文章编号:1007-6492(2000)04-0055-03

基于G-N法的高聚物粘度模型参数拟合

李 宁,陈静波,申长雨

(郑州工业大学橡塑模具国家工程研究中心,河南 郑州 450002)

摘 要:在高分子材料加工的数值模拟过程中,常采用粘度模型来描述高聚物的粘性行为.Cross-Arrhenius模型能够在各种温度、压力条件下,在剪切速率从 $10^0\ s^{-1}$ 到 $10^4\ s^{-1}$ 的变化范围内,相当精确地描述高聚物的粘性.采用Gauss-Newton法,根据实验值,准确地拟合出粘度模型的参数值,此方法对初值选择的要求低、拟合结果的相关性好,方法通用性强.

关键词:粘度模型;参数拟合;Gauss-Newton法

中图分类号:TQ 317.3;O 241.4 **文献标识码**:A

0 引言

粘性是高聚物熔体重要的流变性质之一,它与高聚物熔体流动行为有密切的联系,决定了注塑过程的工艺、设备结构形式及所得制品的性能.在充模流动过程中,塑料熔体经历了复杂的温度、压力和剪切速率变化过程,要完整地描述加工条件的变化对流动性质的影响,就必须知道在各种条件下注塑材料的粘性.虽然能够通过实验测量一定条件下的粘度数据,但无法测量所有条件下的粘度.解决问题的途径是建立能够描述一般条件下材料特性的粘度模型.一旦这类模型建立起来,便能够以有限的实验值为基础,采用一定的拟合方法来确定模型参数,从而以相当的精度计算出复杂条件下的粘度.

在各种粘度模型中,目前常用的有[1]:① 幂律模型,它可以描述熔体在高剪切速率下的'剪切变稀'行为,但在低剪切速率下其精度较差.尽管如此,由于此模型简单,仍然在工程中得到广泛应用.② Cross-Arrhenius模型,它能够在很宽的剪切速率范围内精确地描述熔体粘度变化规律.③ Cross-WLF模型,它能够在温度和压力变化范围较大时,可靠地描述熔体的流变学特性,但此模型形式比较复杂.

粘度模型参数表征了不同高聚物熔体的流变性能.以往采用单纯形法、最小二乘法拟合粘度模型时,常遇到选择初值的困难.初值选择稍有不当,就可能造成迭代发散或精度不足[2,3].本文介绍了经典的Gauss-Newton法,以及Cross-Arrhenius在模型中的应用.该方法具有初值选择的要求低、拟合结果的相关性好、方法通用性强的特点.

1 Gauss-Newton法

Gauss-Newton法的基本思想是利用模型函数的线性近似,将非线性拟合问题转化为线性最小二乘问题,通过求解线性最小二乘问题,得到一系列迭代向量,从而逐步改善初值,直到迭代收敛为止[4].一般过程如下:

设待拟合的模型为

$$y = f(X, C), \tag{1}$$

其中,记 $X = [x_1, \cdots, x_s]^T$ 为参数向量,y 为目标函数的实验测量值,C 为各项实验条件组成的向量.则 $y_i, C_i, i = 1, \cdots, m$ 为第 i 次实验测得的各项指标.在最小二乘意义下拟合式(1),即是求解向量 X,使之满足

$$\min \sum_{i=1}^{m} [y_i - f(X, C_i)]^2. \tag{2}$$

设 k 为迭代进程的标号,则 X^k 为第 k 次迭代结果,当 $k=0$ 时,X^0 表示选定的初值.在 X^k 处以 $d^k = X^{k+1} - X^k$ 为增量,将上式中的模型函数进行一阶Taylor展开并略去高阶微量,得

收稿日期:2000-08-14;修订日期:2000-09-20

基金项目:国家自然科学基金资助项目(19632004);河南省自然科学基金资助项目(984060700)

作者简介:李 宁(1971-),男,河南省新乡市人,郑州工业大学硕士研究生.

