

聚乙烯熔体的离散松弛时间谱与熔融指数的关系

王 进 梁瑞凤** 郭少锋

(中国科学院化学研究所 工程塑料国家工程研究中心 北京 100080)

摘 要 该文通过动态线性小振幅剪切震荡实验所得的聚乙烯熔体储能模量 $G'(\omega)$ 和耗能模量 $G''(\omega)$ 数据, 采用最小二乘法线性回归、正则法和非线性回归法分别计算得到离散松弛时间谱, 比较三种方法得到结果的差别, 讨论计算参数、温度和材料对离散松弛时间谱影响。

关键词 松弛时间谱, 最小二乘法, 线性回归, 正则法, 非线性回归法

粘弹性材料在线性粘弹性范围内, 应力与应变之间的关系可表示为^[1-3]:

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

这就是 Boltzmann 叠加原理的表示形式, 其中 τ 为偏应力张量, $\dot{\gamma}$ 为形变速率张量, $G(t)$ 为线性松弛模量, $G(t)$ 为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 Maxwell 模型, $G(t)$ 可表示为:

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

其中 g_i 、 λ_i 分别代表广义 Maxwell 模型中第 i 组 Maxwell 元件的弹性模量和松弛时间, (g_i, λ_i) 组成材料的离散松弛时间谱, 是材料性质。将(2)代入(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。在非线性的粘弹性理论中, 离散松弛时间谱也十分重要, 如 KBKZ 型积分型 Wagner 本构方程^[4]:

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

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。因此获得材料可靠、准确的离散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。

本工作以聚合物熔体为对象, 采用小振幅剪切震荡实验得到的线性储能模量 $G'(\omega)$ 和耗能模量 $G''(\omega)$ 数据, 采用不同的计算方法得到离散松弛时间谱并予以比较, 研究了计算参数、温度和材料对离散松弛时间谱的影响。

* 1998-04-14 收稿, 1998-10-21 修稿; 国家自然科学基金资助课题(基金号 29504034); ** 通讯联系人

1 实验部分

实验选用北京燕山石化公司生产的低密度和高密度聚乙烯树脂各两种,见表 1. 为便于流变测试,将各种材料注塑成型为 100mm×3mm 的圆片,然后裁剪为直径 25mm 的样品.

Table 1 Four Polyethylenes used in the paper

No.	Product No.	Density (g/cm ³)	MFI (g/10min)	Application field
LDPE1	1F7B	0.923	8.7	Injection
LDPE2	112A-1	0.921	1.93	Blow molding
HDPE1	5000S	0.954	0.92	Extrusion
HDPE2	7000F	0.956	0.044	Extrusion

使用美国 Rheometric Scientific 公司生产的动态应力流变仪 DSR-200 进行线性粘弹性表征,实验温度为 170℃、190℃ 和 210℃,夹具为直径 25mm、间距 1mm 的平行板. 首先进行动态应力扫描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得到样品在实验频率范围内(0.1~250rad/s)的储能模量 $G'(\omega)$ 和耗能模量 $G''(\omega)$ 数据,再利用随机配置的该公司软件 Rhecalc 进行离散松弛时间谱的计算和分析.

2 结果与讨论

2.1 离散松弛时间谱的计算方法

在线性粘弹性范围内,采用广义 Maxwell 模型,储能模量 $G'(\omega)$ 和耗能模量 $G''(\omega)$ 可表示为^[1~3]:

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

(5)

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

(6)

其中 (g_i, λ_i) 为离散松弛时间谱, ω_j 为剪切震荡频率. 因此理论上只需根据实验所得不同频率 ω_j 下的 $G'(\omega_j)$ 和 $G''(\omega_j)$ 数据进行回归分析,即可计算离散松弛时间谱,这是获得离散松弛时间谱的基本原理. 现在计算离散松弛时间谱广泛采用的数学方法主要有最小二乘法线性回归^[5,6]、正则法^[7~9]和非线性回归法^[10~12].

