

# 一种考虑聚醚醚酮(PEEK) 不同力学状态的本构模型\*

张衡<sup>1,2</sup>, 严飙<sup>1</sup>, 尹红灵<sup>2</sup>, 徐永成<sup>1</sup>, 彭雄奇<sup>2</sup>, 彭福军<sup>1</sup>

(1. 上海宇航系统工程研究所 空间飞行器机构重点实验室, 上海 201108;  
2. 上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200030)

(我刊编委彭雄奇来稿)

**摘要:** 聚醚醚酮(简称 PEEK)以其优良的性能而广泛应用于高端机械、核工程和航空等科技领域。为了描述其在应变、应变率和温度 3 种因素作用下的力学行为,依据 PEEK 在不同温度下呈现的 3 种力学状态,在著名的 JC(Johnson-Cook)本构模型的基础上,提出了针对高分子不同力学状态的分段 JC 本构模型。与传统 JC 模型及文献中改进 JC 模型相比,提出的分段 JC 模型能够更精确地表征 PEEK 在中高温下的力学行为,为 PEEK 在复合材料中的应用和分析奠定了理论基础。

**关键词:** 聚醚醚酮; 力学行为; 本构模型

**中图分类号:** TB324

**文献标志码:** A

doi: 10.21656/1000-0887.370283

## 引言

聚醚醚酮(PEEK)是半晶体状、热塑性、性能优异的特种工程塑料,是塑料工业的金字塔尖,具有耐高温性、耐磨性、高比刚度和比强度、耐化学品腐蚀、阻燃、耐剥离性等优良特性。PEEK 及其复合材料在高端机械、核工程、航空航天、能源、电力、医疗等领域有着广泛的运用<sup>[1-4]</sup>。基于 PEEK 高分子材料优异的材料性能及其愈来愈广泛的应用前景,发展一种合适的本构模型来准确表征 PEEK 在成型和应用中的力学行为,具有重要的理论意义和工程应用价值。

过去的二十多年里,在这个领域已经有一系列关于 PEEK 力学特性的研究<sup>[5-10]</sup>,也提出了一些材料模型来表达其力学特性<sup>[9, 11-14]</sup>。但大多数都只是研究 PEEK 在室温(296 K)下的力学性能,极少关注中高温情况,并且没有较好描述它在中高温下力学行为的本构模型,而 PEEK 材料在中高温环境下的成型过程分析亟需能够描述其相应力学行为的本构模型。Chen 等<sup>[11]</sup>修改的 JC 本构模型尽管能够较好地描述 PEEK 在室温(296 K)及 473 K 高温下的力学行为,但并没有从理论上区别金属与高分子材料 PEEK,因此,其分析结果也只是在常温及高温 473 K 下跟实验曲线吻合较好,而室温与 473 K 之间跟实验曲线的差别比较大。

本文根据金属材料与高分子材料的区别,在 Chen 等修改的 JC 本构模型的基础上<sup>[11]</sup>,考虑 PEEK 高分子材料在不同温度下呈现不同力学状态的特点,建立了一种能够表征不同应变

\* 收稿日期: 2016-09-14; 修订日期: 2017-05-18

基金项目: 上海市优秀学术/技术带头人计划(14XD1423200)

作者简介: 张衡(1990—),男,硕士生(E-mail: hengzhi@sjtu.edu.cn);

彭雄奇(1970—),教授,博士生导师(通讯作者. E-mail: xqpeng@sjtu.edu.cn).

