

关于模拟聚合物非线性黏弹行为的四元件模型

方征平*

(浙江大学宁波理工学院高分子材料与工程研究所, 宁波 315100)

摘要: 聚合物黏弹行为可以用理想弹簧和理想黏壶以不同方式组合起来的力学模型模拟。其中四元件模型(Burgers-Frenkel 模型)是能够全面呈现非线性黏弹行为的最简单的模型。然而, 目前高分子物理教学中它只被用来描述蠕变现象。本文通过求解四元件模型的运动方程, 得到该模型蠕变、应力松弛和动态力学行为的数学表达式, 并形象地展示了四元件模型的蠕变和应力松弛过程。结果表明, 广泛用于描述蠕变的四元件模型可很好地描述聚合物的应力松弛和动态力学行为。

关键词: 黏弹性; 蠕变; 应力松弛; 动态力学行为; 四元件模型

材料在外力作用下将产生应变。理想弹性固体的行为服从虎克定律, 应力与应变呈线性关系。受外力时平衡应变瞬时达到, 除去外力应变立即恢复。理想黏性液体的行为服从牛顿流动定律, 应力与应变速率呈线性关系。受外力时应变随时间线性发展, 除去外力应变不能回复。实际材料同时显示弹性和黏性, 即所谓黏弹性。相比于其它物体, 聚合物材料的这种黏弹性表现得更为显著, 是典型的黏弹性体, 它具有弹性固体和黏性液体两者的特征。

黏弹性是聚合物材料最重要的特征之一。自高分子科学诞生以来, 已有无数的尝试试图解释和定量描述聚合物的黏弹特性。常用弹簧(认为完全服从虎克定律)和黏壶(认为完全服从牛顿流动定律)以不同方式组合起来的力学模型模拟聚合物的黏弹行为。力学模型的优点在于直观, 并且可以从它得到各种力学松弛过程中的数学表达式。其中, 四元件模型(Burgers-Frenkel 模型)是能够呈现全部黏弹行为的最简单的模型(Sperling: It is the simplest model that exhibits all the essential features of viscoelasticity)^[1]。遗憾的是, 现有教材对四元件模型的介绍仅限于其对蠕变过程的描述, 关于其对应力松弛及动态力学行为的描述很难找到^[1~3]。为此, 本文在介绍四元件模型及其运动方程的基础上, 通过求解运动方程得到蠕变、应力松弛和动态力学行为的数学表达式。以便使高分子专业的同行们对四元件模型及其在描述聚合物黏弹行为中的应用有更好的认知。

1 四元件模型及其运动方程

材料的弹性性质采用理想弹簧描述, 如图 1a 所示, 其黏弹行为符合虎克定律: $\sigma = E \cdot \epsilon$ 。受外力作用时, 弹簧立即伸长(瞬时响应); 当除去外力时, 弹簧的形变瞬时回复。

材料的黏性性质采用理想黏壶描述, 如图 1b 所示, 其黏弹行为符合牛顿流动定律: $\sigma = \eta \frac{d\epsilon}{dt}$ 。受外力作用时, 黏壶因黏滞性在加载瞬时不变形, 而是随时间延长才逐渐伸长; 当除去外力时, 黏壶的形变不能自发回复。

聚合物的黏弹性现象可以通过上述弹簧和黏壶的各种组合得到定性的宏观描述。其中最基本的是 Maxwell 模型和 Kelvin 模型(或称 Voigt 模型), 如图 2 所示。Maxwell 模型由一个弹簧和一个黏壶串联

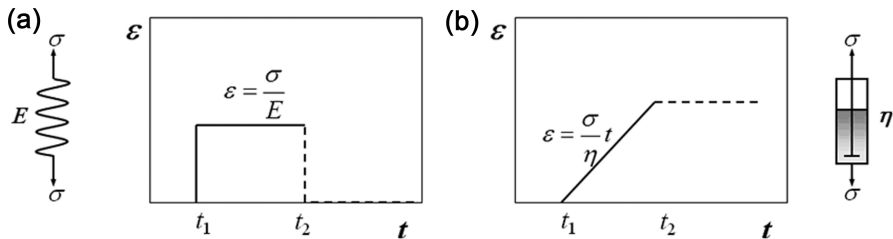


图 1 理想弹簧(a)和理想黏壶(b)的力学行为

Figure 1 Mechanical behavior of ideal spring (a) and ideal dashpot (b)

