

文章编号 :1007 - 649X(2001)04 - 0090 - 03

# 高聚物熔体松弛时间谱的计算

郝如江,陈静波,申长雨,田 中

( 郑州大学橡塑模具国家工程研究中心,河南 郑州 450002 )

摘 要 : 松弛时间谱是描述聚合物熔体粘弹性质的重要参数,它不能通过实验直接获得.基于聚合物熔体储能模量和耗能模量,给出了采用最小二乘线性回归得到熔体松弛时间谱的计算方法.通过一个算例检验该算法的有效性,分析了松弛时间及松弛模态数的选取对计算结果的影响,并提出相应的改进的措施.

关键词 松弛时间谱;最小二乘法;线性回归

中图分类号:TQ 317.5 文献标识码:A

## 0 引言

在聚合物熔体加工的设计计算及熔体流动动力学研究中,关键之一是研究聚合物熔体的粘弹性变化历程.粘弹性材料在线性粘弹性范围内,应力与应变速率之间的关系可表示为<sup>[1,2]</sup>

$$\tau(t) = \int_{-\infty}^t \alpha(t-t') \dot{\gamma}(t') dt', \quad (1)$$

这是 Boltzmann 叠加原理的表示形式,其中:  $\tau$  为偏应力张量;  $\dot{\gamma}$  为形变速率张量;  $\alpha(t)$  为线性松弛模量是线性粘弹性理论的基本物理量,有重要的应用价值.

在线性粘弹性范围内,采用广义的 Maxwell 模型,  $\alpha(t)$  可表示为

$$\alpha(t) = \sum_{i=1}^N g_i e^{-\frac{t}{\lambda_i}}. \quad (2)$$

式中:  $\lambda_i, g_i$  分别代表广义 Maxwell 模型中第  $i$  组 Maxwell 元件的松弛时间和松弛模量.  $N$  组  $(\lambda_i, g_i)$  构成材料的离散松弛时间谱,它表示了材料性质.将式(2)代入式(1)得

$$\tau(t) = \int_{-\infty}^t \sum_{i=1}^N g_i e^{-\frac{t-t'}{\lambda_i}} \dot{\gamma}(t') dt', \quad (3)$$

上式为含应变速率的积分型 Maxwell 方程,在已知离散松弛时间的条件下,可用于预测材料的线性粘弹性行为.

Maxwell 线性粘弹性模型适用于小应变情况,在小应变情况下误差小于 10%,此模型能模拟线

性聚合物熔体的应力松弛过程,不能模拟蠕变过程.

在非线性粘弹性理论中,离散松弛时间谱也非常重要,如 KBKZ 型积分型 Wagner 本构方程<sup>[3]</sup>

$$\tau(t) = \int_{-\infty}^t \sum_{i=1}^N g_i e^{-\frac{t-t'}{\lambda_i}} h(\gamma) \dot{\gamma}(t') dt', \quad (4)$$

该方程可根据材料的离散松弛时间谱和衰减函数  $h(\gamma)$  预测材料的非线性粘弹性行为.一般而言,松弛时间谱是描述材料粘弹性对时间或频率依赖关系的最一般函数关系,因为从 Boltzmann 叠加原理可以看出,材料的全部特性都表现在松弛时间各不相同的所有运动模式和的贡献中,而各种实验测得的材料函数都基于同一松弛时间谱,因此松弛时间谱无疑成为全部粘弹性函数的核心.获得材料可靠、准确的松弛时间谱对于材料的流变学表征和研究具有重要的意义.由于松弛谱占据了描写高分子流体粘弹性的核心地位,因此求取松弛谱成为人们关心的热点.

本文以聚苯乙烯熔体为对象,采用小振幅剪切震荡实验,得到线性储能模量  $G'(\omega)$  和耗能模量  $G''(\omega)$  数据,采用最小二乘线性回归的方法计算得到离散松弛时间谱,将理论计算结果与实验测得值相比较,分析理论计算误差产生的原因并提出改进的方法.

## 1 离散松弛时间谱的确定

收稿日期 2001 - 09 - 10;修订日期 2001 - 10 - 11

基金项目 河南省 2001 年杰出青年科学基金资助项目;河南省自然科学基金资助项目(004041400)

作者简介 郝如江(1972 - ),男,河北省沧州市人,郑州大学硕士研究生.

万方数据

1.1 松弛谱的计算方法

根据松弛时间谱和粘弹性函数  $\alpha(t), \gamma(t)$  之间的关系,就可以由粘弹性函数求取松弛时间谱<sup>[4]</sup>.由于储能模量  $G'(\omega)$ 和耗能模量  $G''(\omega)$ 的解析表达式是很难得到的,因此一种实际可行的方法是采用离散求解的方法.