率及温度影响下的 PEEK 材料本构模型。

## 1 PEEK 力学行为

研究表明 PEEK 高聚物在不同温度下会表现出 3 种不同的力学状态,分别是玻璃态、高弹态和黏流态.PEEK 在玻璃态与高弹态之间的转变称为玻璃化转变,转变温度为 416 K,高弹态与黏流态之间的转变温度称为黏流温度,其黏流温度为 616 K。

图 1 分别是温度一定的条件下(室温),应变率范围为  $10^{-4} \sim 10^2 \text{ s}^{-1}$  时 PEEK 的力学行为(图 1(a)),以及应变率一定的条件下(为  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ),温度变化范围为 296~473 K 时 PEEK 的力学行为(图 1(b))<sup>[14]</sup>。从图 1(a)可以看出,室温下,应变率增大,PEEK 的屈服应力也在增大,而且应变率较大时,材料经过屈服点后应力呈下降的趋势,这种现象与高分子材料的微观结构有关。从图 1(b)可以发现,应变率一定时,温度上升,其软化效应会使得屈服应力变小,温度对真实应力-真实应变曲线有很大的影响,材料的屈服应力和流动应力随着温度升高而降低,这主要是因为半晶态的聚合物高度依赖结晶度、分子重量以及结晶区域的大小和方向这些机械性能。从图 1(b)中可知,PEEK 总体表现出非线性的弹塑性关系,拉伸的初始阶段,即弹性阶段,真实应力应变是线性关系;屈服后,进入塑性阶段,曲线斜率都比较平缓。

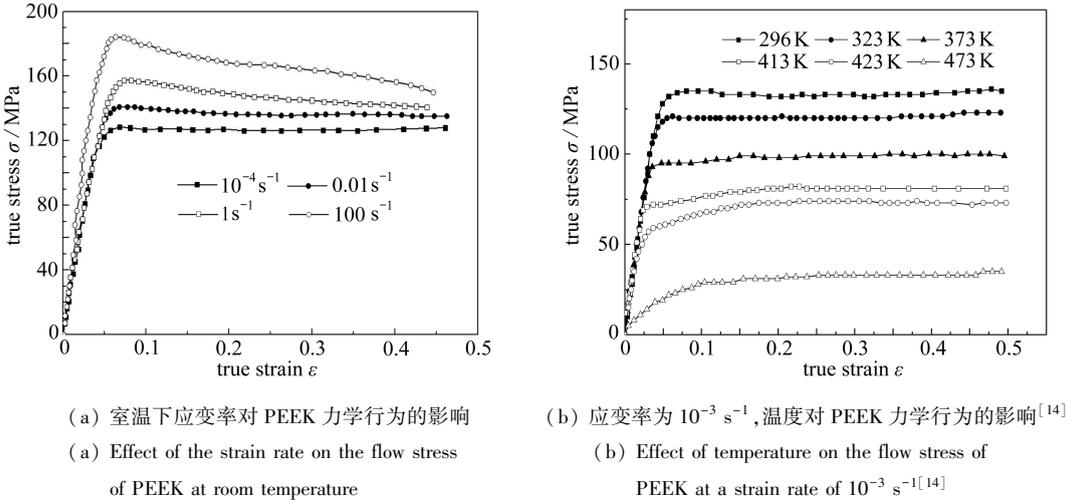


图 1 应变率和温度对 PEEK 力学行为的影响

Fig. 1 Effects of the strain rate and temperature on the flow stress of PEEK

## 2 PEEK 连续性本构模型

### 2.1 传统的 JC 本构模型

JC 本构模型是一种唯象型本构模型<sup>[15]</sup>,该模型的函数形式如下:

$$\sigma(\varepsilon^p, \dot{\varepsilon}^p, T) = [A + B(\varepsilon^p)^n] \left[ 1 + C \ln \left( \frac{\dot{\varepsilon}^p}{\dot{\varepsilon}_{\text{ref}}^p} \right) \right] (1 - T^{*m}), \quad (1)$$

