度 RH_1 和 RH_2 下的温度扫描 $E'(T)-T$ 试验曲线拟合确定,

$$[0015] \quad \phi(T, RH) = \left[2 - \exp\left(\frac{T - T_0}{\alpha}\right) \right] \cdot \left[2 - \exp\left(\frac{RH - RH_0}{\beta}\right) \right] \quad (3)$$

$$[0016] \quad \lambda(RH) = \gamma \cdot RH + \eta \quad (4)$$

[0017] g. 综合上述式(1)~式(4),即可得一般温度和湿度条件下高聚物的动态储能模量。

[0018] 本发明与现有技术相比较,其突出实质性特点和显著优点为:只需通过2组恒湿条件下的温度扫描动态力学测试获得相关材料参数,即可得高聚物动态储能模量随湿热条件的演化规律。据此能够准确预测其它温度和相对湿度下的动态力学行为,为聚合物及其复合材料的安全服役提供重要帮助。

附图说明

[0019] 图1为0%RH时聚乙烯醇动态力学性能-温度曲线。

[0020] 图2为30%RH时聚乙烯醇动态力学性能-温度曲线。

[0021] 图3为20%RH时聚氯乙烯动态力学性能-温度曲线。

[0022] 图4为60%RH时聚氯乙烯动态力学性能-温度曲线。

[0023] 图5为不同温湿条件下聚乙烯醇动态储能模量预测值与试验数据的比较。

[0024] 图6为不同温湿条件下聚氯乙烯动态储能模量预测值与试验数据的比较。

具体实施方式

[0025] 本发明的优选实例结合附图详述如下:

[0026] 实施例一:

[0027] 本湿热条件下高聚物动态储能模量的预测方法分析步骤如下:

[0028] ①将10克PVA粉末缓慢加入90毫升25℃的蒸馏水中,逐渐加热至95℃,搅拌溶解3小时后冷却至常温,并由匀胶机制成几何尺寸(长x宽x厚)为20mm×5mm×0.03mm的PVA薄膜拉伸试样;②将试件放入温度为120℃的恒温、恒湿箱,退火30分钟以消除其预应力,再以5

℃/小时的速度慢速冷却至室温,并置于干燥皿中;③在TA Q800动态力学分析仪(DMA)上,对薄膜试样施加3.5MPa的动态拉伸载荷(频率为1Hz),并通过DMA的湿度附件进行相对湿度分别为0%和30%时的温度扫描,其中温度扫描速率为1℃/分钟。分别记录两种等湿条件下的材料储能模量和损耗模量随温度由10-100℃连续变化时的 $E'(T)-T$ 和 $E''(T)-T$ 试验曲线(如图1和图2);④基于 $E''(T)-T$ 曲线的峰值确定0%和30%相对湿度下的玻璃化转变温度 $T_g(RH_1)$ 和 $T_g(RH_2)$ 分别为:71.7℃和45.3℃,并由式(1)确定玻璃化转变相对温度与相对湿度线性相关的演化方程式。⑤采用式(1)一式(4)描述PVA动态储能模量 $E'(T, RH)$ 随温湿耦合的变化规律,其中所获材料参数 α 、 β 、 γ 和 η 分别为250.0、4.5、0.285和0.075。

[0029] 实施例二:

[0030] 本湿热条件下高聚物动态储能模量的预测方法分析步骤如下:

[0031] ①将厚度为0.20mm的无定形聚氯乙烯(PVC)膜分别制成几何尺寸(长x宽x厚)为:5mm×5mm×0.20mm的等温水分吸附试样和20mm×5mm×0.20mm的DMA拉伸试样;②将试件放入温度为110℃的恒温、恒湿箱,退火120分钟以消除其预应力,再以5℃/小时的速度慢速冷却至室温,并置于干燥皿中;③在TA Q800动态力学分析仪(DMA)上,对PVC薄膜试样施加2MPa的动态拉伸载荷(频率为1Hz),并通过DMA的湿度附件进行相对湿度为20%和60%时的温度扫描,其中温度扫描速率为1℃/分钟。分别记录两种等湿条件下的材料储能模量和损耗模量随温度由35-100℃连续变化时的 $E'(T)-T$ 和 $E''(T)-T$ 试验曲线(如图3和图4);④基于 $E''(T)-T$ 曲线的峰值确定20%和60%相对湿度下的玻璃化转变温度 $T_g(RH_1)$ 和 $T_g(RH_2)$ 分别为:79.7℃和72.2℃,并由式(1)确定玻璃化转变相对温度随相对湿度线性相关的演化方程式。⑤采用式(1)一式(4)描述PVC动态储能模量 $E'(T, RH)$ 随温湿耦合的演化,其中材料参数 α 、 β 、 γ 和 η 分别为328.3、6.0、0和0.179。

