湿度与时间因素对高分子材料力学性能影响的研究*

郑高飞[①②] 亢一澜[①**] 盛 京[③] 王怀文[①] 富东慧[①] 秦庆华[①]

(①天津大学机械学院力学系, ②天津工业大学机电学院, ③天津大学材料学院, 天津 300072)

摘要 以尼龙 6 材料作为研究对象, 从实验与理论两个方面分析湿度与时间因素对高分子材料的力学性能的影响, 对湿度-时间相关性进行了实验分析, 从实验的角度证明了它们之间存在某种等效关系, 即对材料力学性能而言, 延长作用时间与增加材料含湿率是等效的. 给出了该材料的湿度-时间等效关系, 如该材料在不同含湿率下的广义曲线, 该材料平移函数的近似方程与平移因子. 在实验分析工作的基础上, 借鉴温度-时间等效理论的分析方法, 从理论上对湿度-时间等效性进行了推导.

关键词 湿度-时间等效性 湿度 力学性质 平移函数

环境因素与时间因素作用下高分子材料力学性能的研究是当今材料科学与力学交叉的研究领域之一. 由于高分子材料成本低、易于加工、具有良好的绝热、绝缘等独特的优点, 近些年来在建筑、材料、微电子、微机械、电子封装等诸多领域得到了越来越广泛的应用. 这些领域所涉及到的高分子材料一般情况下尺寸较小、表面积较大, 因此易受环境因素的影响. 从材料性能方面讲, 一般的高分子材料对环境因素较为敏感, 在不同的环境因素和使用条件下其性能会发生一定的变化, 在长时间的作用下材料性质会发生老化. 因此环境因素与使用条件(包括温度、湿度、工作时间等)是影响高分子材料力学性能的重要因素, 研究高分子材料在各种环境条件下的力学性能的变化情况就显得尤为重要.

环境因素有很多种类, 温度和湿度是其中的两个主要因素. 有关温度对高分子材料力学性能影响方面的研究开展较早, 该方面的理论与机理已经较为成熟,

2004-03-22 收稿, 2004-07-05 收修改稿

* 国家自然科学重点基金(批准号: 10232030)和国际合作基金资助项目

** 联系人

特别是对于温度-时间等效性的研究为人们认识和使用高分子材料性能提供了有力的帮助. 有关湿度的研究开展较晚, 这一领域的研究近年来受到特别的关注, 其背景之一是在微电子和微机电领域中湿度因素很容易引起器件的可靠性问题, 如引起材料膨胀变形、引起开黏开裂、引起应力集中等. 背景之二是高分子材料在工程应用中的老化问题, 老化会使作为结构材料使用的高分子材料的性能大为降低.

目前, 湿度环境对高分子材料结构力学性能影响的研究大体可分为两类[1], 比较集中的是由湿度引起的材料膨胀所导致的材料变形、残余应力的研究. 这类问题的分析研究与温度问题极为相似[2]. 如Lee在文献[3]中研究了温度湿度所引起的黏弹性薄膜与刚性基底之间的应力奇异性. Xu在文献[4]中研究了在多层薄膜结构中, 湿度对TiN/SiO_2截面断裂能的影响. 文献[5]中将温度膨胀的研究方法引入到湿度膨胀中, 通过实验测量出材料的膨胀应变及湿度膨胀系数. 这一类工作也包括用本构的方法或数值模拟的方法研究湿度的渗透、扩散和湿度含量不均匀所导致的结构应力和界面应力[6]. 如Chang在文献[7]中用线性湿热弹性理论来分析双层管在湿热双重作用下的力学问题, Tsai在文献[8]中研究了湿热等环境因素对结构性能以及蒸汽压的影响, Aboudi在文献[9]中研究了温度、湿度扩散问题以及与力的耦合问题, 并给出了理论分析公式. 另一类是研究湿度含量与温度对材料物理特性的影响, 如对模量、强度、密度、寿命等的影响[10]. 亢一澜与瑞典国家材料研究所合作测量了微电子封装技术中各向异性导电胶薄膜在温度、环境湿度影响下的基本力学性能[11,12]. 在此基础上, Liu用数值模拟的方法进行了湿度环境下微电子结构的可靠性分析和讨论[13]. Gampp在文献[14]中将温湿度运用于加速老化测试中.

