环氧化天然橡胶蠕变曲线的一种拟合方法

裘怿明 吴其晔 杨清芝
(青岛化工学院 266042)

摘要 采用单一的开尔文(Kelvin)模型确定被测材料的平均推迟时间,用适当选取各运动单元推迟时间的方法建立四参数数学模型 $\varepsilon_t=\Sigma\varepsilon_{2i}(1-e^{-t/\tau_i})$,并以最小二乘法拟合求得各待定参数。结果表明,拟合后的方程与实验值吻合良好,均方根偏差小于2.10%。

关键词 蠕变,推迟时间,曲线拟合

推迟时间与松驰时间一样,都是表征聚合物运动单元的一种尺度。长期以来,人们一直沿用开尔文模型或四元件模型表征聚合物的蠕变行为,或从蠕变曲线上求出推迟时间 τ,以此定量地衡量材料的蠕变性能。无论开尔文或是四元件模型,都是把材料的运动单元作为一种运动模式来处理,所求出的推迟时间 τ 是一种平均值的概念[1]。Alfrey 和 Schwarzl 等人[2~4]给出了一些求取松弛谱的近似公式,虽然采用 Laplave 或 Fourier 变换方法求解是可行的,但要确定 $\tau(t)\sim t$ 的函数关系却不是容易的事。本文试以推迟谱的概念,利用数值方法,就求取各松弛单元的推迟强度进行了初步的探讨。

1 问题的提出

线型无定形的聚合物,在 $T_g\sim T_f$ 之间的蠕变曲线按四元件模型处理方法是将其分成三部分:第一部分为普弹形变(ε_1);第二部分为高弹形变(ε_2);第三部分为塑性形变(ε_3)。由于普弹形变与时间无关,塑性形变与时间呈线性关系,且实验值与理论值均有良好的相关性,故不在此赘述。而对既与时间有关又为非线性的高弹形变,其推迟时间常规的解析法是在实验曲线上找出 $\varepsilon_t/\varepsilon_2=0.632$ 时所对应的时间。该方法虽然简单、实用,但由于是采用单一的开尔文模型,因而理论值与实验值在整个测量时间范围内相差甚远。图1的a,b,c和d给出了四个温度下的蠕变实验结果与单一模型拟合的曲线。这种偏差绝非人为或仪器的误差所致,而是模型设计缺陷带来的。

可以看出,传统的处理方法只给出具有单一推迟时间指数形式的响应,而实际上高聚物由于结构单元的多重性及其运动的复杂性,力学松驰过程不只一个推迟时间,而是一个分布很宽的连续谱。因此,必须采用多元件组合模型来拟合。

2 模型的建立

从微观和亚微观的角度来看,高聚物的运动单元应包括分子链的键长、键角、侧基、链段以及整个分子链。其高弹形变,主要是链段的伸展、蜷曲引起的。这种形变随时间而变化,是弹性形变和粘性形变共存的。尽管都是链段运动,各链段之间也是有差异的,而仪器所能测量到的,实际上只是与仪器测量范围相当的那一部分运动单元的运动规律。基于对聚合物蠕变的理解,假设以下四点是成立的。

① 线型无定形聚合物的高弹形变过程是按以下运动方程变化的:

$$\varepsilon_t=\sum_{i=1}^{4}\varepsilon_{2i}(1-e^{-t/\tau_i}) \qquad (i=1,2\cdots\cdots4)$$

式中 t ——时间,s;

ε_t —— t 时刻的形变;

ε_{2i} ——第 i 个运动单元的高弹形变量;