而成, Kelvin 模型由一个弹簧和一个黏壶并联而成。

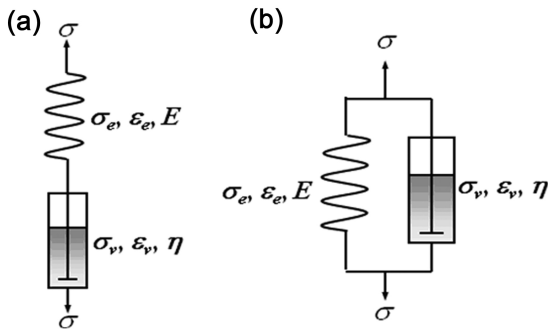


图 2 Maxwell 模型(a)和 Kelvin 模型(b)示意图

Figure 2 Schematic of Maxwell model (a) and Kelvin model (b)

Maxwell 模型和 Kelvin 模型对聚合物黏弹行为的描述在现有教材^[2,3]中已有详细的介绍, 本文不再赘述。这两个模型都只能部分描述聚合物的静态黏弹行为, 更不能描述动态黏弹性中 $\tan\delta$ 与 $\log\omega$ 之间的关系。要更全面地描述聚合物的黏弹行为, 需要用到更多的弹簧与黏壶组合而成的多元件模型, 包括三元件模型、四元件模型、广义 Maxwell 模型和广义 Kelvin 模型等。

四元件模型如图 3 所示。微观上, 弹簧的普弹形变 ϵ_1 对应于聚合物中键长、键角等小尺寸单元的运动; Kelvin 单元的推迟弹性形变(高弹形变) ϵ_2 对应于链段运动; 黏壶的黏流形变 ϵ_3 对应于整链的滑移。

四元件模型的基本运动方程为

$$E_1 \frac{d^2 \epsilon}{dt^2} + \frac{E_1 E_2}{\eta_2} \frac{d\epsilon}{dt} = \frac{d^2 \sigma}{dt^2} + \left(\frac{E_1}{\eta_2} + \frac{E_1}{\eta_3} + \frac{E_2}{\eta_2} \right) \frac{d\sigma}{dt} + \frac{E_1 E_2}{\eta_2 \eta_3} \sigma \quad (1)$$

2 四元件模型对蠕变过程的描述

四元件模型的蠕变与回复过程如图 4 所示。受到外力 σ_0 时, 弹簧 E_1 首先瞬时响应, 产生普弹形变 $\epsilon_1 = \frac{\sigma_0}{E_1}$; 然后黏壶被逐渐拉开, 其中 Kelvin 单元中的黏壶 η_2 因与弹簧 E_2 并联, 其形变 ϵ_2 可回复; 黏壶 η_3 的黏流形变 ϵ_3 为不可自发回复的形变。总形变量对应于这三部分形变量之和:

$$\epsilon_t = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 = \frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{E_2} (1 - e^{-t/\tau_2}) + \frac{\sigma_0}{\eta_3} t \quad (2)$$

式中, $\tau_2 = \frac{\eta_2}{E_2}$ 。时间足够长时, Kelvin 单元达到形变的极限, 总形变量为 $\epsilon_\infty = \frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{E_2} + \frac{\sigma_0}{\eta_3} t_1$ 。

在时间 t_1 时撤除外力, 弹簧 E_1 瞬时回复至初始状态, 而 Kelvin 单元和黏壶 η_3 不变, 总形变量为 $\frac{\sigma_0}{E_2}$ 。