聚合物材料有着明显的时间效应, 对于温度与时间之间等效性的研究较多, 已经有比较成熟的实验和理论结果, 但对湿度与时间等效性的研究还属于起步阶段. 已经有的对时间等效性研究工作有: Biliaderis在文献[15]中提到时温等效原理, 研究了温度对材料玻璃态转化温度的影响. Schapery在文献[16]中提到在黏弹性或黏塑性模型中可以引入加速因子的概念, 最初是应用在应力和温度上, 将来更多的因素如湿度、老化影响都可以应用此概念. Clement在文献[17]中利用蠕变曲线来确定移动因子及其他量, 并用来预测材料的老化行为. Kasapis在文献[18]中提到可利用湿度参量修改WLF(Williams-Landel-Ferryy)方程来解决湿度问题. 对时间等效性叙述的较为全面的是МалМеЙсТер[19,20], 他对温度-时间等效原理进行了详尽的推导, 并提到了湿度-时间等效的可能性. 目前在这一领域已有的工作较多集中在环境湿度对材料的膨胀变形、残余应力的影响方面, 对于湿度含量对材料自身的物理和力学性能的影响研究的还较少, 尤其缺少系统的实验分析方面的研究工作. 有关时间等效性方面的研究工作则较多地集中在温度-时

间等效方面，湿度-时间等效的概念有一些学者已经提到，但还没有见到有关具体的实验分析和验证方面的文献报道. 亢一澜在这方面做了一些探索性的工作[21].

本文以尼龙 6 材料为对象从实验方面对湿度含量与时间因素对材料性能的影响进行了研究，对湿度-时间相关性进行了实验分析，从实验的角度证明它们之间存在某种等效关系，并且从理论上对湿度-时间等效性进行了初步的推导.

1 不同含湿率尼龙 6 材料的基本力学性能实验

为了有利于湿度实验分析，本文选取高分子材料中具有较强吸湿性的尼龙 6 薄片材料作为实验试件，由于影响材料性能的真正原因是材料的湿度含量，本文以材料的不同含湿率作为研究对象. 实验所用尼龙 6 材料尺寸如图 1 所示.

首先通过浸泡法获得不同含湿率的一系列尼龙 6 材料试件，含湿率分别为 1.64%, 1.93%, 2.49%, 3.01%和 3.8%. 通过拉伸试验来观察湿度对尼龙 6 材料性能的影响，实验机为 CCS-4001. 实验机为位移控制，速度控制精度为应变率 0.1/min. 经过处理可得到相应的名义应力应变曲线图 2. 为了更简便表征材料在不同阶段时的力学性能，取不同阶段的应力与应变比为材料的瞬时模量，简称模量(模量的倒数称为柔量(creep compliance)，在材料的特性研究中常用到这个量). 根据图 2，取应变为横坐标，取材料的瞬时模量为纵坐标，可得到不同含湿率材