式中,  $\sigma$  为流动应力,  $\varepsilon^p$  为等效塑性应变,  $\dot{\varepsilon}^p$  为等效应变率,  $\dot{\varepsilon}_{\text{ref}}^p$  为等效参考应变率,  $A$  为在参考温度和参考应变率下的材料屈服应力,  $B$  为应变硬化参数,  $n$  为应变硬化率,  $C$  为经验性应变率敏感系数,  $m$  为温度软化效应参数,  $T^*$  为无量纲化的温度项,其表达式为

$$T^* = (T - T_{\text{ref}}) / (T_{\text{melt}} - T_{\text{ref}}), \quad (2)$$

$T_{\text{ref}}$  是参考温度,  $T_{\text{melt}}$  是材料的融化温度。

由此,流动应力可用应变硬化、应变率硬化和温度软化来表达。

当等效应变率较大时,变形产生的热量不能够忽略,会使材料温度升高.假设从初始试验温度  $T_0$  开始,变形产生热量的转换因子为 0.9,

$$\int_{T_0}^T \rho c_p dT = 0.9 \int_0^{\varepsilon^p} \sigma d\varepsilon, \quad (3)$$

$\rho$  为密度,  $c_p$  为比定压热容,  $\varepsilon$  为应变.假设  $\rho$  和  $c_p$  是常量.因此,式(3)重新整理得

$$T = T_0 + \Delta T = T_0 + \int_{T_0}^T dT = T_0 + \frac{0.9}{\rho c_p} \int_0^{\varepsilon^p} \sigma d\varepsilon. \quad (4)$$

PEEK 材料密度  $\rho = 1.304 \text{ g/cm}^3$ ,  $c_p = 2.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .此模型中,296 K(室温)为参考温度,  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  为参考应变率。

在参考温度和参考应变率下,式(1)简化为

$$\sigma(\varepsilon^p, \dot{\varepsilon}^p, T) = A + B(\varepsilon^p)^n. \quad (5)$$

材料参数  $A$  可以直接从参考温度和参考应变率下的真实应力-真实应变曲线中获得.  $B\varepsilon^n$  是描述真实应力应变强化段曲线.对式(5)两边取对数:

$$\ln(\sigma - A) = \ln B + n \ln \varepsilon. \quad (6)$$

利用参考温度和参考应变率下的真实应力-真实应变数据,绘制出  $\ln(\sigma - A)$  和  $\ln \varepsilon$  的曲线图,从曲线图的截距中算出  $B$ ,斜率即是  $n$ .

在 JC 本构模型中,  $C$  仅与材料的等效应变率效应相关,起着应变率硬化的作用;而  $m$  仅与材料的温度效应相关,有温度软化的作用.因此,在求解  $C$  时,只需要固定温度而改变拉伸速率,在求解  $m$  时只需选取参考应变率下的真实应力-真实应变曲线即可.以  $m$  的求解为例,在参考应变率下,式(1)可化为

$$\sigma(\varepsilon^p, \dot{\varepsilon}^p, T) = [A + B(\varepsilon^p)^n](1 - T^{*m}). \quad (7)$$

在特定的应变下,取不同温度下的流动应力,绘制  $\ln \left[ 1 - \frac{\sigma}{A + B(\varepsilon^p)^n} \right]$  和  $\ln T^*$  的曲线,拟合曲线的斜率即为材料参数  $m$ .同样的方式可以求解出  $C$ .

基于实验数据<sup>[14]</sup>的传统 JC 模型的各项参数如表 1 所示。

表 1 JC 模型参数<sup>[12]</sup>

Table 1 JC model parameters<sup>[12]</sup>

parameter	$A/\text{MPa}$	$B/\text{MPa}$	$n$	$C$	$m$
value	132	10	1.2	0.034	0.7

由文献[11]可知,在参考温度下,等效应变率变化范围从  $10^{-4} \sim 10^2 \text{ s}^{-1}$ ,实验曲线与 JC 模型给出的曲线之间的最大偏差小于 7%.因此,传统的 JC 模型给出的真实应力-真实应变曲线在室温下与实验曲线吻合很好.但是随着温度的升高,传统 JC 模型给出的曲线与实验曲线之间的差距越来越明显,最大差距达到 38%<sup>[11]</sup>.很显然,在中高温情况下,传统的 JC 模型不能够准确描述 PEEK 的真实应力应变关系。