$$\min\sum_{i=1}^{m}[y_i - f(X^k, C_i) - \nabla f_i^k \cdot d^k]^2 =$$

$$\sum_{i=1}^{m}[z_i^k, - \nabla f_i^k \cdot d^k]^2, \tag{3}$$

其中，$\nabla f_i^k = \left[\frac{\partial f}{\partial x_1}, \cdots, \frac{\partial f}{\partial x_s}\right]_{X^k, C_i}$，$z_i^k = y_i - f(X^k, C_i)$. 将 z_i^k，∇f_i^k 分别改写成向量和矩阵形式，记：$Z^k = [z_1^k, \cdots, z_m^k]^{\mathrm{T}}$，$A^k = [\nabla f_1^k, \cdots, \nabla f_m^k]^{\mathrm{T}}$，这样可以将式(3)改写为

$$\min \| Z^k - A^k \cdot d^k \| . \tag{4}$$

上式是线性矛盾方程的最小二乘求解，利用正则方程，可求得式(4)的解

$$d = (A^{\mathrm{T}} \cdot A)^{-1} \cdot A^{\mathrm{T}} \cdot Z . \tag{5}$$

这里不记迭代进程的标号 k. 如此，令 $X^{k+1} = X^k + d^k$，$k = k+1$，可以进一步迭代计算. 对于给定的精度 ε，当满足条件 $\| d^k \| \le \varepsilon$ 时，终止迭代过程. 可以证明，采用上述迭代方法可得：

$$\lim_{k\to\infty} \| d^k \| = 0.$$

2　Cross – Arrhenius 粘度模型及其拟合

2.1　Cross – Arrhenius 粘度模型

Cross – Arrhenius 粘度模型为

$$\begin{cases} \eta = \dfrac{\eta_0(T, P)}{1 + (\eta_0 \cdot \dot{\gamma}/\tau^*)^{1-n}} \\ \eta_0 = B \cdot e^{T_b/T} \cdot e^{\beta \cdot P}, \end{cases} \tag{6}$$

其中，η 为粘度；η_0为零剪切速率粘度；$\dot{\gamma}$ 为剪切速率；T 为温度；P 为压力；B，T_b，β，τ^*，n 为与材料性质和外部条件有关的 5 个参数，其中 τ^* 与 n 描述假塑性材料的‘剪切变稀’特性，B 为描述零剪切速率时的粘度，T_b 与 β 分别表征温度和压力对 η_0 的影响，B 与材料分子量 M_w 有关，而且与 $M_w^{3.4}$ 成正比. 只有当剪切速率或压力相当高时，粘度才是温度、压力和剪切速率的函数. 一般情况下 β 值很小，数量级为 10^{-13}，可近似认为 $\beta = 0$. 则 Cross – Arrhenius 模型可修正为四参数模型

$$\eta = \frac{\eta_0(T)}{1 + (\eta_0 \cdot \dot{\gamma}/\tau^*)^{1-n}} ; \tag{7}$$

$$\eta_0 = B \cdot e^{T_b/T}. \tag{8}$$

2.2　拟合过程

2.2.1　求解 η_0

从上述四参数模型可以看出，η_0 是温度的函数，即在式(7)中，当温度一定时，η_0 为参数. 以式(7)为待拟合函数，即 $y = \eta = f(X, C)$，$X = [\eta_0, \tau^*, n]^{\mathrm{T}}$ 为参数向量，$C = [\dot{\gamma}]$ 为变量. 以相同温度 T 下的实验数据$(\eta_i, \dot{\gamma}_i)$为拟合点，应用 G – N 方法，可得温度 T 下的 η_0.

2.2.2　求解 B，T_b

求出各个温度 T_j 的 η_0 后，以式(8)为待拟合的模型函数，即：$y = \eta_0 = f(X, C)$，$X = [B, T_b]$为参数向量，$C = [T_j]^{\mathrm{T}}$ 为变量. 以相同温度下的实验数据(η_0, T_j)为拟合点，应用 G – N 方法，可得参数 B，T_b 的值.