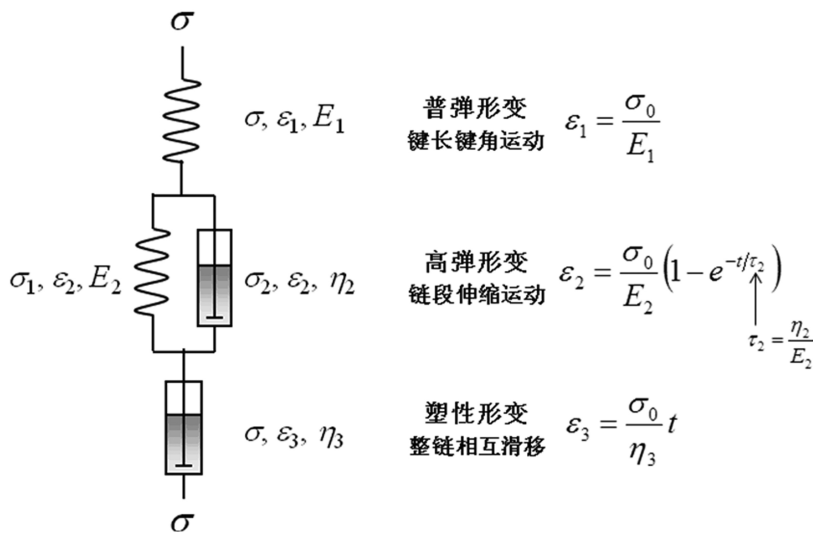


图 3 四元件模型及其各单元与聚合物微观运动的对应关系

Figure 3 Four-element model and the corresponding relationship between each unit and polymer microscopic motion

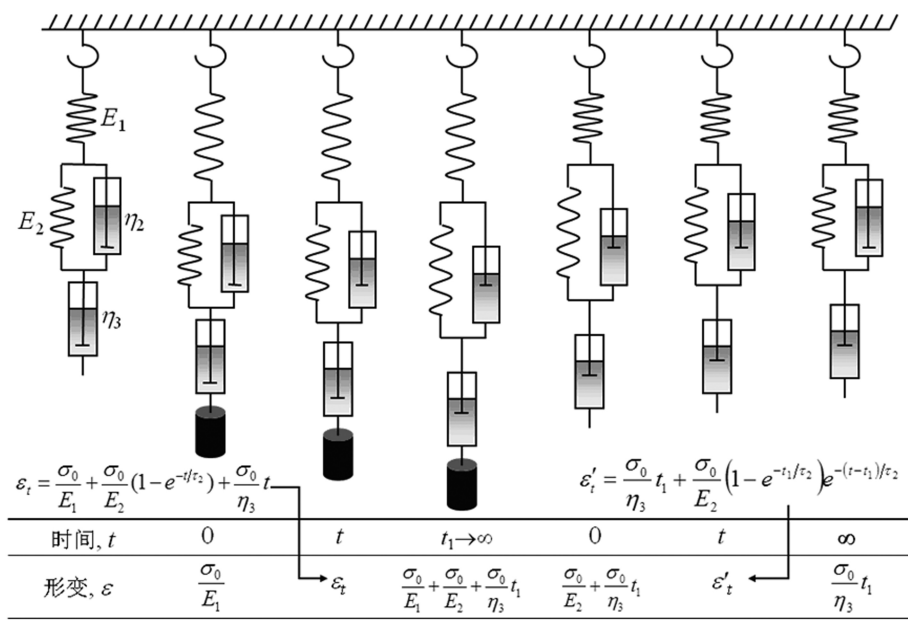


图 4 四元件模型的蠕变与回复过程

Figure 4 Creep and recovery process of the four-element model

$+\frac{\sigma_0}{\eta_3}t_1$ ；随后 Kelvin 单元在弹簧 E_2 带动下也逐渐回复，总形变量为：

$$\epsilon'_t = \frac{\sigma_0}{\eta_3}t_1 + \frac{\sigma_0}{E_2}(1 - e^{-t_1/\tau_2})e^{-(t-t_1)/\tau_2} \quad (t \geq t_1) \tag{3}$$

时间足够长时，Kelvin 单元回复至初始状态，总形变量仅由黏壶 η_3 贡献，留下永久形变 $\epsilon'_\infty = \frac{\sigma_0}{\eta_3}t_1$ 。