## 2.2 Chen 等改进的 JC 模型<sup>[11]</sup>

通过对传统 JC 模型中的温度软化部分表达形式进行修改,Chen 等提出了改进的 JC 模型,并利用文献中的实验数据计算得到改进模型中各材料参数<sup>[11]</sup>。

图 2(a)为在参考温度下,等效应变率变化范围从  $10^{-4} \sim 10^2 \text{ s}^{-1}$  时,图 2(b)为在参考应变率下,温度变化范围从 296~473 K 时给出的曲线与实验曲线<sup>[14]</sup>对比图。

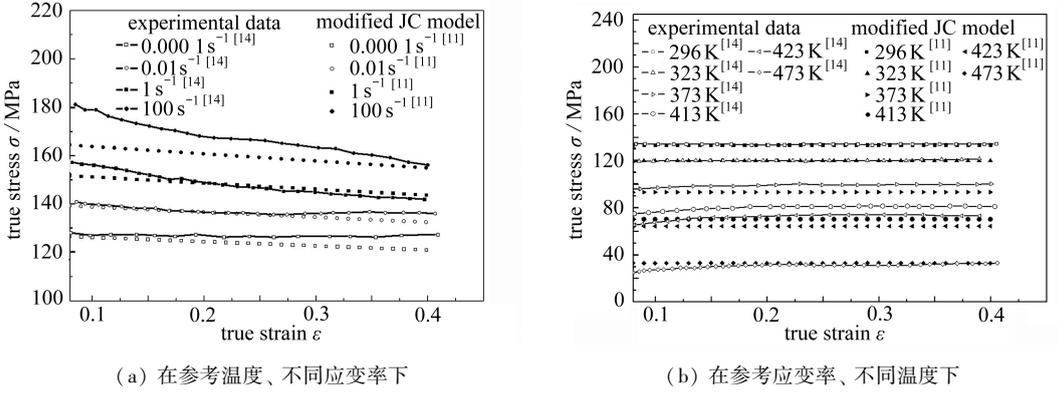


图2 实验曲线与改进 JC 模型曲线对比图<sup>[11]</sup>

Fig. 2 Comparisons of stress-strain curves of PEEK between the experimental data and the modified JC model

从图2中可以发现,在参考温度、不同应变率条件下,改进的 JC 模型给出的曲线与实验曲线最大偏差 12%;在参考应变率下,描述 PEEK 室温及高温时的力学行为确实较传统 JC 模型有一定的改善,但与室温 296 K 至 473 K 之间的实验曲线有相当大的差距,最大差距达到 13%,相当大的温度范围内较传统模型没有太大改善.显然,该模型也并没有较好地表征 PEEK 在不同温度下的力学行为.

### 3 考虑 PEEK 不同力学状态的 JC 模型

传统的 JC 模型原是由于表征金属材料的,而 PEEK 是高分子聚合物,其力学特性与金属材料有很大的差异.由于没有充分考虑这种差异性,传统 JC 模型以及 Chen 等<sup>[11]</sup>改进的 JC 模型在表征 PEEK 不同力学状态下的本构时,跟实验曲线吻合较差.因此,本文针对与 PEEK 成型密切相关的玻璃态和高弹态两种力学状态分别建立分段式 JC 本构模型.

JC 本构模型的温度软化项中  $T_{\text{melt}}$  与  $T_{\text{ref}}$  均是针对金属材料的力学特性.对于金属材料,  $T_{\text{melt}}$  是其力学状态改变的一个标志,  $T_{\text{ref}}$  是金属材料在当前力学状态稳定的情况下选取的一个参考温度.而高分子材料 PEEK 有 3 种力学状态.玻璃态时,应该选取玻璃化转变温度来取代  $T_{\text{melt}}$ , 定义为  $T_{\text{GTT}}$ , 此时参考温度依然选室温 296 K;高弹态时,黏流温度  $T_{\text{melt}}$  不变,是 PEEK 高弹态到黏流态的转变温度,而参考温度应该选高弹态区间具有参考性的温度,这里选取 423 K.