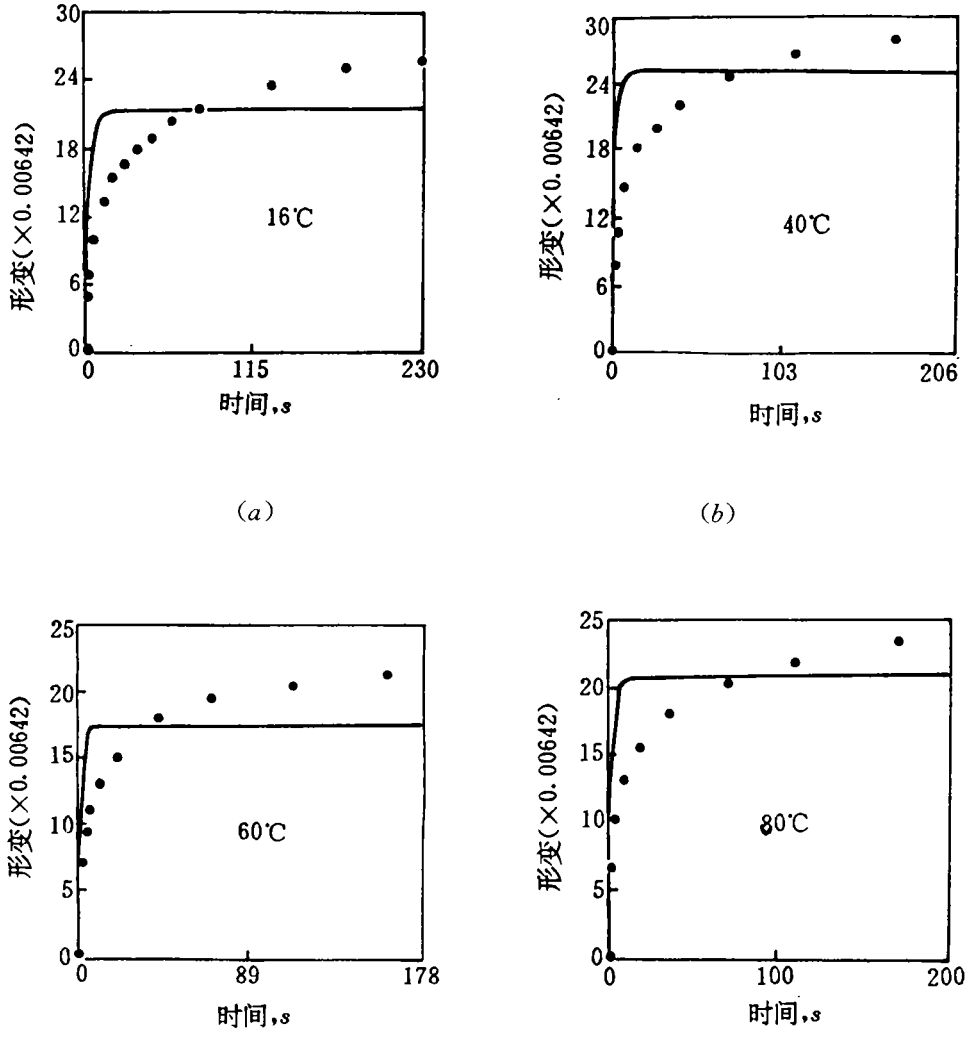

图 1　单一模型的拟合曲线与实验值的比较

——拟合曲线；·－实验值

τ_{2i}——第 i 个运动单元的推迟时间，s。

② 外界条件(仪器类别、测试温度等)一定时，材料宏观的运动规律主要是由与仪器测量范围相当的那一部分运动单元来完成的。

③ 在实测高弹形变曲线上求出 $\varepsilon_t/\varepsilon_2=(1-\frac{1}{e})$时所对应的时间为平均推迟时间。

④ 推迟时间按对数形式变化。

由第①点可以认为，四种运动单元串联组合模式基本反映该条件下的松弛过程的全貌。高弹形变的运动方程记为

$$\varepsilon_t = \varepsilon_{21}(1-e^{-t/\tau_1}) + \varepsilon_{22}(1-e^{-t/\tau_2}) + + \varepsilon_{23}(1-e^{-t/\tau_3}) + \varepsilon_{24}(1-e^{-t/\tau_4}) \quad (1)$$