2.2.3　求解 τ^*，n

求出各个温度 T_j 的 η_0 后，将实验数据$(\eta_i, \dot{\gamma}_i)$转化为$(\eta_i/\eta_0, \dot{\gamma}_i \cdot \eta_0)$，并将式(7)改写为

$$\eta/\eta_0(T) = \frac{1}{1 + (\dot{\gamma} \cdot \eta_0/\tau^*)^{1-n}} , \tag{9}$$

以式(9)为待拟合模型函数，即 $y = \eta/\eta_0 = f(X, C)$，$X = [\tau^*, n]^{\mathrm{T}}$ 为参数向量，$C = [T_j]$为变量. 以$(\eta_i/\eta_0, \dot{\gamma}_i\eta_0)$为拟合点，应用 G – N 方法，可得参数 τ^*，n 的值.

3　分析与结论

采用上述方法对几十种高聚物材料进行拟合，并且采用以下公式计算复合相关系数 r[5]：

$$r^2 = 1 - \sum_{i=1}^{m}(\eta_i - \hat{\eta})^2 / \sum_{i=1}^{m}(\eta_i - \bar{\eta})^2, \tag{10}$$

其中，η_i 为第 i 次实验值；$\hat{\eta}$ 为由拟合参数计算的理论值；$\bar{\eta}$ 为实验值的平均值. 将 4 种材料的拟合结果列于表 1，4 种材料的拟合曲线如图 1 所示.

表 1　4 种材料的参数拟合结果表

材料	B	T_b	τ^*	n	相关系数 r
ABS 301	1.40e – 4	8441	100523	0.2712	0.997
ABS 301m	5.22e – 5	8839	96689	0.2649	0.993
LDPE AH40	4.33	3286	31673	0.3155	0.991
PS gp525	5.95e – 8	12052	31522	0.2576	0.997

说明 拟合时采用相同的迭代初值.

采用相同的初值可以对所有的不同材料的实验数据进行拟合，这一点从一个侧面说明上述拟

合方法对初值选择的要求是相当宽松的，而且收敛速度相当快，一般经过5～20次迭代，即可使精度 ε 达到 10^{-6}.