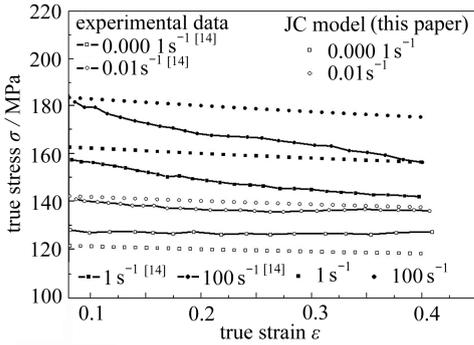
玻璃态 PEEK 材料,有如下修改 JC 模型:

$$\sigma(\varepsilon^p, \dot{\varepsilon}^p, T) = [A + B(\varepsilon^p)^n] \left[ 1 + C \ln \left( \frac{\dot{\varepsilon}^p}{\dot{\varepsilon}_{\text{ref}}^p} \right) \right] \left( 1 - \lambda \frac{e^{T/T_{\text{GTT}}} - e^{T_{\text{room}}/T_{\text{GTT}}}}{e - e^{T_{\text{room}}/T_{\text{GTT}}}} \right), \quad (8)$$

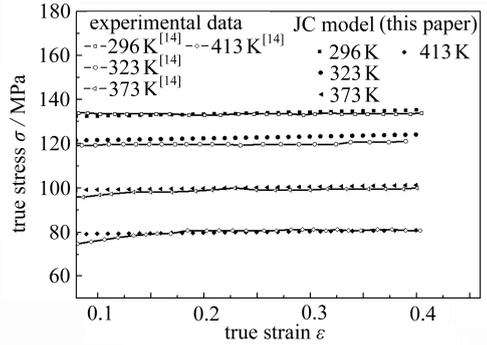
式中材料参数  $A, B, n, C$  与传统 JC 模型材料参数含义相同,  $\lambda$  为引入的新的无量纲材料参数.其中  $A, B, n, C$  直接用表 1 中的数据,室温  $T_{\text{room}} = 296$  K 和等效应变率  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  分别为参考温度和参考应变率,而  $T_{\text{GTT}}$  为玻璃化转变温度 416 K,通过拟合文献<sup>[14]</sup>中参考温度下不同应变率的实验曲线,得到  $\lambda = 0.412$ .

图 3(a) 显示了在参考温度、不同应变率条件下,本文提出的的 JC 模型给出的曲线与实验曲线的对比情况,它们的最大偏差低于 12%,效果与 Chen 等<sup>[11]</sup>的基本一致,但从图 3(b)玻璃态下本文改进的 JC 模型预测曲线与实验曲线的对比可以看出,实验曲线与模型曲线之间吻合得非常好,而且最大差距不到 2%,较 Chen 等<sup>[11]</sup>的模型有很大改进,在室温至玻璃化转变温度

之间有非常明显的优势。



(a) 在参考温度、不同应变率下



(b) 在参考应变率、不同温度下

(a) At different strain rates and room temperature (b) At different temperatures and a strain rate of  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$

图3 实验曲线与改进 JC 模型曲线对比图

Fig. 3 Comparisons of stress-strain curves of PEEK between the experimental data and the modified JC model

高弹态 PEEK 材料,有如下修改的 JC 模型:

$$\sigma(\varepsilon^p, \dot{\varepsilon}^p, T) = [A + B(\varepsilon^p)^n] \left[ 1 + C \ln \left( \frac{\dot{\varepsilon}^p}{\dot{\varepsilon}_{ref}^p} \right) \right] \left( 1 - \lambda \frac{e^{T/T_{melt}} - e^{T_{ref}/T_{melt}}}{e - e^{T_{ref}/T_{melt}}} \right). \quad (9)$$