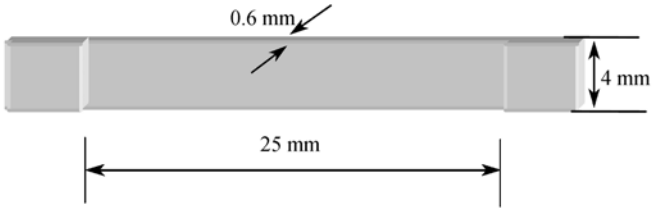


图 1 尼龙 6 试件的尺寸

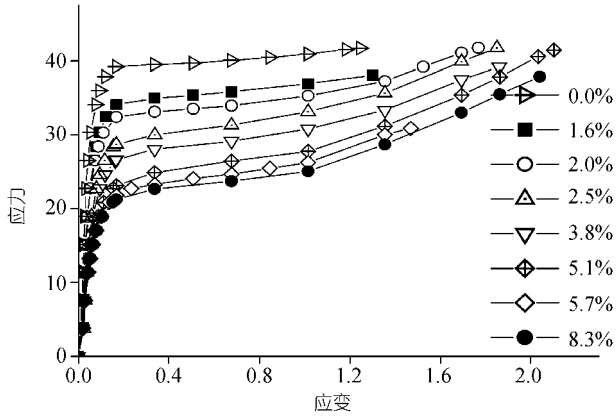


图 2 不同含湿率时尼龙 6 薄膜材料的名义应力-应变曲线

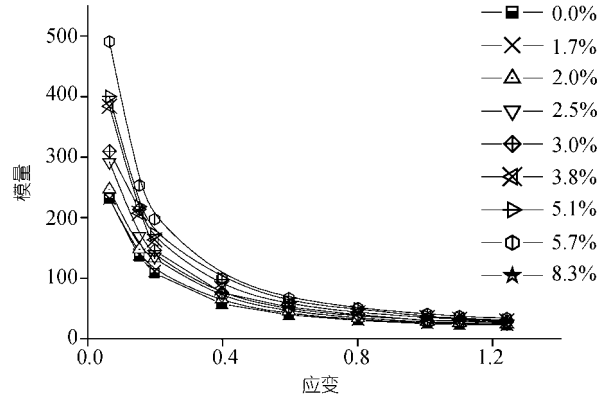


图 3　不同含湿率时尼龙 6 薄膜材料的瞬时模量-应变曲线

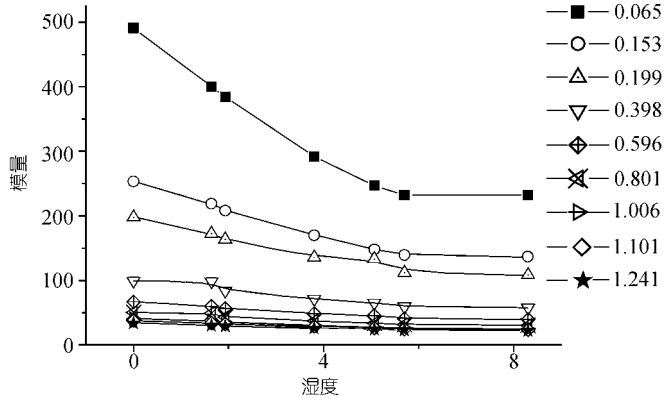


图 4　不同应变状态下尼龙 6 薄膜材料的瞬时模量-含湿率曲线

料的模量-应变图(图 3). 或以不同的含湿率为横坐标, 以瞬时模量为纵坐标, 得到不同应变状态下的模量-湿度图(图 4).

通过实验结果图 2 可以看出湿度对材料性质的影响明显, 随着湿度的增加, 材料的强度降低, 如弹性模量降低、弹性极限降低、屈服极限也降低. 从模量-应变图(图 3)中可看出湿度对弹性小变形阶段的模量影响较为明显, 对有限变形和塑性大变形阶段模量的影响下降. 从湿度-模量图(图 4)中可看出, 较小湿度时, 湿度的增加对模量的影响较为明显, 两者的关系接近线性关系, 在湿度达到一定程度后湿度的增加对模量的影响减弱. 实验结果表明湿度对高分子材料有增塑的作用, 它体现在使材料的强度降低, 使材料的延伸率略有增加.

2　湿度-时间等效性的实验应力分析

2.1　湿度-时间实验中需要解决的两个关键性问题

材料在湿度因素和时间因素作用下的力学行为的实验研究与以往常温和湿度

环境条件下材料的力学行为的实验相比有较为严格的实验要求. 例如, 在时间相关性实验中, 由于蠕变实验时间较长, 湿度含量随时间会有较为明显的流失, 尤其是在较高温度环境中更为明显, 因此如何在整个实验过程中在给定温度中保持湿度含量的稳定是实验中的一个关键环节. 本文在一系列基本实验的基础上设计了一套通过控制环境湿度来保持材料湿度含量的方法, 保证了在较长时间效应实验中湿度含量的基本稳定. 此外, 针对高分子材料的时间相关性实验中的时间长、材料变形范围大、试件材料薄等一些特点, 本文采用了一种光学方法即数字标记点方法[22]测量变形, 该方法非接触适用于从小到大的较大范围变形测量问题.