图 5 是四元件模型的蠕变与回复曲线，与线形非晶态聚合物的蠕变与回复曲线完全一致，全面地反映了线形聚合物的蠕变行为。

四元件模型的黏壶 η_3 反映了聚合物的塑性形变性质。若将黏壶 η_3 去掉，成为一个三元件模型，则可

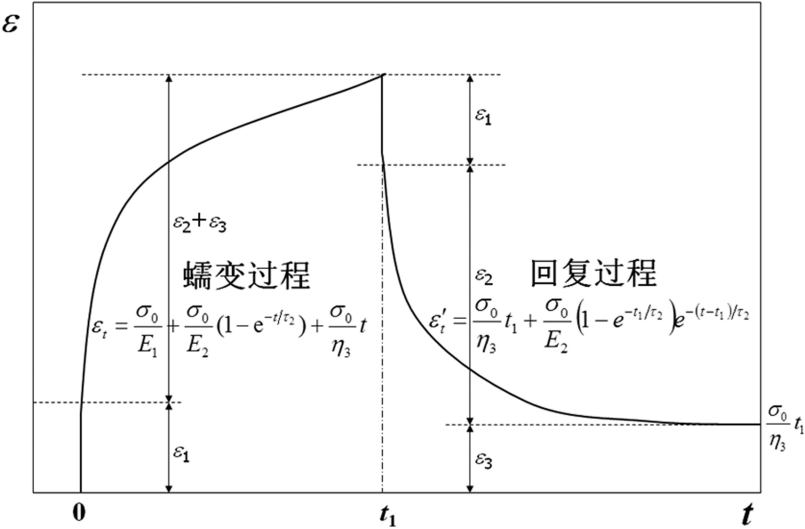


图 5 四元件模型的蠕变与回复曲线

Figure 5 Creep and recovery curves of the four-element model

描述交联聚合物的蠕变行为。

3 四元件模型对应力松弛过程的描述

对于应力松弛过程,总形变量是固定不变的,即 $\epsilon = \epsilon_0 \Rightarrow \frac{d\epsilon}{dt} = 0, \frac{d^2\epsilon}{dt} = 0$, 将其代入运动方程(1)得:

$$\frac{d^2\sigma}{dt^2} + \left(\frac{E_1}{\eta_2} + \frac{E_1}{\eta_3} + \frac{E_2}{\eta_2}\right)\frac{d\sigma}{dt} + \frac{E_1E_2}{\eta_2\eta_3}\sigma = 0 \tag{4}$$

求解该微分方程,即可得四元件模型的应力松弛表达式:

$$\sigma = c_3e^{\lambda_3t} + c_4e^{\lambda_4t} \tag{5}$$

式中,

$$\begin{aligned} c_3 &= \frac{E_1\epsilon\left[\left(\frac{1}{\eta_1} + \frac{1}{\eta_2}\right)E_1 + \lambda_4\right]}{\lambda_4 - \lambda_3} = \frac{E_1\epsilon\left[\left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_{21}}\right) + \lambda_4\right]}{\lambda_4 - \lambda_3} \\ c_4 &= \frac{E_1\epsilon\left[\left(\frac{1}{\eta_1} + \frac{1}{\eta_2}\right)E_1 + \lambda_3\right]}{\lambda_3 - \lambda_4} = \frac{E_1\epsilon\left[\left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_{21}}\right) + \lambda_3\right]}{\lambda_3 - \lambda_4} \\ \lambda_3 &= -\frac{1}{2}\left[\left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} + \frac{1}{\tau_{21}}\right) + \sqrt{\left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} + \frac{1}{\tau_{21}}\right)^2 - 4\frac{1}{\tau_1\tau_2}}\right] \\ \lambda_4 &= -\frac{1}{2}\left[\left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} + \frac{1}{\tau_{21}}\right) - \sqrt{\left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} + \frac{1}{\tau_{21}}\right)^2 - 4\frac{1}{\tau_1\tau_2}}\right] \end{aligned}$$

式中, $\tau_1 = \eta_1/E_1$ 为弹簧的松弛时间, $\tau_2 = \eta_2/E_2$ 为 Kelvin 单元的推迟时间, $\tau_{21} = \eta_2/E_1$ 为 Maxwell 单元与 Kelvin 单元的交叉项。

四元件模型的应力松弛过程如图 6 所示。模型刚被拉伸至固定形变量时,全部形变由弹簧 E_1 贡献,初始应力最大, $\sigma_0 = E_1\epsilon$; 然后 Kelvin 单元和黏壶 η_3 被逐渐拉开,弹簧 E_1 则逐渐缩短并伴随着应力的衰减;由于 Kelvin 单元中的黏壶 η_2 与弹簧 E_2 并联,被拉开后产生应力并随着形变量的增加而增加;当 Kelvin 单元的应力与弹簧 E_1 的应力相等时, Kelvin 单元的形变量达到极限,其后 Kelvin 单元也开始回复,直至缩短到原始尺寸,全部形变由黏壶 η_3 贡献,应力衰减到 0。