取 423 K 和等效应变率  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  分别为参考温度和参考应变率,而  $T_{melt}$  为 PEEK 融化温度 616 K.运用文献[14]中的实验数据,采取传统 JC 模型相同计算方式得到材料参数  $A = 70 \text{ MPa}$ ,  $B = 6.17 \text{ MPa}$ ,  $n = 0.61$ ,拟合参考温度参考应变率下的实验曲线得到  $\lambda = 2.35$ .由于已有实验数据和实验条件的限制,此处不讨论参考温度下,不同等效应变率时的真实应力-真实应变情况,也未能计算  $C$  的值.详细验证研究有待实验条件的改善以及对 PEEK 的深入研究。

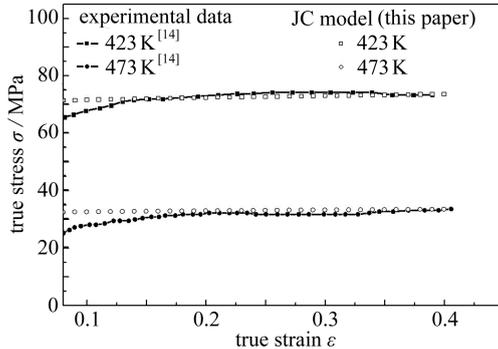


图4 参考应变率时,高弹态下实验曲线与本文修改 JC 模型曲线对比

Fig. 4 Comparison of stress-strain curves of PEEK between the experimental data and the modified JC model(this paper) at different temperatures and a strain rate of  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$

图4显示的是 PEEK 在高弹态下,实验曲线与本文修改的 JC 模型预测曲线对比.从图中可知,高温时,PEEK 的弹性阶段表现出非线性且此阶段屈服点不明显.塑性阶段,修改 JC 模型预测曲线与实验曲线吻合很好。

## 4 结 论

依据金属材料与高分子材料力学特性之间的区别,在 JC 模型的基础上,针对 PEEK 的不

同力学状态分段建立其本构模型,该模型与试验曲线吻合很好,为 PEEK 的有限元分析及其在复合材料中的运用奠定了理论基础。

**致谢** 本文作者衷心感谢上海市空间飞行器机构重点实验室开放课题(SCCA5000003)对本文的资助。

### 参考文献(References):

- [1] Blundell D J, Osborn B N. The morphology of poly (aryl-ether-ether-ketone) [J]. *Polymer*, 1983, **24**(8): 953-958.
- [2] 吴忠文. 聚醚醚酮类树脂的国际、国内发展历程及新进展[J]. 化工新型材料, 2010, **38**(12): 1-4. (WU Zhong-wen. International and domestic development course and new progress of poly (ether ether ketone) resin [J]. *New Chemical Materials*, 2010, **38**(12): 1-4. (in Chinese))
- [3] 李恩重, 郭伟玲, 王海斗, 等. 聚醚醚酮摩擦学性能改性及其应用研究进展[J]. 材料工程, 2013 (1): 91-96. (LI En-zhong, GUO Wei-ling, WANG Hai-dou, et al. Progress of tribological modification and application of polyetheretherketone [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2013 (1): 91-96. (in Chinese))
- [4] 金石磊, 任雯清, 陆倩淑, 等. 聚醚醚酮的分子量对其结晶行为和热学行为的影响[J]. 化工新型材料, 2011, **39**(6): 84-86. (JIN Shi-lei, REN Wen-qing, LU Qian-shu, et al. The influence of the molecular weight of poly (ether ether ketone) on its crystallization behavior and thermal behavior [J]. *New Chemical Materials*, 2011, **39**(6): 84-86. (in Chinese))
- [5] Berer M, Major Z, Pinter G, et al. Investigation of the dynamic mechanical behavior of polyetheretherketone (PEEK) in the high stress tensile regime [J]. *Mechanics of Time-Dependent Materials*, 2014, **18**(4): 663-684.
- [6] El-Qoubaa Z, Othman R. Tensile behavior of polyetheretherketone over a wide range of strain rates [J]. *International Journal of Polymer Science*, 2015, **2015**: 275937.
- [7] El-Halabi F, Rodriguez J F, Rebolledo L, et al. Mechanical characterization and numerical simulation of polyether-ether-ketone (PEEK) cranial implants [J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2011, **4**(8): 1819-1832.
- [8] Nasraoui M, Forquin P, Siad L, et al. Influence of strain rate, temperature and adiabatic heating on the mechanical behaviour of poly-methyl-methacrylate: experimental and modelling analyses [J]. *Materials & Design*, 2012, **37**: 500-509.
- [9] Jaekel D J, MacDonald D W, Kurtz S M. Characterization of PEEK biomaterials using the small punch test [J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2011, **4**(7): 1275-1282.
- [10] El-Qoubaa Z, Othman R. Strain rate sensitivity of polyetheretherketone's compressive yield stress at low and high temperatures [J]. *Mechanics of Materials*, 2016, **95**: 15-27.
- [11] CHEN Fei, OU Heng-an, LU Bin, et al. A constitutive model of polyether-ether-ketone (PEEK) [J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2016, **53**: 427-433.
- [12] El-Qoubaa Z, Othman R. Characterization and modeling of the strain rate sensitivity of polyetheretherketone's compressive yield stress [J]. *Materials & Design*, 2015, **66**: 336-345.
- [13] Garcia-Gonzalez D, Rusinek A, Jankowiak T, et al. Mechanical impact behavior of polyetherether-ketone (PEEK) [J]. *Composite Structures*, 2015, **124**: 88-99.
- [14] Rae P J, Brown E N, Orlor E B. The mechanical properties of poly (ether-ether-ketone) (PEEK) with emphasis on the large compressive strain response [J]. *Polymer*, 2007, **48**(2):