2.1.1 最小二乘法线性回归 由 M 组 $[G'(\omega_j), G''(\omega_j)]$ 实验数据确定具有 N 个时间常数的松弛时间谱 (g_i, λ_i) ,根据最小二乘法原理,只需求解^[5~7]:

$$\sum_{j=1}^M \left[\left(\sum_{i=1}^N \frac{1}{G'(\omega_j)} g_i \frac{(\omega_j \lambda_i)^2}{1 + (\omega_j \lambda_i)^2} \right)^2 + \left(\sum_{i=1}^N \frac{1}{G''(\omega_j)} g_i \frac{\omega_j \lambda_i}{1 + (\omega_j \lambda_i)^2} \right)^2 \right] = \text{Min}$$

(7)

最常用的方法是首先在对数时间轴 $[\lambda_a, \lambda_b]$ 上求得平均分布的 N 组松弛时间 λ_i 代入式(7),将问题转化为多元线性回归问题,采用标准的 Gauss Jordan 消元法、广义逆法、Householder 变换法等即可求解.

采用线性回归的方法十分简单、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)的求解却是一种病态(ill-posed)问题^[13],求得 g_i 的标准偏差较大. 线性回归

方法主要用于线性粘弹性物料函数间的转换^[14].

2.1.2 正则法 如上所述,式(7)的求解在数学上为病态问题,为改善单纯采用线性回归法的不足,Honerkamp 和 Weese^[7]提出采用 Tikhonov 正则法将式(7)化为

$$\sum_{j=1}^M \left[\left(\sum_{i=1}^N \frac{1}{G'(\omega_j)} g_i \frac{(\omega_j \lambda_i)^2}{1 + (\omega_j \lambda_i)^2} \right)^2 + \left(\sum_{i=1}^N \frac{1}{G''(\omega_j)} g_i \frac{\omega_j \lambda_i}{1 + (\omega_j \lambda_i)^2} \right)^2 \right] + \lambda^* \sum_{i=1}^N g_i^2 = \text{Min} \tag{8}$$

式中 λ^* 为正则常数,可通过 Mallows 方法^[15]求得.此方法求得的 g_i 的标准偏差较小,因而当比较关心离散松弛时间谱的形状时通常采用正则法^[14].

2.1.3 非线性回归法 由式(7)如果同时计算 g_i 和 λ_i ,则问题为多元非线性模型回归问题,Baumgaertel 和 Winter^[10,12]使用此方法发现可得到 g_i 均为正值的结果,但这种方法无法得到 g_i 的标准偏差,不便于对结果进行分析^[14].

2.2 线性粘弹性数据

2.2.1 动态应力扫描结果 四种样品的动态应力扫描结果如图 1 所示,测试条件为剪切应力范围 1~5000Pa,温度 190℃,动态振动频率 1rad/s.由图可见四种样品均存在较宽的线性粘弹性范围,因而选择线性动态频率扫描的应力为 100Pa.由图 1 可知,在相同测试条件下四种样品的粘弹性强弱顺序为 HDPE2 > HDPE1 > LDPE2 > LDPE1,其次序与 MFI 结果一致.

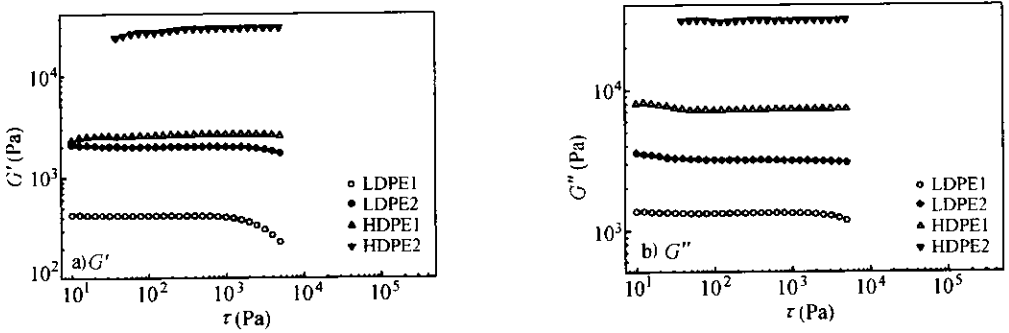


Fig. 1 Dynamic modulus as a function of stress

2.2.2 动态频率扫描结果 四种样品动态频率扫描得到的储能模量 $G'(\omega)$ 和耗能模量 $G''(\omega)$ 如图 2 所示,测试条件为温度 190℃,剪切应力为 100Pa,动态频率范围 0.1~250rad/s.由图 2 可知四种材料均呈现高分子熔体典型的粘弹性行为.分析四种材料 G' 与 G'' 交点处的模量和特征频率(见表 2),可知 HDPE2 熔体的缠结网最强,熔体强度最高;LDPE1 熔体的缠结网最弱,熔体强度最低;HDPE1 熔体的缠结网较弱,熔体强度较高;LDPE2 熔体的缠结网较强,熔体强度较弱.为便于比较,图 3 给出四种材料线性粘弹性动态模量随频率变化的实验结果.