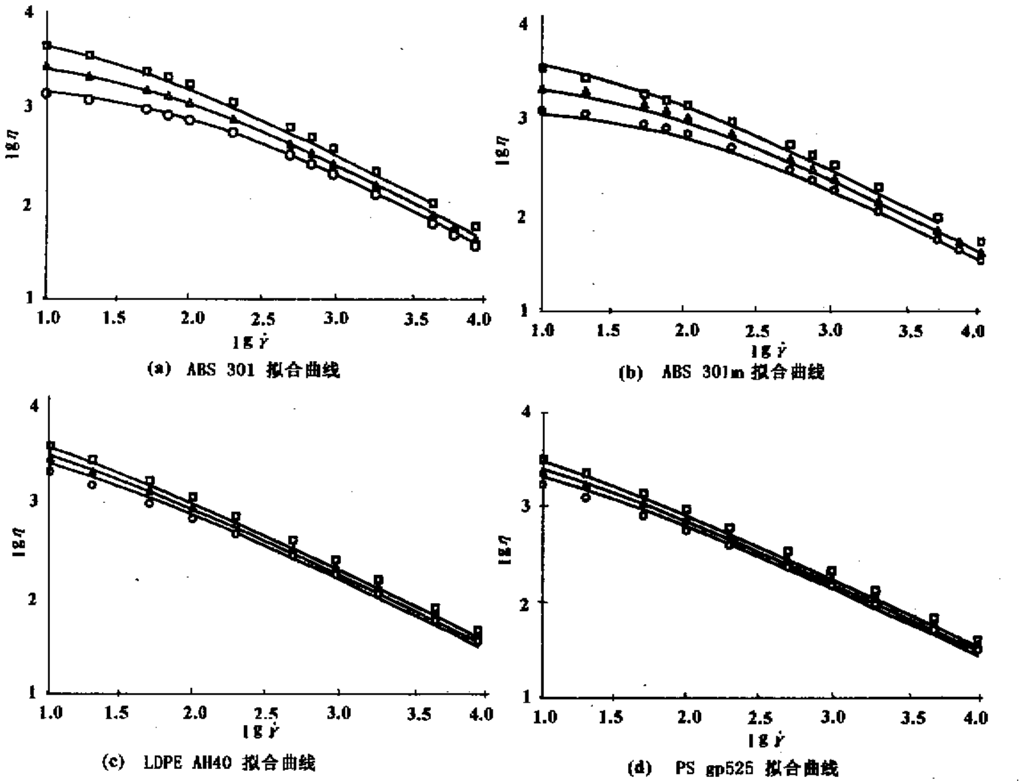

图1　4种材料的拟合曲线

将大量的拟合理论值与实测值相比较可以发现：低剪切速率时，相对误差小；高剪切速率时，相对误差大；低温度下相对误差小；高温度下相对误差大. 这是因为最小二乘法从总体上考察所有数据，认为它们具有相同的精度和权重，拟合产生的绝对误差是依概率随机分布的. 适当增加高温高剪切速率下的数据数量，可以在一定程度上改善相对误差.

另外，应指出以下两点：① Gauss－Newton方法在实用中，有可能在式(5)中遇到病态矩阵求逆的困难. 但是，由于粘度、温度、剪切速率的测量不可避免地存在误差，更由于模型本身是经验公式，而非严格的理论公式，所以在粘度模型拟合的具体问题中，不会发生上述不利情况. ② 为了在实验基础上尽量保持 η_0 的可靠性，所以在前面四参数模型的拟合过程中，人为地以 η_0 为中间过渡，分别拟合参数 B，T_b 和 τ^*，n. 当不需要过多考虑 η_0 的实际工程意义时，只应用一次Gauss－Newton方法即可将4个参数同时求出，这样可以得到更理想的拟合结果，大多数材料相关系数 r 大于0.998.

以上分析说明，本文所述的方法能够令人满意地拟合出粘度随温度和剪切速率变化的关系.

参考文献：

[1] 申长雨，陈静波，李　倩. 塑料模具计算机辅助工程[M]. 郑州：河南科学技术出版社，1998.

[2] 张　杰，唐志玉，王鹏驹. 注塑级塑料粘性模型研究[J]. 塑料工业，1995，23(3)：39－41.

[3] 张　杰，王克立，王鹏驹. 塑料熔体充模流动粘性模型的数值求解[J]. 中国塑料. 1998，12(4)：101－105.

[4] DOUGLAS M Bates，DONALD G Watts. 非线性回归分析及其应用[M]. 韦博成，万方焕，朱宏图，译. 北京：中国统计出版社，1997.

[5] 阿姆斯塔特 B L. 可靠性数学[M]. 彭兴文，译. 北京：科学出版社，1978.

(下转69页)

（上接 57 页）

G – N Fitting Method of Polymer Viscosity Mold

LI Ning，CHEN Jing – bo，SHEN Chang – yu

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

Abstract：Viscosity mold is always used to describe viscous behaviors of polymer in the process of numerical simulation of polymer processing. Cross – Arrhenius mold can describe viscosity of polymer accurately with shear velocity ranging between $10^0\ s^{-1}$ to $10^4\ s^{-1}$ under various conditions of temperature and pressure. In order to fit parameters' values of viscosity mold with accuracy based ontest，this paper introduces Gauss – Newton method. The advantages of this method are as follows：no rule of choosing initial parameter，ideal relevance of fitting results and adaptability for different molds.

Key words：viscosity mold；parameter fitting；Gauss – Newton method