在 Maxwell 模型中,对聚合物熔体而言,储能模量  $G'(\omega)$ 和耗能模量  $G''(\omega)$ 可表示成离散形式<sup>[5]</sup>:

$$G'(\omega_j) = \sum_{i=1}^N g_i \frac{(\omega\lambda_i)^2}{1 + (\omega\lambda_i)^2}; \quad (5)$$

$$G''(\omega_j) = \sum_{i=1}^N g_i \frac{\omega\lambda_i}{1 + (\omega\lambda_i)^2}, \quad (6)$$

式中  $(\lambda_i, g_i)$ 为离散松弛时间谱; $\omega_j$ 为剪切振荡频率; $N$ 为不同的松弛模态数.因此理论上只需根据实验所得不同频率  $\omega_j$  下的  $G'(\omega_j), G''(\omega_j)$  数据进行回归分析,即可计算离散松弛时间谱  $(\lambda_i, g_i)$ .在计算离散松弛时间谱时,广泛采用的数学方法主要有最小二乘法线性回归、正则法、非线性回归法等.

1.2 最小二乘线性回归

由  $M$  组实验数据  $(\dot{G}'_j, \dot{G}''_j)$  确定具有  $N$  个时间常数(即具有  $N$  个不同模态)的松弛时间谱  $(\lambda_i, g_i)$  根据最小二乘原理,只需求解

$$Q = \sum_{j=1}^M \left( \left[ \frac{G'(\omega_j)}{\dot{G}'_j} - 1 \right]^2 + \left[ \frac{G''(\omega_j)}{\dot{G}''_j} - 1 \right]^2 \right) \quad (7)$$

的最小值.其中: $G'(\omega_j), G''(\omega_j)$ 由式(5)及式(6)确定.

根据实验频率  $\omega_j$  选取一组  $\lambda_i$  代入式(7)将问题转换为多元线性回归问题.由式(7)对  $g_i$  求

偏导  $\frac{\partial Q}{\partial g_i} = 0$  得

$$\sum_{j=1}^m \left\{ 2 \left[ \left( \sum_{i=1}^n g_i \frac{(\omega\lambda_i)^2}{1 + (\omega\lambda_i)^2} \right) / \dot{G}'_j - 1 \right] \cdot \left( \frac{(\omega\lambda_i)^2}{1 + (\omega\lambda_i)^2} \right) / \dot{G}'_j + 2 \left[ \left( \sum_{i=1}^n g_i \frac{\omega\lambda_i}{1 + (\omega\lambda_i)^2} \right) / \dot{G}''_j - 1 \right] \times \left( \frac{\omega\lambda_i}{1 + (\omega\lambda_i)^2} \right) / \dot{G}''_j \right\} = 0. \quad (8)$$

采用高斯消主元法解式(8),得出  $g_i$  值.采用线性回归的方法简单、快捷,当有大量实验数据时,可快速得到结果.

2 计算实例

实验采用聚苯乙烯树脂试样,用动态应力流变仪进行线性粘弹性测试.实验温度为 160℃.首

先进行动态应力扫描,以确定样品的线性粘弹性范围,然后在线性粘弹性范围内进行动态频率扫描,从而得到样品在实验频率范围内的储能模量  $G'(\omega)$ 以及耗能模量  $G''(\omega)$ .实验数据如图 1 所示.

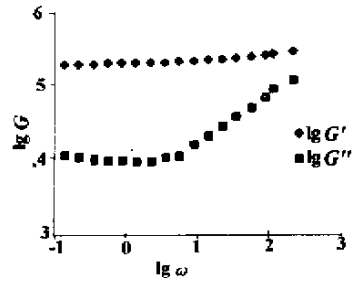


图 1 聚苯乙烯熔体储能模量和耗能模量

Fig.1 Storage and loss moduli of PS melt

3 结果分析

3.1 松弛模态数  $N$  对计算结果的影响

为了比较松弛模态数  $N$  对松弛谱的影响,在计算过程中,选取  $N = 5, 8, 10, 15$  共 4 组  $\lambda_i$  值,分别计算相应的  $g_i$  值.在双对数坐标系中绘出上述 4 组实验数据,得到聚苯乙烯试样在实验温度下的离散松弛时间谱,如图 2 所示.

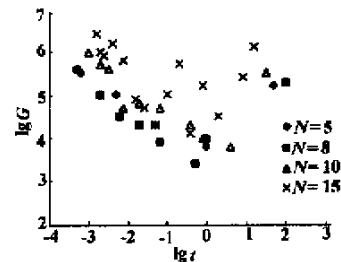


图 2 聚苯乙烯离散松弛时间谱

Fig.2 The discrete relaxation time spectrum of PS melt

将上述计算结果代入式(5)(6),计算不同实验频率下的储能模量  $G'(\omega)$ 和耗能模量  $G''(\omega)$  数据.不同模态数下的计算值与实验值的均方根偏差如下表 1 所示.