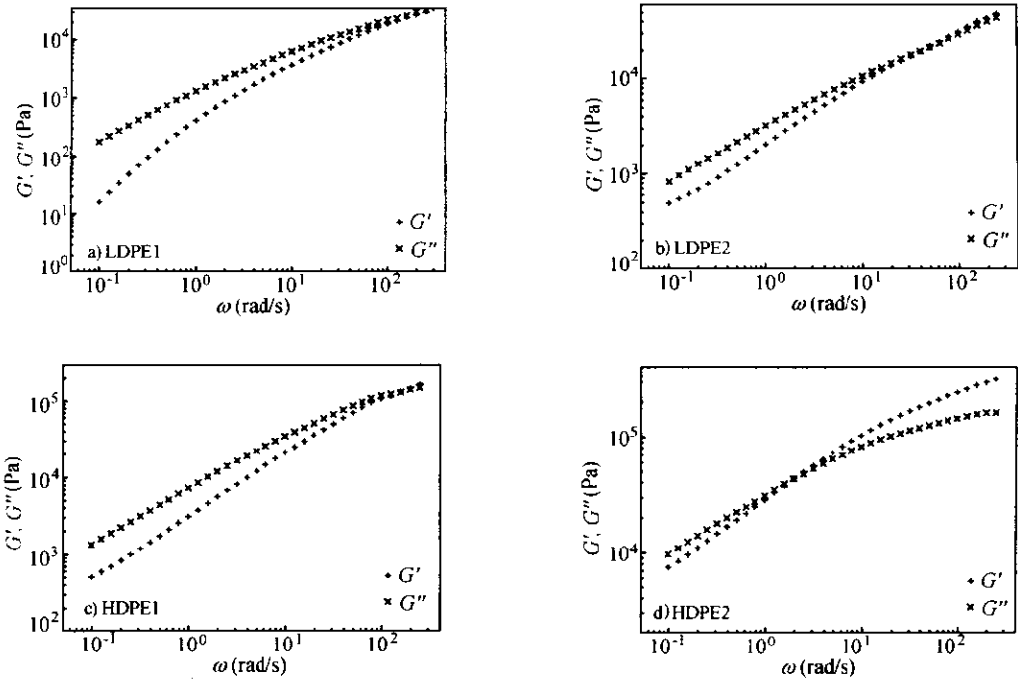


Fig. 2 Linear viscoelastic data

Table 2 Moduli and characteristic frequency of G'/G'' crossover for four melts (190℃)

No.	$G' = G''$ (Pa)	ω_c (rad/s)	$t_c = 1/\omega_c$ (s)
LDPE1	3.0622×10^4	283.20	0.0035
LDPE2	1.9694×10^4	42.495	0.0235
HDPE1	1.3179×10^5	163.61	0.0061
HDPE2	4.1784×10^4	1.9113	0.5232

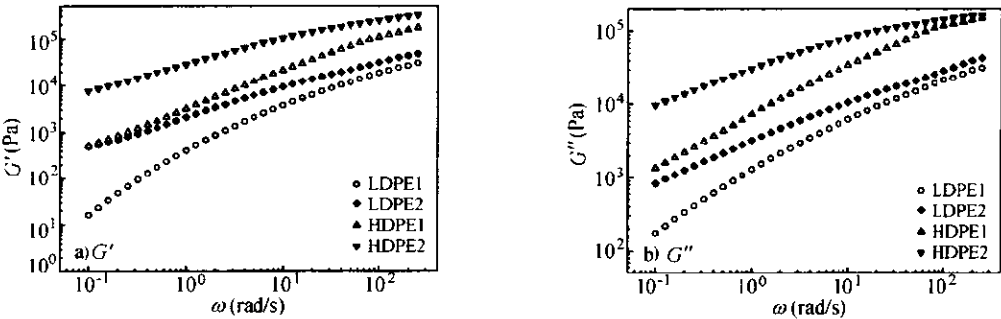


Fig. 3 Dynamic moduli for four melts

2.3 离散松弛时间谱的计算结果及比较

根据以上线性粘弹性数据分别采用不同的计算方法可以计算四种材料的离散松弛时

间谱. 由于采用不同材料研究离散松弛时间谱所得结论基本相同, 在此仅选择 HDPE2 (190℃) 数据为例加以讨论. 考虑到计算松弛时间谱时采用的松弛时间数 N 和松弛时间范围 $[\lambda_a, \lambda_b]$ 各不相同, 为便于比较, 采用归一化处理方法^[5,6], 即所有 g_i 均除以归一化常数 h