2.2 湿度-时间相关性实验

本文进行了一系列的湿度-时间等效性试验和温度-湿度-时间等效性实验, 在实验中通过控制环境湿度保持材料湿度含量, 以保证在较长时间实验中湿度含量的基本稳定.

图 5 给出了不同含湿材料 24 h的蠕变曲线, 纵坐标为材料的应变, 横坐标为时间间隔. 将横坐标换成ln$t$将纵坐标换成材料的柔量即可得到图 6 所示的蠕变曲线, 从图中可看出随着湿度的增加材料的蠕变现象也更为明显, 如不同湿度下的蠕变曲线可通过平移一个常数lga_T而重合得到广义曲线, 即表明时间与湿度之间存在着某种等效性. 经典的温度-时间等效性的证明是利用温度-时间比拟法的概念, 通过原始曲线的平移得到曲线[19]. 本文将这一方法引入到湿度-时间等效性分析, 将实验得到的 4 种不同湿度含量下的蠕变曲线都向含湿率为 0.97%的蠕变曲线进行平移, 如图 6 示, 发现 4 条曲线可以连续地拼接在一起, 如图 7 所示, 这样就得到了含湿率为 0.97%的尼龙 6 材料的广义曲线. 这表明对材料性质而言, 湿度与时间相关这两者之间存在某种等效关系. 同理可以得到其他含湿率材料的广义曲线, 如图 8 从左至右依次为 5.6%, 2.97%, 0.97%和 0 的广义曲线. 有了不