由图 1 可以看出,当  $N = 5$  和  $N = 8$  时,计算结果有相同的变化趋势;但由表 1 可知, $N = 5$  的计算精度显然没有  $N = 8$  的计算精度高.随着  $N$  值的增大,均方根偏差逐渐增大,并且在计算过程中随着  $N$  的增大,松弛模量中出现负数的情况明显增多,不得不重新设定  $\lambda_i$  值.当  $N > 20$  时,用线性回归方法无法得到松弛时间谱.松弛模态数  $N$  的取值范围一般为 5~9.

表 1 不同模态数下的计算值与实验值的均方根偏差

Table 1 Mean – square root deviations between calculation and experiment at different numbers of model

$N$	$\lg G$	$\lg G'$
5	1.675	2.109
8	0.179	0.669
10	2.346	4.013
15	6.325	8.573

3.2 松弛时间的取值对计算结果的影响

线性回归法计算  $g_i$  的结果十分依赖于  $\lambda_i$  的选取,若  $\lambda_i$  取值不当,则经常出现  $g_i$  为负值的情况,导致结果不足以表征物料的松弛谱.在离散松弛谱的计算中,一般先确定松弛时间范围,求得  $[\lambda_{\min}, \lambda_{\max}]$  在此范围内选取  $N$  个  $\lambda_i$ ,然后再计算  $g_i$ .选取  $\lambda_i$  的常用方法是一般按经验公式采用实验频率上下限的倒数作为松弛时间的范围,然后将此范围的上下限分别扩大一个或两个数量级,在  $[\lambda_{\min}, \lambda_{\max}]$  之间取  $N$  个  $\lambda_i$  值.若计算得  $g_i$  出现负值,可适当调整  $\lambda_i$  值,直到计算出的  $g_i$  全为正值为止.表 2 可以看出上述计算过程中 4 种不同模态数时的松弛时间的取值范围选择余地较大.

表 2 不同模态数  $N$  时的取值范围

Table 2 The scale of relax time( $\lambda_i$ ) at different numbers of model

$N$	$\lambda/s$
5	0.0006 ~ 50
8	0.0005 ~ 100
10	0.001 ~ 32
15	0.002 ~ 16

由表 2 可看出,随着松弛模态数  $N$  的增加,所取的松弛时间范围在减小,否则,在计算过程中经常出现松弛模量  $g_i$  为负值的情况.

采用线性回归的方法简单、快捷,当有大量实验数据时可快速得到结果,但在数学上对式(7)的求解是一种病态问题,求得的标准偏差较大.为改进单纯由线性回归法计算的不足,Honrkamp 和 Weese 提出采用 Tikhonov 正则法,这种方法求得的结果标准偏差较小,但在  $N$  较大时同样会有  $g_i$  为负值的情况发生.Baumgaertel 和 Winter 提出采用非线性回归方法,使用此方法可得到  $g_i$  均为正值的结果, $N$  的选择对计算结果影响不大,且这种方法最为可靠,松弛时间常数数目和范围

松弛时间既是研究高分子材料粘弹性的重要概念,也是研究高分子液体的流变性——非线性粘弹性的重要概念,而研究松弛时间谱则可全面掌握一种材料松弛时间的分布及其中各运动模式对宏观粘弹性的贡献,从而为诠释自然现象和研究材料的微观结构提供一种有益的帮助.

参考文献：

[1] 许元泽.高分子结构流变学[M].成都:四川教育出版社,1988.

[2] 颜家华,彭玉成.聚合物熔体本构关系的研究进展[J].力学进展,1998,28(2):220-222.

[3] 王进,梁瑞凤,郭少锋.聚乙烯熔体的离散松弛时间谱与熔融指数的关系[J].高分子学报,1999(3):424-427.

[4] 吴其晔,巫静安.高分子材料流变学导论[M].北京:化学工业出版社,1994.

The Calculation of the Discrete Relaxation Time Spectra of Polymer Melts

HAO Ru – jiang , CHEN Jing – bo , SHEN Chang – yu , TIAN Zhong

( NERC of Plastic and Rubber Mold & Die , Zhengzhou University Zhengzhou 450002 ,China )

**Abstract** :It is well known that the relaxation spectrum characterizes the linear viscoelastic properties of a polymer melt , but the relaxation spectrum is not directly accessible by an experiment . Based on the data of storage and loss moduli the calculation method of the relaxation time spectrum is attained by use of the least square linear regression . The availability of the algorithm is tested by an example . The relaxation time and the number of relaxation mode are very important to the calculation of the relaxation spectra . How to choose the relaxation time and the number of the relaxation mode is analysed in this article and some measures are given to improve the calculation results .

**Key words** :discrete relaxation time spectrum ; least square method ; inear regression