$$h = \frac{\ln(\lambda_b/\lambda_a)}{N-1} \quad (9)$$

得到

$$g_i^* = \frac{g_i}{h} \quad (10)$$

2.3.1 松弛时间数目 N 的影响 为比较松弛时间数目 N 的影响, 采用三种方法在相同松弛时间范围 ($4 \times 10^{-3} \sim 10^1$ s) 分别计算了 $N=5, 8, 10, 20, 30, 40$ 的松弛时间谱, 结果见图 4 (由于采用双对数坐标, 松弛模量为负值的数据未能画出). 计算结果表明, 采用最小二乘法线性回归时当 N 大于 20 时, 程序无法计算得到松弛时间谱, 因而只有 N 为 20 以下的数据. 当 N 为 5 和 8 时计算结果有相近的变化趋势, 而当 N 较大时则有较大的差别, 同时随着 N 值增加松弛模量中的负数明显增多, 当 $N=20$ 时, 诸松弛模量中模量为负值的模数达到 9 个, 参见图 4a. 采用正则法, 不同 N 值松弛谱的变化趋势基本相近, 但随着 N 值增大, 松弛模量中的负数增多, 导致不同松弛谱间分散性较大, 参见图 4b. 采用非线性回归法, 不同 N 值计算所得松弛时间谱有相同的变化趋势, 基本可以重合, 因而 N 的选择对非线性回归法的计算结果影响不大, 参见图 4c.

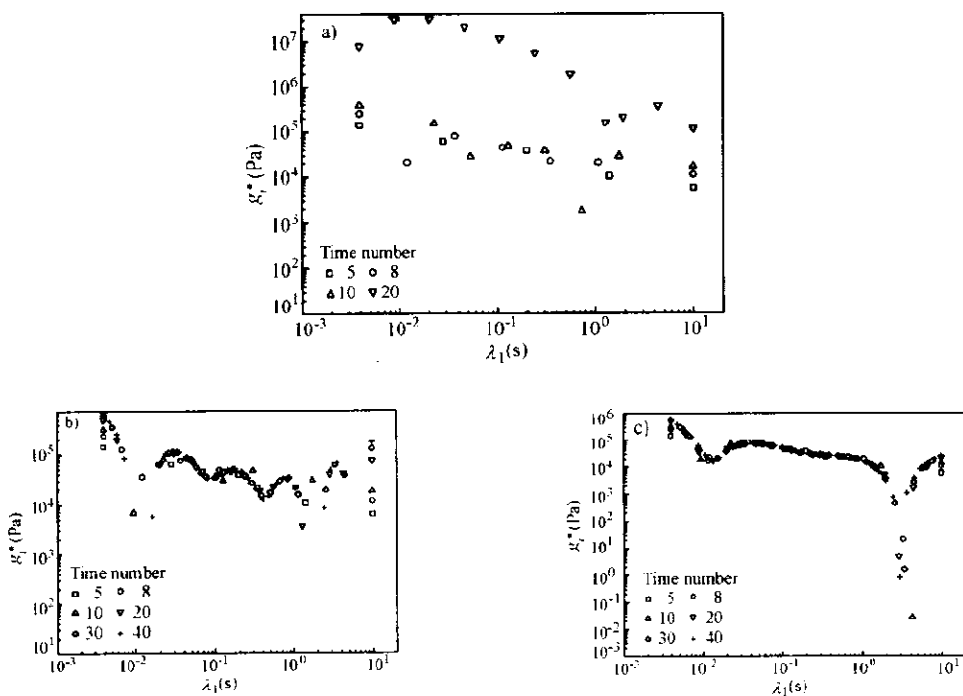


Fig. 4 Effect of relaxation time numbers on relaxation spectrum
a) Linear regression; b) Regularization method; c) Nonlinear regression

按式(5)和(6)由松弛谱可以计算储能模量 $G'(\omega)$ 和耗能模量 $G''(\omega)$, 并进一步计算其与实验值的拟合偏差, 结果见表 3, 发现不同计算方法和不同松弛时间常数所得松弛谱对动态模量实测值的拟合偏差相近. 因此就拟合线性粘弹性实验数据而言, 不同计算方法和不同松弛时间数目对拟合精度影响不大.