[0032] 将上式(1)一式(4)所预测的PVA与PVC动态储能模量与相应试验条件下的试验数据比较于图5和图6中,可以发现本发明方法具有较高的计算精度。

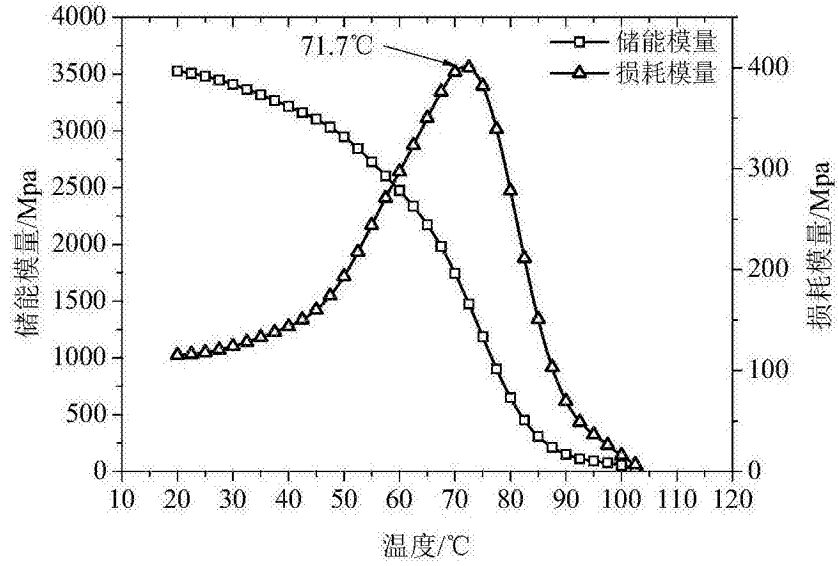


图1

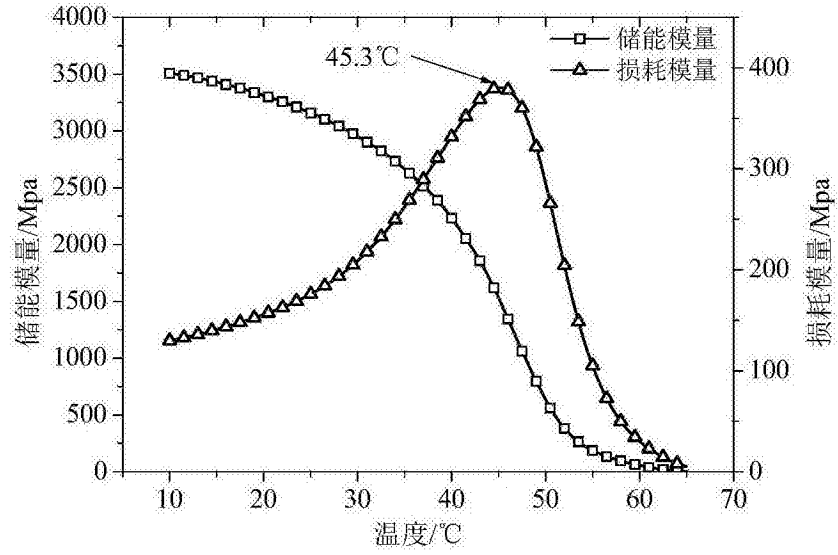


图2

