

从静态应力松弛实验求材料准松弛 时间谱的一种数值计算方法*

裘恽明 吴其晔 周继志

(青岛化工学院高分子材料工程系, 青岛, 266042)

摘 要

避开繁琐困难的函数求解过程, 采用数值计算方法, 从常规的静态应力松弛实验, 直接求被测材料的松弛单元的表观松弛强度. 主松弛时间 τ_0 由单一-MAXWELL 模型求得, 其他松弛时间分别约取为 $10^{-2} \cdot \tau_0$, $10^{-1} \cdot \tau_0$,

$10^1 \cdot \tau_0$, $10^3 \cdot \tau_0$. 应力松弛方程取 5 参数模型, 记为 $\sigma(t) = \epsilon_0 \sum_{i=1}^5 a_i \cdot e^{-t/\tau_i}$

$= \sum_{i=1}^5 A_i \cdot e^{-t/\tau_i}$. 谱的强度 a_i (或 A_i) 通过多元线性回归, 由最小二乘法确定.

对一种天然橡胶试样在不同温度下的松弛曲线进行处理, 回归值与原始实验值吻合良好, 不同温度下的松弛单元对总松弛的贡献, 反映出温度对松弛过程的活化作用.

关键词 松弛时间、静态应力松弛实验、数值计算方法

松弛时间是表征高聚物运动单元的一种尺度. 尽管按单一的 MAXWELL 模型推得的运动方程, 给出只具有单一松弛时间的指数形式的响应, 但在处理实验数据时仍以它简单实用而被人们采用^[1,2]. 严格地讲, 由于实际高聚物分子量的多分散性以及运动单元的多重性, 仅用单一的 MAXWELL 模型描述运动单元的松弛过程是不恰当的, 它无法从微观角度, 从分子运动机理方面定量地描述松弛单元的松弛过程. 而松弛谱是描述聚合物材料粘弹性对时间或频率依赖关系的最一般函数, 微观上表征着不同结构单元对松弛运动的贡献, 宏观上联系着松弛模量、动态粘度等各种粘弹性函数. 因此, 一种好的实验结果最终都希望以谱的形式作出报告.

Alfrey 和 Schwarzl 等人^[3-7], 根据粘弹函数之间严格的数学关系用 Fourier 或 Laplace 变换的方法来确定松弛谱. 这些公式尽管形式较简单, 但需要确定松弛模量随时间变化的函数形式 $E(t)$, 或需采用昂贵的粘弹谱仪, 确定动态模量随频率变化的函数形式 $E'(\omega)$ 和 $E''(\omega)$. 本文基于对高聚物松弛机理的理解, 设计一种数值计算方法, 由采集常规仪器测得的实验数据, 直接求取材料的准松弛时间谱.

* 1992年4月1日收到

模 型 的 建 立

自由体积理论认为, 在 T_g 时, 聚合物中链段开始运动. 此时松弛过程不仅含有瞬间的弹性变化, 更主要的是与时间有关的粘性形变, 松弛过程变慢, 宏观上采用常规仪器是可以测量到这一缓慢的变化过程. 但尽管都是链段运动, 松弛单元的尺度也是有差异的, 且在特定条件下是以某种运动单元为主, 其分布应类似于高斯 (Gaussian) 分布, 连续变化的. 高聚物正是由于存在着这种连续变化松弛时间的运动单元, 宏观上才能测到一条连续的应力松弛曲线.

基于对聚合物松弛机理的理解, 模型建立基于下述基本观点:

1. 线型无定形高聚物的松弛过程是按

$$\sigma_{(t)} = \varepsilon_0 \sum_i a_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} = \sum_i A_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (1)$$

运动方程变化的. 式中, t ——时间, s; $\sigma_{(t)}$ —— t 时刻测量的应力值, Pa; ε_0 ——形变; a_i ——第 i 个松弛单元“谱强度”, Pa; A_i ——第 i 个松弛单元的表现松弛强度, Pa; τ_i ——第 i 个松弛单元松弛时间, s.

2. 外界条件 (如温度等) 一定时, 运动单元总是以某种尺度为主, 宏观上的测量主要反映该主运动单元的贡献, 且对总的松弛过程贡献最大.

3. 在主松弛单元松弛时间 τ_0 附近, 按对数形式变化选取次松弛单元松弛时间.

① 点认为, 材料松弛过程主要由几个松弛时间分别为 τ_i 的微观运动模式决定, 因此, 采用有限个松弛单元运动方程形式. 由 (1) 式可以看出, 当 $t \rightarrow \infty$ 时, $\sigma_{(t)} \rightarrow 0$, 表明线型材料在给定量变后, 大分子处于不平衡的构象, 经不同松弛时间运动单元的松弛, 内应力逐渐减小, 过渡到新的平衡状态.