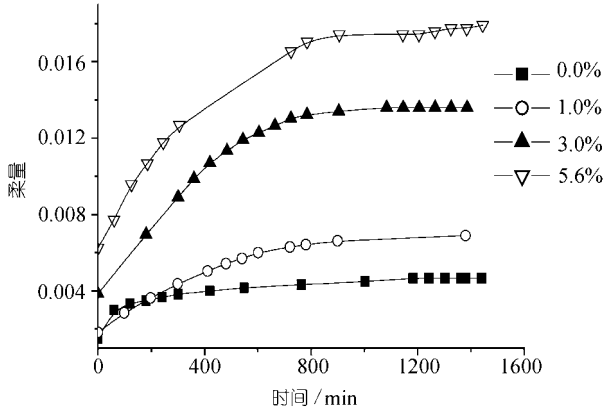


图 5 不同湿度含量的尼龙 6 薄膜材料的柔量-时间曲线

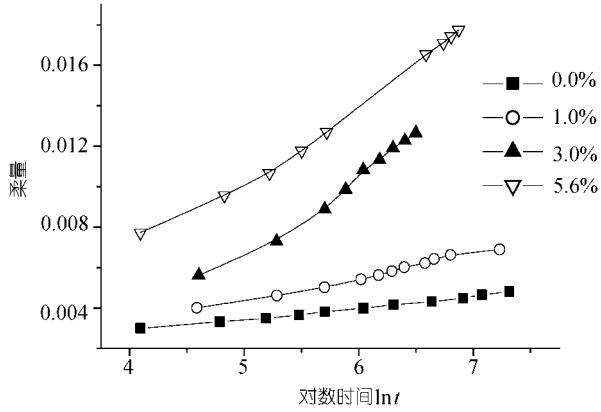


图 6　不同湿度含量的尼龙 6 薄膜材料柔量-对数时间曲线

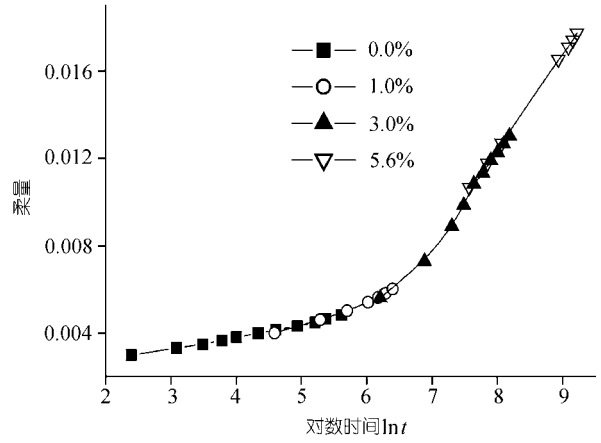


图 7　平移得到的柔量-对数时间广义曲线

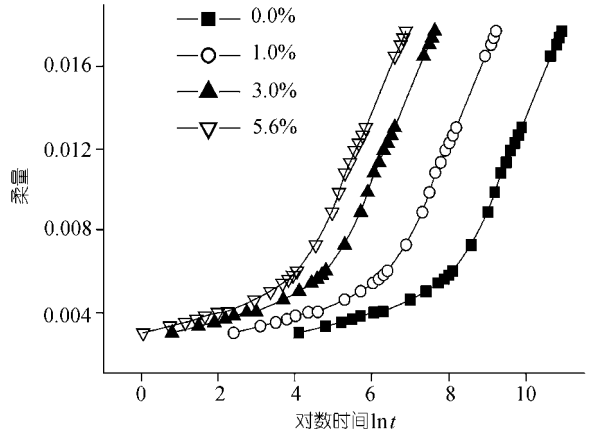


图 8　其他含湿率下的柔量-对数时间广义曲线

同湿度下的材料的广义曲线，就可以对材料在其他湿度条件下与时间相关的等效特性进行预估.

3 高聚物材料的湿度-时间相关性分析与理论推导

温度-时间等效理论为人们描述黏弹性物体在非定常温度场作用下的本构关系或者预估在载荷长时间作用后的材料力学性能提供了理论依据. 通过前面的时间相关性实验，我们从实验的角度证明了湿度、时间之间与温度、时间之间存在着某种相似的等效性. 在已有的温度-时间等效性的理论证明的基础上[19]，我们进行了如下的湿度-时间等效性的定量分析与理论推导.

3.1 平移函数与平移因子

前面的时间相关性实验证明了对材料性质而言湿度-时间存在等效性，是否可以定量地描述湿度与时间这两者之间的等效关系，预估其他含湿率下材料的广义曲线，需要根据实验结果来分析和提取材料的平移函数和平移因子.

以 1.0%的含湿率为参考湿度，将其余湿度蠕变曲线的平移量变成与湿度增量有关的函数，即

$$\ln a_M = f(M - M_0), \tag{1}$$

其中，M 为材料含湿率，M_0 为参考含湿率.

根据实验得到的平移量即可绘出 $\ln a_M$ 曲线. 下面选取一合适的拟合函数:

$$y = y_0 + A_1 \times \left[1 - \exp\left(-x/t_1\right)\right] + A_2 \times \left[1 - \exp\left(-x/t_2\right)\right]. \tag{2}$$

根据所选函数我们进行非线性拟合，可得到图 9 所示的拟合曲线. 拟合后的平移函数为

$$\ln a_M = 0.1723 + 2.4854 \times \left[1 - \exp\left(-(M - M_0)/2.55\right)\right]. \tag{3}$$