由第②点可以认为，不同推迟时间的运动单元对总的蠕变过程的贡献是有差异的，其推迟时间与外部测量条件密切相关。

由第③点可以认为，由单一的 Kelvin 模型求出的推迟时间，反映的只是各运动单元推迟时间的近似的平均值，主要反映的是与仪器测量值接近的那部分运动单元所表现的宏观性质。

对于第④点，考虑到运动单元的多重性，推迟时间应有一较宽的分布范围，应在平均松弛时间 τ_0 附近，按对数坐标选取具有一定宽度的离散的推迟时间。

3 取值方法

由(1)式可以看出，该运动方程是由 4 个开尔文物理模型串联而成，其中包含有 8 个未知参数。由于各参数之间是非线性的，因而计算时较为复杂。从式(1)中各参数的物理意义来看，可分为两类：一是各运动单元的形变；二是各运动单元的推迟时间。由于蠕变过程中各运动单元的蠕动是同时发生的，宏观上是一条连续变化的形变曲线，故无法区分各运动单元的形变大小。推迟时间与运动单元尺度密切相关，由单一的开尔文模型可在实验曲线上方便地求出与之相关的参数——平均推迟时间 τ_0。若适当地选取其他运动单元的推迟时间，代入方程(1)中，可使原方程的求解过程大大地简化。

根据模型建立中第④点假设，在平均推迟时间 τ_0 附近按对数坐标分别取 $\tau_1=10^{-1}\tau_0$，$\tau_2=10^0\tau_0$，$\tau_3=10^1\tau_0$，$\tau_4=10^2\tau_0$；并令：

$$\varepsilon_t=Y;1-e^{-t/\tau_i}=X_i$$

则式(1)有

$$Y=A_1X_1+A_2X_2+A_3X_3+A_4X_4 \quad \cdots\cdots (2)$$

可以看出，(2)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、A_3 和 A_4 为待定参数，以称 Y 对 X_1、X_2、X_3 和 X_4 的偏回归系数。

由多元线性回归方程可知，如果已有 m 组实验数据，希望根据这些数据估计上述回归方程中各待定参数 A_i 值，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

$$Q=\sum_{k=1}^{m}(Y_k-\hat{Y}_k)^2=\sum_{k=1}^{m}(Y_k-A_1X_{1k}-A_2X_{2k}-A_3X_{3k}-A_4X_{4k})^2$$

达到最小。根据多元函数求极值原理，此时必满足下列方程组：

$$\partial Q/\partial A_i=0$$

由此即可求出其正规方程组。

根据线性代数知识，此方程组用高斯——主元素消去法求解。解出的值可分别作为 A_1、A_2、A_3 和 A_4 的最小二乘估计值。将该值代入(2)式后，即可确定被测材料蠕变运动方程。

上述计算过程，采用自编程序在计算机上处理。

4 计算结果检验

为检验上述方法的可行性，实验选择了环氧化天然橡胶蠕变曲线进行了拟合。天然橡胶环氧化程度为 50，采用传统硫化体系，填充 30 份高耐磨炭黑。试样尺寸为 Φ10×10mm圆柱体，仪器采用霍普勒(HÖPPLER，

表 1 不同温度下的计算机回归值比较

	实验温度，℃			
	16	40	60	80
平均推迟时间 τ_0，s	3.00	1.63	1.25	2.00
各运动单元的推迟时间，s				
τ_1	$0.1\tau_0$	$0.1\tau_0$	$0.1\tau_0$	$0.1\tau_0$
τ_2	$1\tau_0$	$1\tau_0$	$1\tau_0$	$1\tau_0$
τ_3	$10\tau_0$	$10\tau_0$	$10\tau_0$	$10\tau_0$
τ_4	$100\tau_0$	$100\tau_0$	$100\tau_0$	$100\tau_0$
各运动单元的推迟强度				
A_1	2.59	3.42	4.13	3.74
A_2	7.73	8.24	3.84	6.09
A_3	9.32	9.48	7.75	8.20
A_4	11.14	11.38	8.22	9.58
均方根偏差，%	1.50	2.05	1.99	1.17