② 点认为, 不同松弛时间的运动单元对总的松弛过程的贡献应基本呈正态分布, 且松弛行为与外部测量条件密切相关. 在确定的温度下, 总是那个松弛时间与外部测量时间相当的结构单元的运动对总松弛过程的贡献最大. 因此可以由静态应力松弛曲线, 利用单一的 MAXWELL 模型按文献 [1] 给出的方法确定主运动模式的松弛时间 τ_0 .

③ 点认为, 宏观测量的松弛曲线基本为主运动单元的松弛结果, 但次松弛单元的松弛对总的松弛过程也有一定的作用, 考虑到松弛单元的多重性, 松弛时间应有一较宽的分布, 在主松弛时间 τ_0 附近, 按对数坐标分别约取 $\tau_1 = 10^{-2} \cdot \tau_0$, $\tau_2 = 10^{-1} \cdot \tau_0$, $\tau_3 = 10^0 \cdot \tau_0$, $\tau_4 = 10^1 \cdot \tau_0$, $\tau_5 = 10^3 \cdot \tau_0$. τ_i 随温度的变化做相应的调整, 所遵循的原则是 (1) A_i 需有明确的物理意义, (2) A_3 应为最大值, (3) 要求回归的结果均方根偏差为最小, 构成五单元模型, 该模型运动方程记为:

$$\sigma_{(t)} = A_1 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_2}} + \dots + A_5 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_5}} \quad (2)$$

认为 5 种运动模式的叠加基本完整描述了宏观松弛过程的全貌, 也反映出微观结构单元运动的状态. 其中 τ_i 分布与 A_i 的大小表征着不同材料在不同运动条件下松弛过程的差异, A_i 可由数值计算方法确定.

数 值 方 法

由 (2) 式可以看出, 该运动方程是五个 MAXWELL 模型数学表达式的叠加, 从形式上看, 包含有 10 个未知参数, 且各参数之间是非线性的, 若仅有理论与实验值偏差最小这一唯一的约束条件, 一般只有采用最优化处理方法, 但由于参数太多, 不但计算过程复杂, 而且最终可能多个解. 因此对 (2) 式要解决两个问题: 一是要使其线性化, 以利于数学处理, 尽可能得到唯一解. 二是要尽量地减少未知参数, 以便提高运算速度. 根据 2 和 3 两个基本观点的设想, 一旦主松弛时间确定, 并适当地选择次松弛单元松弛时, 上述问题有可能解决.

为了便于讨论令

$$\sigma_{(t)} = Y; \quad e^{-\frac{t}{\tau_i}} = X_i$$

则有

$$Y = A_1 X_1 + A_2 X_2 + \cdots + A_5 X_5 \quad (3)$$

可以看出, (3) 式为多元线性方程的特殊形式, 零次项系数为零. 式中 $A_1, A_2, \cdots, A_5$ 为待定参数, 又称为 Y 对 $X_1, X_2, \cdots, X_5$ 的偏回归系数.

根据多元线性回归方法可知, 如果已有 M 组实验数组, 希望根据这些数据来估计上述回归方程中各待定参数 $A_i (i=1, 2, \cdots, 5)$ 可采用最小二乘法, 因为各参数最小二乘估计值可使实验数据 Y_k 与回归值 $\hat{Y}_k$ 之间的残差的平方和

$$Q = \sum_{K=1}^M (Y_K - \hat{Y}_K)^2 = \sum_{K=1}^M (Y_K - A_1 X_{1K} - A_2 X_{2K} - \cdots - A_5 X_{5K})^2$$

达到最小. 根据多元函数求极值的原理, 此时必满足下列方程组

$$\frac{\partial Q}{\partial A_1} = 0, \quad \frac{\partial Q}{\partial A_2} = 0, \quad \cdots, \quad \frac{\partial Q}{\partial A_5} = 0$$

由此即可求出其正规方程组. 由线性代数可知, 此方程组可用高斯 - 主元素消去法求解. 解出的值可分别作为 $A_1, A_2, \cdots, A_5$ 的最小二乘估计值. 将该值代入 (3) 式后, 即可求出回归方程的具体形式.

上述过程采用自编程序在计算机上处理.

实 验 实 例

实验共选择了 4 个温度. 样品为天然橡胶. 仪器采用上海化机四厂生产的 XY-I 型应力松弛仪.

在恒定温度下将条状样品 ($40 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$) 在小于 1 秒内拉伸 20mm, 并维持该形变, 由自动记录仪记录应力随时间变化的曲线.

根据单一的 MAXWELL 模型, 在实验曲线上求出 $\sigma_t/\sigma_0 = 0.368$ 时所对应的时间,

Tab.1 Calcu. results with 5-relax. times model at different temp.

Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Principal Relax. Time τ_0 (s)	Relax. Time (s)	A_i ($\times 1.96\text{KPa}$)	Intens. Ratio (%)	Root-mean Square Err. (%)
55.0	270.0	$\tau_1 = .01 \cdot \tau_0$	$A_1 = 9.92$	7.36	2.13
		$\tau_2 = .1 \cdot \tau_0$	$A_2 = 39.56$	29.97	
		$\tau_3 = 1 \cdot \tau_0$	$A_3 = 49.69$	36.37	
		$\tau_4 = 17 \cdot \tau_0$	$A_4 = 24.31$	14.33	
		$\tau_5 = 700 \cdot \tau_0$	$A_5 = 9.66$	11.96	
68.0	181.5	$\tau_1 = .018 \cdot \tau_0$	$A_1 = 25.33$	20.95	2.472
		$\tau_2 = .12 \cdot \tau_0$	$A_2 = 28.19$	23.36	
		$\tau_3 = 1 \cdot \tau_0$	$A_3 = 35.45$	29.37	
		$\tau_4 = 30 \cdot \tau_0$	$A_4 = 22.23$	18.42	
		$\tau_5 = 800 \cdot \tau_0$	$A_5 = 9.50$	7.87	
77.0	105.0	$\tau_1 = .02 \cdot \tau_0$	$A_1 = 17.84$	20.06	1.571
		$\tau_2 = .1 \cdot \tau_0$	$A_2 = 20.60$	23.17	
		$\tau_3 = 1 \cdot \tau_0$	$A_3 = 25.11$	28.24	
		$\tau_4 = 10 \cdot \tau_0$	$A_4 = 18.11$	20.37	
		$\tau_5 = 1000 \cdot \tau_0$	$A_5 = 7.25$	8.16	
96.0	82.5	$\tau_1 = .05 \cdot \tau_0$	$A_1 = 12.80$	16.50	1.788
		$\tau_2 = .1 \cdot \tau_0$	$A_2 = 19.60$	26.27	
		$\tau_3 = 1 \cdot \tau_0$	$A_3 = 23.27$	30.00	
		$\tau_4 = 10 \cdot \tau_0$	$A_4 = 18.30$	23.59	
		$\tau_5 = 1400 \cdot \tau_0$	$A_5 = 3.60$	4.64	

并令其为 τ_0 ，选择适当的 τ_i 后代入式 (3) 进行回归计算，结果见表 1。

由表 1 可以看出，随温度的升高，主松弛单元的松弛时间是逐渐地减小，温度对运动单元松弛的影响反映在两个方面，其一是对运动单元的活化，由于温度的升高，运动单元的能量增加，其运动速度加快，因而也加快运动单元的松弛速度，其二是自由体积增加，温度升高不但活化了运动单元，而且还使材料内部的自由体积增加，加大了分子间的距离，同时可使更大的运动单元蠕动，促使内应力松弛。

图 1 中 (a)、(b)、(c) 和 (d) 给出了 4 个温度下用单一松弛时间模型和五参数模型的拟合结果，可以看出，在测量范围内，五参数模型与实验值吻合良好，其偏差均 $\leq 2.472\%$ ，而由单一模型（松弛时间为 τ_0 ）拟合结果则有较大偏差，特别在松弛后期，理论值与实验值相差甚远。

图 2 给出样品在四个温度下各松弛单元对总松弛的作用关系，可以看出，各松弛单元对全松弛过程的贡献基本呈正态分布，主松弛单元贡献最大，其他单元较小，对比看来短松弛时间的运动单元对松弛过程的贡献较长松弛时间偏大些，反映出此