Table 3 G' and G'' data fitting error of relaxation spectrum using different calculation methods and different relaxation time numbers (HDPE2, 190℃)

N	Linear		Regularization		Nonlinear	
	G'	G''	G'	G''	G'	G''
5	0.1186	0.0694	0.1182	0.0699	0.1186	0.0694
8	0.0973	0.0653	0.1009	0.0636	0.0977	0.0650
10	0.0793	0.0546	0.0906	0.0516	0.1037	0.0618
20	0.1544	0.0488	0.0920	0.0441	0.1325	0.0775
30			0.0932	0.0447	0.1506	0.0859
40			0.0940	0.0448	0.1633	0.0930

2.3.2 松弛时间范围 $[\lambda_a, \lambda_b]$ 的影响 在离散松弛时间谱的计算中, 一般先确定松弛时间范围求得 λ_i , 然后再计算 g_i . 常用的方法是采用实验频率上下限的倒数作为松弛时间的范围, 也可选择其它数值作为松弛时间的范围. 本文选择实验频率的倒数作为松弛时间范围的基准, 然后将此范围的上下限分别扩大一个和两个数量级, 以研究松弛时间范围的影响. 取 $N = 20$, 采用正则法和非线性回归法, 松弛时间范围的影响结果见图 5. 由图可见, 随着松弛时间范围的变宽, 松弛谱的形状有一定差别. 由于正则法计算出的松弛谱中有少数模量值为负值, 松弛谱形状失真明显, 不如非线性回归法结果具有规律. 随着松弛时间范围的拓宽, 长松弛时间端和短松弛时间端在往拓宽的方向延伸的同时其模值量也有所减小, 而中间部分模量值基本不变, 参见图 5b. 采用最小二乘法线性回归, 当松弛时间范围增大后, 能够求解的 N 值减小, 当范围为 $4 \times 10^{-5} \sim 10^3$ s 时, 则根本无解, 而且模量为负值的模式数较多.

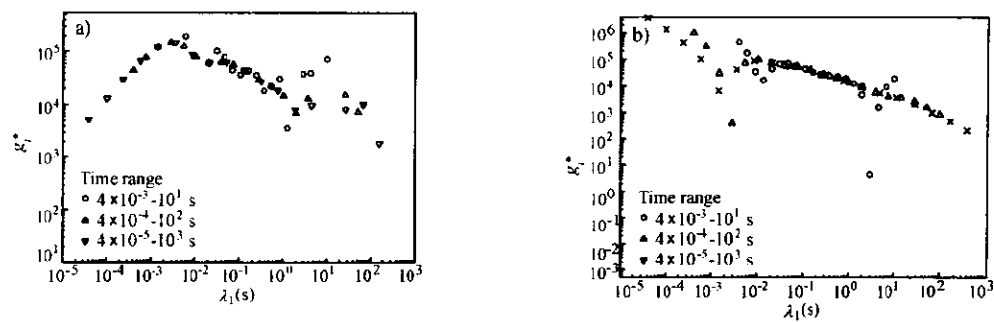


Fig. 5 Effect of relaxation time ranges on relaxation spectrum
a) Regularization method; b) Nonlinear regression

该结果一方面表明要尽可能在宽的动态频率范围内进行线性粘弹性测试, 以扩大松

弛时间谱范围, 另一方面表明离散谱在描述材料线性粘弹性方面具有足够的准确性, 当松弛时间范围较窄时, 超过最长松弛时间的各模数将反映在最后松弛时间模式的模量值中, 比最短松弛时间还要慢的各模数则反映在最短松弛时间模式的模量值中. 根据松弛谱所得到的 $G'(\omega)$ 和 $G''(\omega)$ 计算值与实验值相比较, 并通过计算其标准偏差, 表明松弛时间范围变化对拟合精度同样无明显影响.