同理，如果选含湿率 0 为参考湿度，也可以得到如图 10 所示的拟合曲线，拟合函

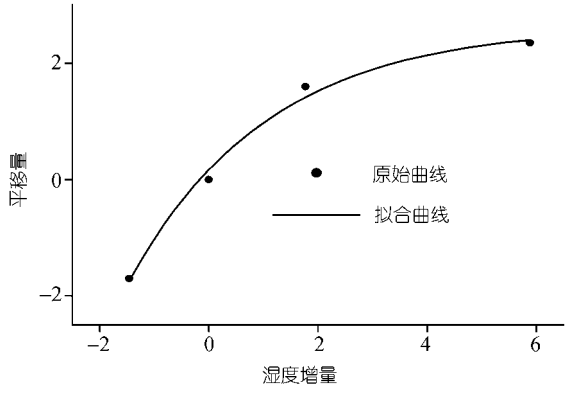


图 9 M_0 = 1.0%时的平移量对湿度增量的关系曲线

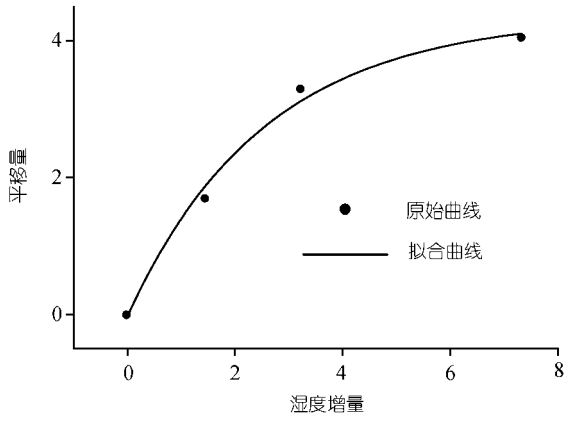


图 10　$M_0 = 0$ 时的平移量对湿度增量的关系曲线

数为

$$\ln a_M = -0.049 + 4.407 \times \left[1 - \exp\left(-(M - M_0)/2.55\right)\right]. \tag{4}$$

有了平移函数和平移曲线, 再加上参考湿度下的广义曲线就可以得到任意含湿率下材料的广义曲线.

3.2　湿度-时间等效性基本理论推导

通过对线性黏弹性模型的研究知道, 应变变化的速度与应力的关系为

$$\sigma = \eta \frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}t}, \tag{5}$$

式中, η 为黏性系数.

当环境因素即温度、湿度发生变化时, 黏性系数和应变速度也随之改变, 即黏性系数可以看成是温度、湿度的函数 $\eta(T, M)$, T 和 M 分别代表温度和材料的湿度含量, 如果忽略温度、湿度之间的耦合, 选取恒定的实验温度, 则可认为此时黏性系数是只随湿度含量变化的量 $\eta(M)$. 根据不同湿度含量, 将时间尺度由 t 改成 t', 使任意湿度 M 时的应变速度与应力之间的关系用初始温度 M_0 时的黏性系数值表示, 即

$$\eta(M_0)\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}t'} = \eta(M)\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}t}, \tag{6}$$

式中, t 为换算时间或以变化后的尺度来计算的时间.

黏性系数与湿度之间的关系可写成

$$\eta(M) = \frac{\eta(M_0)}{a_M(M, M_0)}, \tag{7}$$

式中，a_M 为某种湿度函数.

由表达式(6)和(7)可得出换算时间与过程时间的下列关系:

$$\mathrm{d}t' = a_M \mathrm{d}t \quad 或 \quad t' = \int_0^t a_M \mathrm{d}t. \tag{8}$$

在定常湿度场的情况下，a_M =const，且

$$t' = a_M t. \tag{9}$$

对于具有某一松弛时间(它由湿度 $n = n_0 / a_M$ 确定)的典型物体，有本构方程式[19]为

$$H \frac{n_0}{a_M} \frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}t} + E\varepsilon = \frac{n_0}{a_M} \frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}t} + \sigma, \tag{10}$$

其中, n 为松弛时间系数, H 为瞬时弹性系数, E 为持久弹性系数

根据时间换算式(8)和(10)得

$$Hn_0 \frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}t'} + E\varepsilon = n_0 \frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}t'} + \sigma. \tag{11}$$

关系式(10)描述的是恒湿情况下的本构关系，而关系式(11)描述的则是变湿情况下的本构关系. 关系式(10)和(11)形式上的区别，仅在于时间符号的不同(t 变成 t'). 针对等湿过程得出来的全部关系式对非等湿过程也适用，只需要将式中的实际时间 t 按(8)和(9)式换成 t' 就行了.

如果某种材料在某一时间间隔内的函数 a_M (M)为已知，那么，对黏弹性物体的本构方程式[19]为

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma(t)}{H} + \int_0^t K(t-\tau, M)\sigma(\tau)\mathrm{d}\tau, \tag{12}$$

可按(8)式将 t 改为 t'，得出任何湿度下的本构关系式:

$$\varepsilon(t') = \frac{\sigma(t')}{H} + \int_0^{t'} K_0(t'-\tau')\sigma(\tau')\mathrm{d}\tau'. \tag{13}$$

在这一关系中，需要确定函数 $a_M(M)$. 对于各种不同的恒湿条件下，通过蠕变(或松弛)试验可以确定函数 a_M .