原西德产)塑性计。该仪器经自行改装后,可由一位移传感器送出正比于形变的电讯号,再由一台自动记录仪记录一条连续变化的蠕变曲线。实验是在不同温度(16,40,60 和 80℃)和给定 4kg 负荷条件下进行。表 1 给出了不同温度下计算机回归的 A_i 值及给出的均方根偏差值。

由表 1 可见,在同一温度下 τ_i 的选择是以对数形式变化,其值由 $0.1\tau_0$ 到 $100\tau_0$,范围为三个数量级。表中同时给出各温度下曲线拟合的均方根偏差,其值均小于 2.10%。

图 2 中 a,b,c 和 d 给出了在四个温度下,采用四参数模型拟合的曲线与实验值的比较。可以看出,在整个测量范围内,拟合方程与实验值吻合良好,误差分布较均匀,能较好地反映出蠕变过程的全貌。

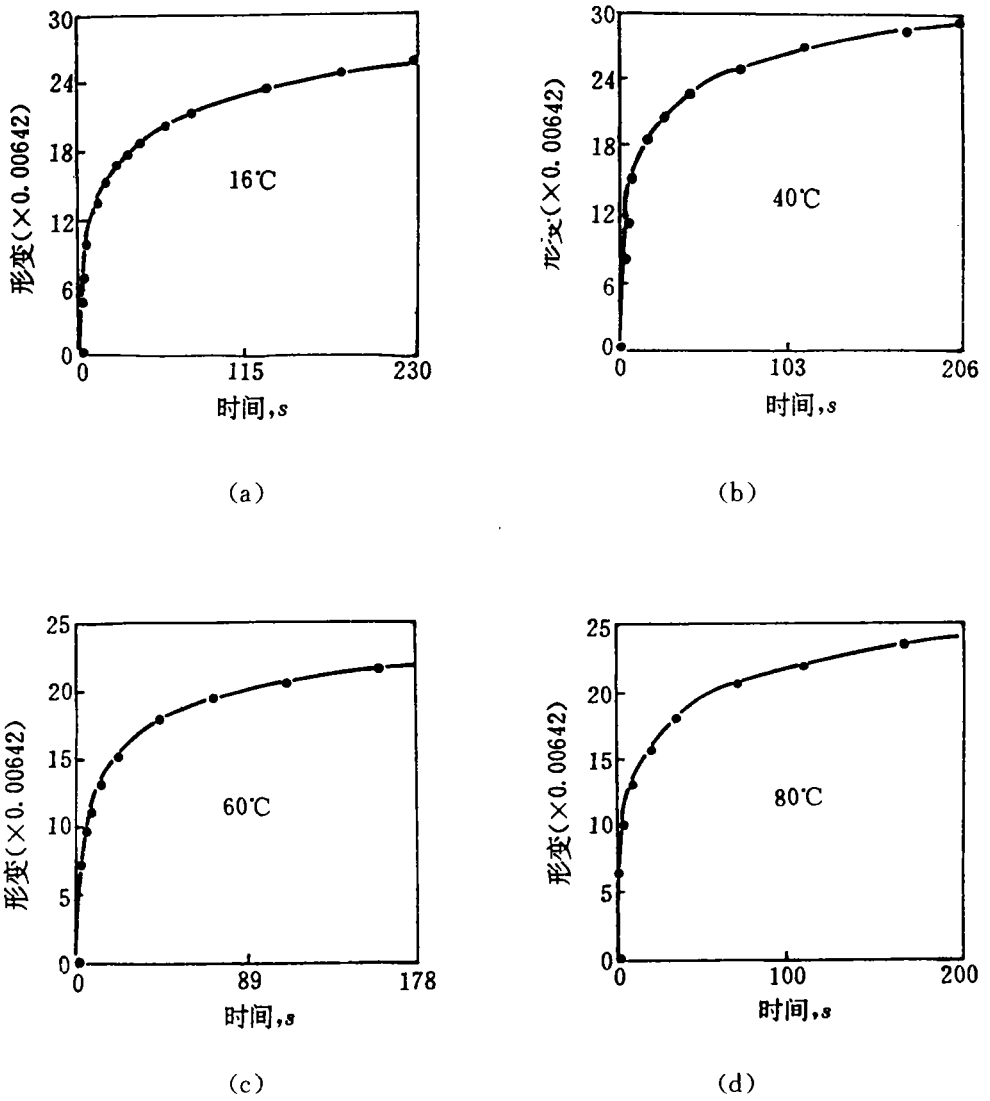

图 2　四参数模型的拟合曲线与实验值的比较

——为拟合曲线;· —为实验值;