598-615.

- [15] Johnson G R, Cook W H. Fracture characteristics of three metals subjected to various strains, strain rates, temperatures and pressures[J]. *Engineering Fracture Mechanics*, 1985, **21**(1): 31-48.

## A Constitutive Model for Polyether Ether Ketone (PEEK) in Various Mechanical States

ZHANG Heng<sup>1,2</sup>, YAN Biao<sup>1</sup>, YIN Hong-ling<sup>2</sup>, XU Yong-cheng<sup>1</sup>,  
PENG Xiong-qi<sup>2</sup>, PENG Fu-jun<sup>1</sup>

(1. *Shanghai Key Laboratory of Spacecraft Mechanism, Shanghai Aerospace Systems Engineering Institute, Shanghai 201108, P.R.China;*

2. *School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030, P.R.China)*

(Contributed by PENG Xiong-qi, M. AMM Editorial Board)

**Abstract:** Polyether ether ketone (PEEK) with its excellent performances is widely used in advanced machinery, nuclear engineering, aviation, aerospace and other scientific & technological fields. In order to describe the mechanical behaviors of PEEK in view of coupled effects of strain, strain rate and temperature, based on the famous JC (Johnson-Cook) constitutive model, a piecewise JC constitutive model was established for PEEK in 3 mechanical states at different temperatures. Compared with the traditional JC model and a modified one in previous literatures, the proposed piecewise JC constitutive model can better predict the flow behaviors of PEEK at high temperatures. It provides a theoretical foundation for the numerical simulation and engineering application of PEEK in composites in the future.

**Key words:** polyether ether ketone; mechanical behavior; constitutive model

引用本文/Cite this paper:

张衡, 严飙, 尹红灵, 徐永成, 彭雄奇, 彭福军. 一种考虑聚醚醚酮(PEEK)不同力学状态的本构模型[J]. *应用数学和力学*, 2017, **38**(7): 755-761.

ZHANG Heng, YAN Biao, YIN Hong-ling, XU Yong-cheng, PENG Xiong-qi, PENG Fu-jun. A constitutive model for polyether ether ketone (PEEK) in various mechanical states[J]. *Applied Mathematics and Mechanics*, 2017, **38**(7): 755-761.