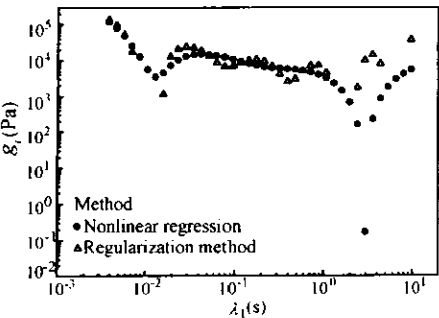


Fig. 6 Effect of calculation methods on relaxation spectrum ($N = 40$, 190°C)

2.3.3 计算方法的影响 前面讨论了松弛时间数目和松弛时间范围对松弛谱计算结果的影响, 同时也考虑了计算方法的影响. 发现当松弛时间数目较大时, 因线性回归法、正则法所得模量会出现负值, 三种方法所得的松弛时间谱差异较大. 图 6 是当 $N = 40$ 时正则法和非线性回归法得到的材料 HDPE2 的未经归一化的松弛谱, 图中数据十分清楚地表明这一点. 但研究还表明, 当松弛时间常数数目 N 较小时, 采用不同的计算方法所得松弛谱基本相同. 表 4 给出了 HDPE2 材料在 190°C 下三种计算方示当 $N = 5$

时得到的诸 g_i 值, 可以看出相同模式下松弛模量间差异很小. 而且在线性粘弹性实验数据拟合方面, 三种方法计算得到的松弛谱描述能力基本相同, 参见表 3.

Table 4 Effect of calculation methods on relaxation spectrum (HDPE2, 190°C)

Relaxation Time (s)	Relaxation moduli (Pa)		
	Linear	Regularization	Nonlinear
0.00396	277490	275860	274610
0.0281	122710	123190	123370
0.1986	75638	75536	73757
1.4059	20668	20685	21408
9.9527	11869	11867	9426

因此, 采用线性回归法求得 g_i 结果十分依赖于 λ_i 的选择及松弛谱数目 N 的选择, 而且在 N 较大时经常得到无物理意义的负值, 导致 g_i 结果往往不足以表征出物料的松弛谱, 其标准偏差较大. 利用正则法可以改善线性回归法的不足, 求得的 g_i 结果标准偏差较小, 但在 N 较大时同样会有 $g_i < 0$ 的情况发生. 非线性回归法最为可靠, 可以得到 g_i 均为正值的结果, 而且松弛时间常数数目和范围选择余地较大.

2.4 温度对松弛谱的影响

为了考虑温度对 HDPE2 材料松弛谱的影响, 还测定了物料在 170°C 、 210°C 温度下的线性粘弹性数据, 并计算其松弛时间常数为 40, 松弛时间范围为 $4 \times 10^{-5} \sim 10^3 \text{ s}$ 情况下的松弛谱. 应用正则法和非线性回归法计算得到的温度分别为 170°C 、 190°C 、 210°C 的松弛谱如图 7. 由图可以看出, 正则法得到的松弛谱数据规整性不如非线性回归法好, 但结果都表明, 不同温度下松弛谱的形状基本相同, 差别主要体现在长松弛时间端少数模式模量

值的变化,其模量随温度升高而降低,这一结果正是反映了松弛时间具有谱式分布是由高分子的结构特点所决定.由于高分子具有运动单元的多重性,因而温度改变必然引起松弛谱或多或少的变化.因实验温度均高于熔点,所以温度从 170℃ 提高到 210℃ 并不导致松弛谱形状的根本变化,而仅仅改变了缠结网的蠕变能力.

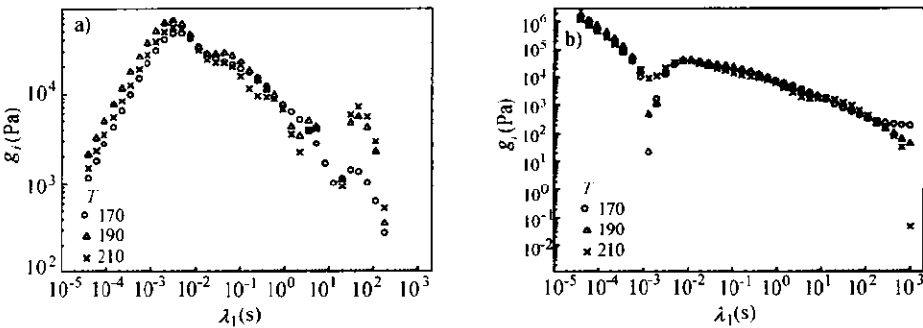


Fig.7 Effect of temperature on relaxation spectrum ($N=40$)