注:实验使用的材料与图 1 相同

参考文献

1 裘怿明等，高分子材料科学与工程，[4]，1993。

2 Alfrey, T., Mechanical Behavior of High Polymers, Interscience, Publishers, New York, 1948.

3 Schwarzl, F., Physica, [17], 830, 865(1951).

4 Schwarzl, F., and Starerman, A. J., Report of Plastics Res. Inst., T. N. O., Delft(1952).

5 高分子物理实验，第一版，北京大学化学系高分子化学教研室编，北京大学出版社，1983。

6 高分子实验技术，第一版，复旦大学高分子教研组编，复旦大学出版社，上海，1983。

收稿日期 1993-07-31

Fitting for Creep Curve of Epoxidized Nature Rubber

Qiu Yiming, Wu Qiye and Yang Qingzhi

(Qingdao Institute of Chemical Technology 266042)

Abstract The average retardation time τ_0 was determined from the single Kelvin model. A four-element model $\varepsilon_t = \sum \varepsilon_{2i}(1 - e^{-t/\tau_i})$ was developed by means of proper selection of retardant times of various motional elements. The spectrum intensities ε_{2i} were determined by the linear multielement regression and the least square method. The calculated data showed a good agreement with the experimental curves.

Keywords creep, retardation time, curve fitting

国内橡胶供需情况

从有关方面获悉，随着我国石油化工工业的快速发展，国内合成橡胶生产也有较大幅度增长。目前生产厂家年生产总能力达 40 万 t，有丁苯橡胶、顺丁橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶、乙丙橡胶、SBS 橡胶、氯醚橡胶等 7 个品种。

1993 年国内橡胶总资源为 110 万 t，其中国产天然橡胶 30 万 t、合成橡胶 37 万 t，进口橡胶 35 万 t，利用库存 8 万 t，全年社会需求量为 110 万 t，供需大致平衡，但个别品种有缺口。

1994 年国内橡胶总需求量为 115 万 t，国产橡胶约 60 多万 t，利用 1993 年年底库存，还有缺口 40 万 t 左右。由于受大气候影响，1993 年国内轮胎和橡胶制品都超计划生产，国内市场已经饱和。1994 年轮胎和其它橡胶制品生产增长速度都将有所下降，用胶量也将相对减少，加之俄罗斯和韩国逐年增加对我国的丁苯橡胶出口量，预计 1994 年国内丁苯橡胶市场将有所缓解，价格也将降中趋稳。能否保持 1994 年各胶种的供求平衡，将取决于进口货源的落实。

（摘自《中国化工报》，1994.4.1 周 歆文）

防刺自行车外胎投入批量生产

获得国家专利的上海浦光新科技实业总公司发明的防刺自行车外胎经与上海中南橡胶厂签约已大批投产。今年将生产 500 万条。

该自行车外胎是在外胎与地面接触部位防滑花纹的中央加上一条半圆形凸起条状茎，高约 5mm、宽约 6mm，间隔有加强盘以稳固条状茎。由于条状茎凸出于外胎，且较外胎的其它部分厚度大，因此与地面接触不会被尖锐物刺破。又由于自行车外胎通过条状茎与地面接触，减小了车胎与地面的摩擦力，因而还能提高车速，增加外胎耐磨性，延长外胎的使用寿命。

该防刺自行车外胎曾荣获 93 年中国专利技术博览会金奖和化工部测试合格证书。专家称它是继登录普后的又一次自行车外胎的大改革。

（摘自《中国化工报》）