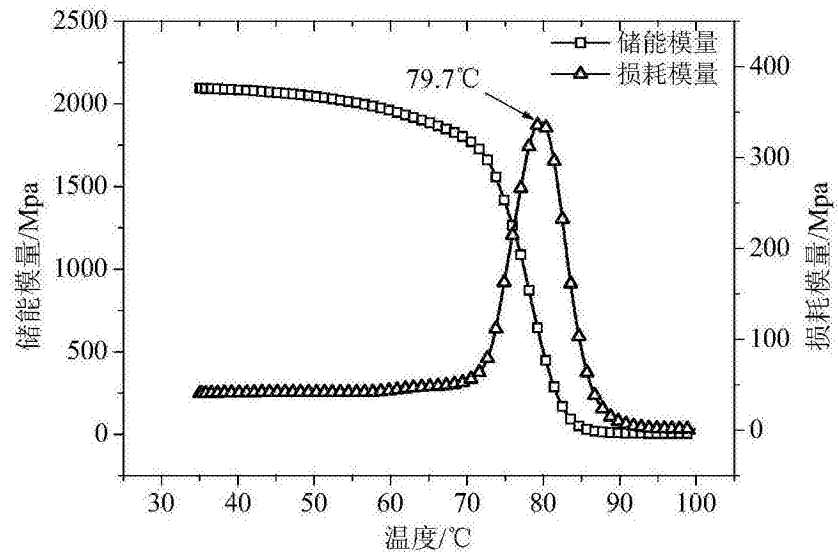


图3

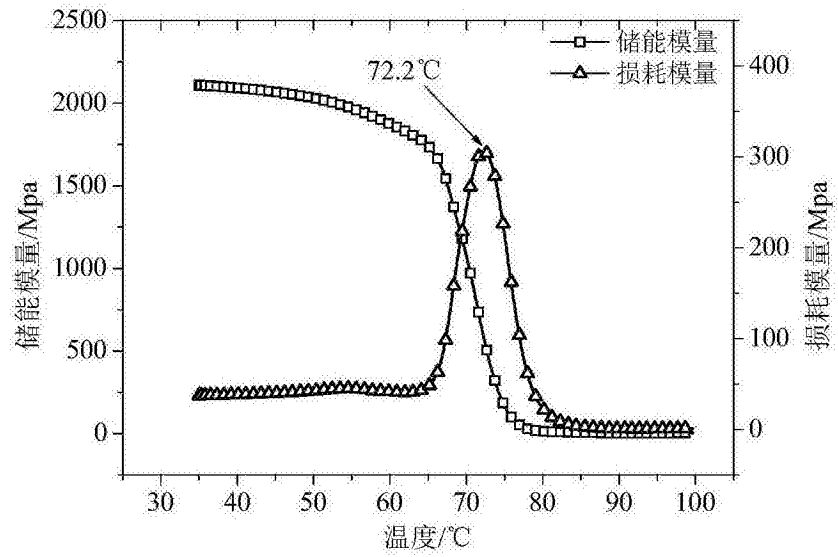


图4

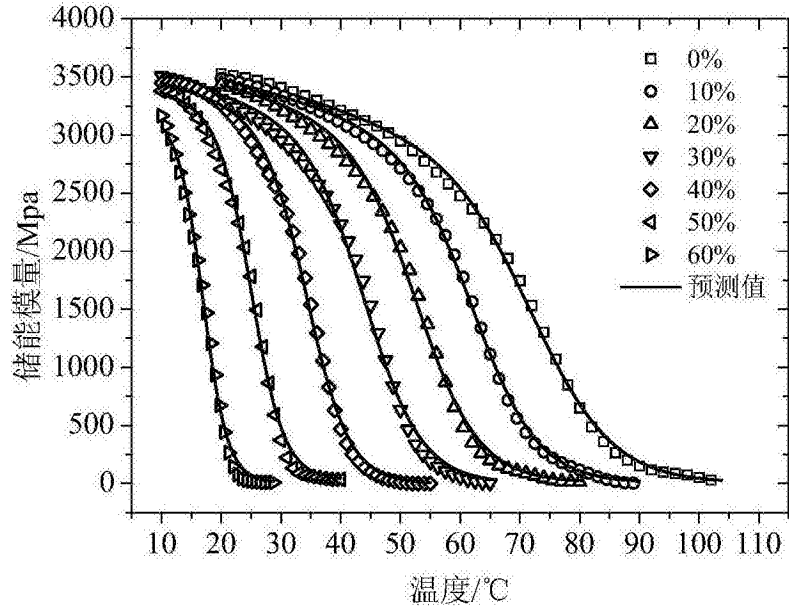


图5

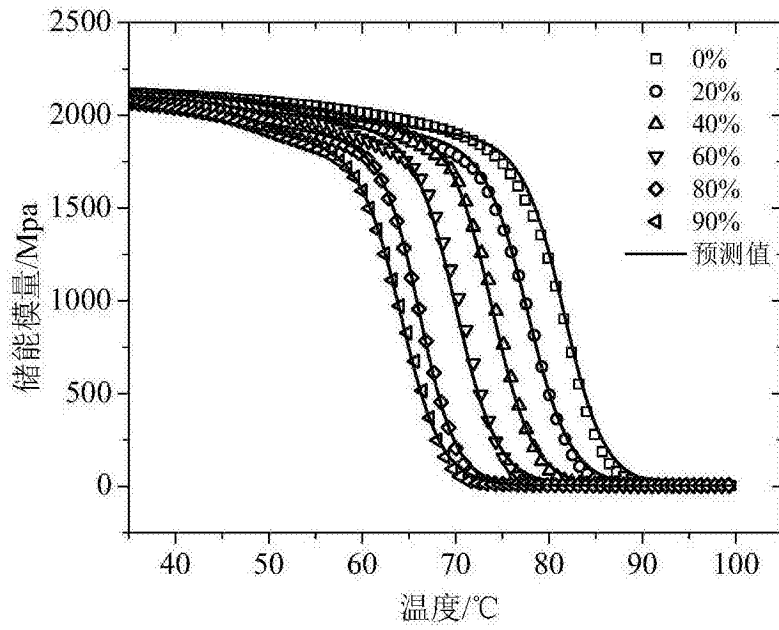


图6