在恒定应力 $\sigma = \sigma_0$ 和湿度为 M 的情况下，由方程式(13)可得出应变与换算时间的函数:

$$\frac{\varepsilon}{\sigma_0} = f(t') = f = f(a_M t). \tag{14}$$

对于典型物体[19]:

$$\frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0} = \frac{1}{E} + \left(\frac{1}{H} - \frac{1}{E}\right) \mathrm{e}^{-\frac{E}{Hn_0} a_M t}. \tag{15}$$

由关系式(14)得出来的各种蠕变曲线ε-t, 它们的区别只是应变过程速度的不同, 湿度愈高, 则发生蠕变的速度也应愈快. 如果各种湿度下得出来的蠕变曲线可用半对数坐标系ε/σ_0-$\lg t$表示, 那么就可以求出函数a_M. 因为$\lg t' = \lg t + \lg a_M$,所以在这种坐标系中方程(14)式变为

$$\varepsilon/\sigma_0 = f(t') = f(\ln t') = f_1(\ln t + \ln a_M). \tag{16}$$

因此, 该坐标中的所有蠕变曲线均是平行的, 彼此间的相对移动量为$\lg a_M$ (M). 这样一来, 为了了解$\lg a_M$的变化情况, 设湿度由M_k变到M_{k+1}, 按水平方向平移M_k和M_{k+1}下的ε/σ_0-$\lg t$曲线, 使其相互重合. 水平位移值还反映$\lg a_M$的变化情况. 对若干种湿度值M_1, M_2, …, M_n进行这种处理后, 可得函数$\lg a_M(M)$的n–1 个值.

从上述推导可知, 同一个力学松弛(蠕变), 既可以在较高的湿度下、较短的时间内观察到, 也可以在较低的湿度下、较长的时间内观察到, 即存在湿度-时间等效原理. 对于某些聚合物, 在不同湿度下获得的黏弹性数据, 包括蠕变、应力松弛、动态力学特性, 可通过沿着时间轴平移叠和在一起. 需要移动的量记作a_M, 称为移动因子. 那么, 湿度-时间等效原理给出:

$$E(M,t) = E(M_0, t/a_M), \tag{17}$$

式中, M为试验湿度, M_0为参考湿度.

参照温度-时间等效关系中的平移方程[19], 可以近似地给出

$$\lg a_M = c_1(M - M_0). \tag{18}$$

另一方面, 也可以根据实验结果通过曲线拟合得到平移函数(见本文实验部分). 目前, 严格的湿度-时间等效性的理论推导还未见文献报道, 本文借鉴温度-时间等效性的推导对湿度-时间等效性理论进行了初步分析, 并得到了实验验证, 为该理论的进一步发展作了一定的准备工作.

4　结论

本文围绕着湿度因素对高分子材料力学性能影响进行了较为系统的研究, 主要取得了如下进展:

(ⅰ) 进行了湿度含量对材料基本力学性能影响的实验研究; 湿度与时间相关性的实验研究; 在一系列实验的基础上证实了高分子材料存在湿度-时间等效关系, 并通过实验结果提取了等效关系中的平移因子, 建立了近似的平移函数.

(ⅱ) 在实验的基础上, 从理论上分析和初步推导了高分子材料的湿度-时间等效关系.

(ⅲ) 在上述湿度实验中建立了一套有效的实验方案, 解决了蠕变实验中材

料含湿率保持与变形测量问题.

本文在湿度-时间相关性方面的研究结果为今后进一步研究环境因素作用下高分子材料的老化性问题提供了基础, 同时也为进一步研究温度、湿度共同作用下高分子材料性能变化, 探讨温度湿度与时间之间的相关关系提供了先期的和基础性工作.