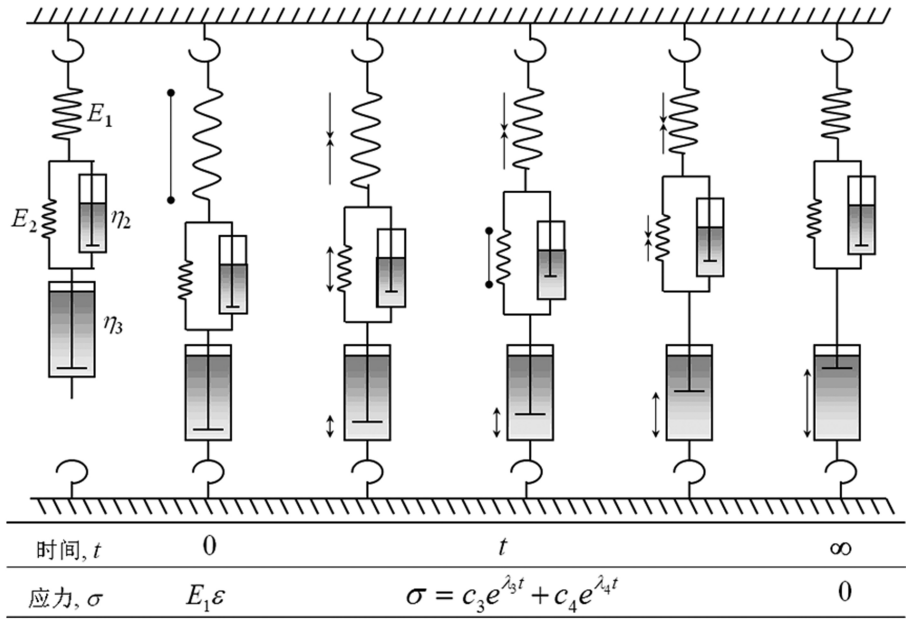


图 6 四元件模型的应力松弛过程

Figure 6 Stress relaxation process of the four-element model

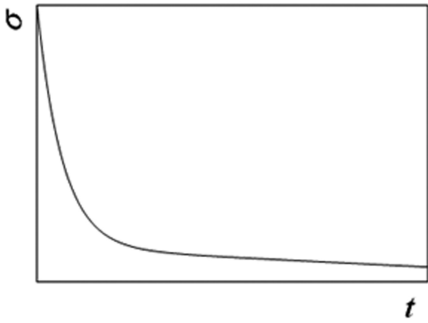


图 7 四元件模型的应力松弛曲线

Figure 7 Stress relaxation curve of the four-element model

由式(5)得到的应力松弛曲线见图 7,与线形聚合物的应力松弛曲线是一致的。

4 四元件模型对动态黏弹行为的描述

将

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon_0 \cdot e^{i\omega t}, \quad \sigma = \sigma_0 \cdot e^{i(\omega t + \delta)} \Rightarrow \\ \begin{cases} \frac{d\sigma}{dt} = i\omega\sigma_0 \cdot e^{i(\omega t + \delta)} = i\omega\sigma, & \frac{d^2\sigma}{dt^2} = (i\omega)^2\sigma_0 \cdot e^{i(\omega t + \delta)} = -\omega^2\sigma \\ \frac{d\varepsilon}{dt} = i\omega\varepsilon_0 \cdot e^{i\omega t} = i\omega\varepsilon, & \frac{d^2\varepsilon}{dt^2} = (i\omega)^2\varepsilon_0 \cdot e^{i\omega t} = -\omega^2\varepsilon \end{cases} \end{aligned}$$

代入基本微分方程得

$$-E_1\omega^2\varepsilon + \frac{E_1E_2}{\eta_2} \cdot i\omega\varepsilon = -\omega^2\varepsilon + \left(\frac{E_1}{\eta_2} + \frac{E_1}{\eta_3} + \frac{E_2}{\eta_2}\right) \cdot i\omega\varepsilon + \frac{E_1E_2}{\eta_2\eta_3}\sigma \tag{6}$$

求解得复数柔量

$$J^* = \frac{\epsilon}{\sigma} = \frac{\dot{\epsilon}e^{i\omega t}}{\dot{\sigma}e^{i\omega t}} = \frac{\frac{\eta_2}{E_1}(i\omega)^2 + \left(1 + \frac{E_2}{E_1} + \frac{\eta_2}{\eta_1}\right)(i\omega) + \frac{E_2}{\eta_1}}{\eta_2(i\omega)^2 + E_2(i\omega)} =$$

$$\frac{\left(\omega^2 + \frac{1}{\tau_2^2}\right) + \frac{1}{\tau_2 \tau_{21}}}{E_1\left(\omega^2 + \frac{1}{\tau_2^2}\right)} - i \frac{\frac{1}{\tau_1}\left(\omega^2 + \frac{1}{\tau_2^2}\right) + \omega^2 \frac{E_1}{\eta_2}}{E_1\omega\left(\omega^2 + \frac{1}{\tau_2^2}\right)} = J' - iJ'' \quad (7)$$