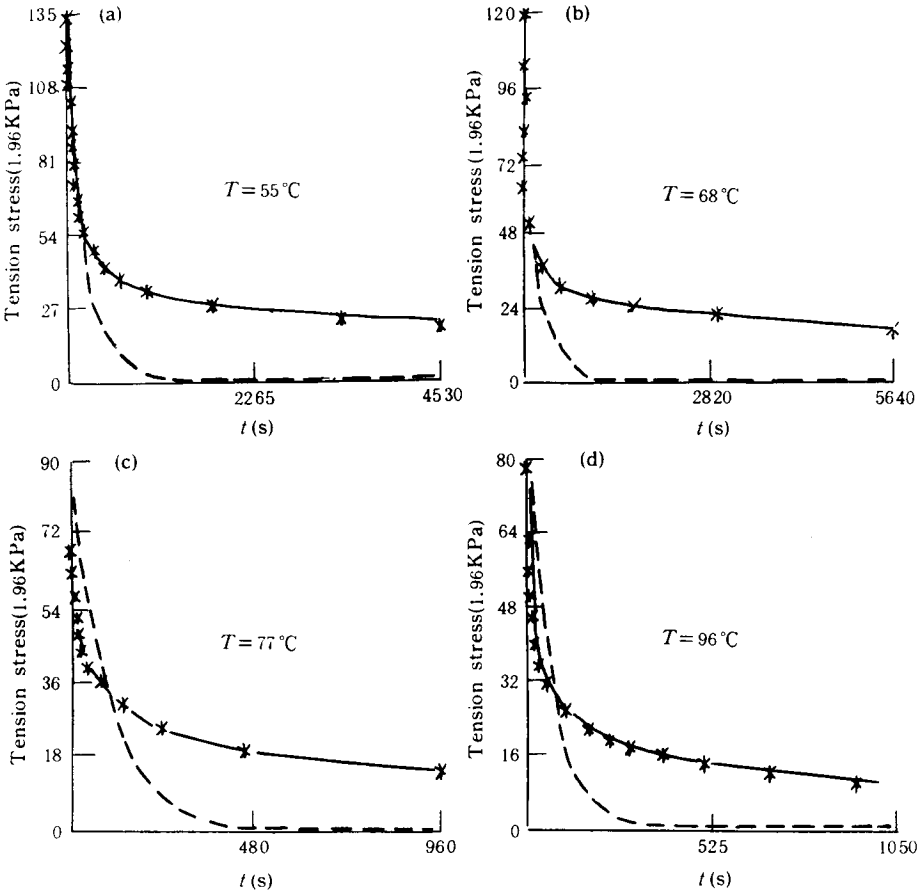


Fig.1 The comparison between experim. data and calcul. results
** Experim. data
— Calcul. results with 5-relax. times model
- - Calcul. results with single relax. time model

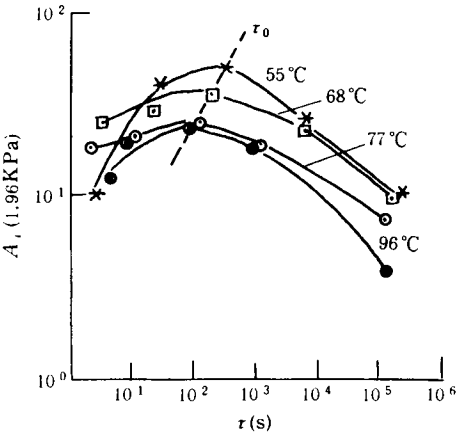


Fig.2 Relax. times and the distribution of spectrum intensity at different temp

温度范围内, 主要松弛模式为链段运动提供, 而不是分子整链的运动.

参 考 文 献

- [1] 橡胶工业手册编写小组编, 橡胶工业手册第六分册, 化学工业出版社, 第一版, 北京, 1979, 116
- [2] 林 冬, 橡胶工业, 1985, (12), 4
- [3] Alfrey. T., Mechanical Behavior of High Polymers, Interscience Publishers New York, 1948
- [4] Schwarzl. F. *Physica*, 1951, 17, 830
- [5] Schwarzl. F. Stareman A. J., Report Plastics Res. Inst. T. N. O. Delft 1952
- [6] Gros. B. Mathematical structure of Theories of Viscoelasticity Hermann, Paris, 1953
- [7] Ferry J. D., Viscoelastic Properties of Polymers, Wiley. New York, 1961

A DATA-OPERATION METHOD OF EVALUATING THE RELAXATION TIME SPECTRUM FROM THE CONVENTIONAL STRESS-RELAXATION TEST

QIU Yiming, WU Qiye, ZHOU Jizhi

(Qingdao Institute of Chem. Technology, Qingdao, 266042)

ABSTRACT

The dispersed relaxation time spectra of materials were evaluated direct from the conventional experimental stress-relaxation curves by means of data-operation instead of overlaborate function-analysis procedure. The principal relaxation time τ_0 was determined from the single Maxwell model. and another relaxation times were appointed at about $10^{-2} \cdot \tau_0$, $10^{-1} \cdot \tau_0$, $10^1 \cdot \tau_0$, $10^3 \cdot \tau_0$. The stress-relaxation equation was expressed in the form $\sigma_{(t)} = \varepsilon_0 \sum_i a_i e^{-t/\tau_i} = \sum_i A_i e^{-t/\tau_i}$, as a model with 5 parameters, and the spectrum intensities a_i (or A_i) were determined from the linear multielement regression and the least square method. The relaxation curves of NR (nature rubber) samples at different temperatures were handled, a comparison of the calculated data with experimental curves shows good agreement. The obtained spectra represent the activation of relaxation process due to heating, and that the spectrum intensities are stronger in short-time region, means that the main microscopic relaxation depends on the motion of segments, but not of molecular chain.

Key words Relaxation time stress-relaxation, Data-operation