参 考 文 献

1 Sung Y, Kam Y S. Finite element analysis of moisture distribution and hygrothermal stresses in TSOP IC packages. Finite Elements in Analysis and Design, 1998, 30(1/2): 65~79[DOI]

2 Buchhold R, Nakladal A, Sahre K, et al. Mechanical stress in micromachined components caused by humidity-induced in-plane expansion of thin polymer films. Thin Solid Films, 1998, 312: 232~239[DOI]

3 Lee S S. Boundary element analysis of singular hygrothermal stresses in a bonded viscoelastic thin film. International Journal of Solids and Structures, 2001, 38: 401~412[DOI]

4 Xu G, He M Y, Clarke D R. The effect of moisture on the fracture energy of TiN/SiO_2 interfaces in multi-layer thin films. Materials Research Society Symposium Proceedings, 1999, PII: S1359~6454

5 Whitney J M, Daniel I M, Pipes R B. Experimental mechanics of fiber reinforced composite matherials. Society for Experimental Stress Analysis monograph, 1985, 4: 237~247

6 Clark R L, Craven M D, Kander R G. Nylon 66/poly(vinyl pyrrolidone) reinforced composites: 2 Bulk mechanical properties and moisture effects. Composites, 1999, Part A: 30

7 Chang W J, Weng C I. An analytical solution of a transient hygrothermal problem in a axisymmetric double-layer annular cylinder by linear theory of coupled heat and moisture. Appl Math Modelling, 1997, 21: 721~734[DOI]

8 Tsai C L, Du Y. Characterization of the pneumatic behavior of carbon/epoxy composites. Composites Science and Technology, 2001, 61(4): 551~555[DOI]

9 Aboudia J, Williams T O. A coupled micro-macromechanical analysis of hygrothermoelastic composites. International Journal of Solids and Structures, 2000, 37: 4149~4179[DOI]

10 Tay A A O, Lin T Y. Influence of temperature, humidity, and defect location on delamination in plstic IC packages. The 6th Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems (ITHERM '98), Washington, 1998

11 Kang Y L, Lu Z X, Liu J, et al. Experimental and theoretical analysis for material behavior of ACA film, announcement and call for papers. The Fifth international IEEE Symposium on High Density Packaging and Component Failure Analysis in Electronics Mannfacturing (HDP'02), 2002, 3: 123~125

12 Kang Y L, Fu D H, Wang H W, et al. Analysis of experiments on mechanical properties of thin films. Proceedings of SPIE, 2002, 4537: 35~40[DOI]

13 Liu Y C, Hwang B J. Mechanism of conductivity decay of polypyrrole exposed to water and enhancement of conductivity stability of copper(I)-modified polypyrrole. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2001, 501: 100~106[DOI]

14 Gampp R, Oelhafen P, Gantenbein P, et al. Accelerated aging tests of chromium containing amorphous hydrogenated carbon coatings for solar collectors. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1998, 54(1/4): 369~377[DOI]

15 Biliaderis C G, Lazaridou A, Arvanitoyannis I. Glass transition and physical properties of polyol-plasticised pullulan-starch blends at low moisture. Carbohydrate Polymers, 1999, 40(1): 29~47[DOI]

16 Schapery R A. On the characterization of non-linearvis-colelastic materials. Polymer Engineering and Science, 1969, 9: 295~310

17 Maka C K Y, Lama D C C, Yuena M M F, et al. Deformation prediction of the laminated object modeling composite laminates. Journal of Materials Processing Technology, 2000, 103: 261~266

18 Kasapis S. Advanced topics in the application of the WLF/free volume theory to high sugar/biopolymer mixtures: a review. Food Hydrocolloids, 2001, 15: 631~641

19 A.K.马麦斯捷尔, B.П.达穆日, Г.A.捷捷尔斯, 编. 刘统畏, 译. 聚合物与复合材料力学. 北京: 新时代出版社, 1988

20 Максимов Р Д, Соколов Е А, Мочалов В П. Влияние темлературыи влажности на ползучесть полимерных материалов, I. Одномерное растяженипри стационарных температурно-влажностных условиях. Механика Полимеров, 1975, 3: 393~399

21 Kang Y L, Zheng G F, Qin Q H, et al. Effect of moisture on mechanical behavior of polymer by experiments. Key Engineering Materials, 2003, 251-252: 7~12

22 王怀文, 亢一澜, 富东慧, 等. 数字标记点识别方法及其在材料性能测试中的应用. 实验力学, 2002, 17(4): 433~437