由此得储存柔量,

$$J' = \frac{\left(\omega^2 + \frac{1}{\tau_2^2}\right) + \frac{1}{\tau_2 \tau_{21}}}{E_1\left(\omega^2 + \frac{1}{\tau_2^2}\right)} = \frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2(\omega^2 \tau_2^2 + 1)} \quad (8)$$

损耗柔量,

$$J'' = \frac{\frac{1}{\tau_1}\left(\omega^2 + \frac{1}{\tau_2^2}\right) + \omega^2 \frac{1}{\tau_{21}}}{E_1\left(\omega^2 + \frac{1}{\tau_2^2}\right)\omega} = \frac{1}{\omega\eta_1} + \frac{\omega\tau_2^2}{\eta_2(\omega^2 \tau_2^2 + 1)} \quad (9)$$

损耗因子,

$$\tan\delta = \frac{J''}{J'} = \frac{\frac{1}{\tau_1}\left(\omega^2 + \frac{1}{\tau_2^2}\right) + \omega^2 \frac{1}{\tau_{21}}}{\omega\left[\left(\omega^2 + \frac{1}{\tau_2^2}\right) + \frac{1}{\tau_2 \tau_{21}}\right]} \quad (10)$$

四元件模型的动态力学谱见图 8, $J' \sim \omega$ 、 $J'' \sim \omega$ 、 $\tan\delta \sim \omega$ 关系都与聚合物的动态力学谱基本吻合,说明四元件模型能够用于描述动态黏弹行为。

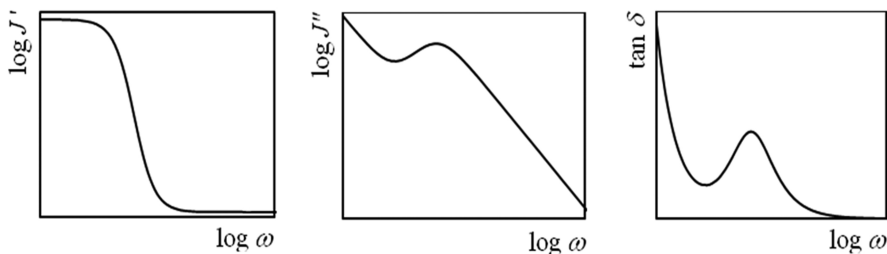


图 8 四元件模型的动态力学谱

Figure 8 Dynamic mechanical spectra of the four-element model

5 结论

本文通过求解四元件模型的运动方程,得到蠕变、应力松弛和动态力学行为的数学表达式。结果表明,广泛用于描述蠕变的四元件模型可很好地用于反映聚合物的应力松弛和动态力学行为。充分说明四元件模型是能够全面呈现聚合物黏弹行为的非线性特征的最简单模型。当然,四元件模型只有一个松弛时间,当存在多重松弛时,则需要更为复杂的广义 Maxwell 模型或广义 Kelvin 模型。

致谢 浙江大学高分子材料与工程专业本科生金邦梯同学推导了应力松弛和动态力学行为的数学表达式,在此表示感谢!

参考文献:

[1] Sperling L. H. Introduction to Physical Polymer Science, 3rd Ed. Wiley, New York. 2001, p463.

[2] 何曼君,陈维孝,董西侠. 高分子物理(修订版),复旦大学出版社,上海,1990.

[3] 何平笙. 新编高聚物的结构与性能,科学出版社,北京,2009.

On the Four-Element Model of Polymer Viscoelasticity

FANG Zheng-ping*

(Lab of Polymer Materials and Engineering, Ningbo Institute of Technology, Zhejiang University, Ningbo 315100, China)

Abstract: Four-element model (Burgers-Frenkel model) is a convenient engineering model of viscoelastic behavior because of its relative simplicity and its fundamentally correct representation of the real behavior. However, it has only been used to describe viscoelastic behavior in creep. In this paper, the governing differential equation of the four-element model was solved by using elementary calculus. Consequently, mathematical modeling in creep, stress relaxation and dynamic mechanical behavior is performed. The four-element model widely used to describe creep can now be used to predict the stress relaxation and dynamic mechanical behavior of a viscoelastic material.

Key words: Viscoelasticity; Creep; Stress relaxation; Dynamic mechanical behavior; Four-element model