2.5 材料性质对松弛谱的影响

松弛时间谱是物料线性粘弹性的流变表征手段和数学描述方法之一,由于高分子链结构的多样性,不同材料会表现出完全不同的松弛谱分布.图 8 比较了实验所用四种聚乙烯熔体在 190℃ 下应用非线性回归法计算得到的松弛谱.由图可以看出,尽管四种材料均为聚乙烯,但松弛谱存在极为显著的差别,尤其在长松弛时间端的明显差异强烈地揭示出四种熔体具有完全不同的缠结网结构.由于缠结网结构与链分子量、分子量分布密切相关,人们正在尝试根据线性粘弹性数据预测出物料的分子量及分子量分布信息^[16].

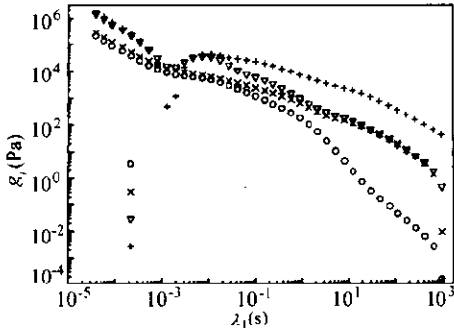


Fig. 8 Effect of materials on relaxation spectrum-nonlinear regression ($N=40, 190^{\circ}\text{C}$)

REFERENCES

1 Ferry J D. Viscoelastic Properties of Polymers, New York: Wiley, 1980. 56~67
2 Jiang Tiqian(江体乾). Industrial Rheology(工业流变学). Beijing: China Chemical Industry Press, 1995. 188~209
3 Xu Yuanze(许元泽). Polymer Structure Rheology(高分子结构流变学), Chengdu: Sichuan Education Press, 1988. 63~80
4 Wagner M H, Laun H M. Rheol. Acta, 1978, 17(2): 138~148
5 Laun H M. J Rheol, 1986, 30(2): 459~501
6 Orbey N, Dealy M. J Rheol, 1991, 35(6): 1035~1049
7 Honerkamp J, Weese J. Macromolecules, 1989, 22(11): 4372~4377
8 Elster C, Honerkamp J. Macromolecules, 1991, 24(1): 310~314

- 9 Honerkamp J, Weese J. *Rheol Acta*, 1993, 32(1): 65~73
- 10 Baumgaertel M, Winter H H. *Rheol Acta*, 1989, 28(6): 511~519
- 11 Baumgaertel M, Winter H H. *J Non-Newtonian Fluid Mech*, 1992, 44: 15~29
- 12 Winter H H. *J Non-Newtonian Fluid Mech*, 1997, 68: 225~239
- 13 Honerkamp J. *Rheol Acta*, 1989, 28(5): 363~371
- 14 Rhecalc User's Guide, Rheometric Scientific, 1994
- 15 Mallows C L. *Technometrics*, 1973, 15(4): 661~675
- 16 Wasserman S H. *J Rheol*, 1995, 39(3): 601~625

THE RELATIONSHIP BETWEEN MELT INDEX AND DISCRETE RELAXATION TIME SPECTRUM OF POLYETHYLENE MELTS

WANG Jin, LIANG Ruifeng, GUO Shaofeng

(State Engineering Research Center of Engineering Plastics, Institute of Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract By using dynamic stress rheometer-DSR-200, linear viscoelasticity of four polyethylene melts has been characterized by small amplitude oscillatory shear test. From data of storage moduli $G'(\omega)$ and loss moduli $G''(\omega)$, discrete relaxation spectra have been obtained for four polyethylene melts by means of linear regression method, regularization method and nonlinear regression method, respectively. Effects of the calculation methods, computing parameters, temperatures and materials on the spectrum have been discussed. It was found that computing parameters-relaxation time numbers and relaxation time range have a strong effect on linear regression and regularization method, but less influence on nonlinear regression method. Three calculation methods can obtain nearly the same relaxation spectrum when choosing fewer relaxation time numbers, but quite different results when choosing more relaxation time numbers. Both temperature and materials have strong effects on discrete relaxation spectrum due to the structural characteristic of polymers. It is concluded that nonlinear regression method seems to be the best method for the calculation of the discrete relaxation spectrum.

Key words Discrete relaxation spectrum, Least square method, Linear regression, Regularization, Nonlinear regression