

高分子材料粘弹塑性本构关系研究进展*

王仁 陈晓红

北京大学力学系, 北京 100871

提 要 总结和评述了高分子材料粘弹塑性本构关系的研究成果, 并介绍了笔者利用模糊约束法建立的模糊随机高分子网络力学体系。

关键词: 高分子材料; 粘弹塑性本构关系; 模糊随机高分子网络力学

1 引 言

高分子材料是以聚合物为主体的多组分复杂体系, 具有许多加工形式和稳定的使用性能, 应用范围十分广泛, 而且存在着广阔的发展前景, 已成为当今世界占有重要地位的一类新型材料, 轻工、化工、机械、电子和建材等工业部门无不用到塑料、橡胶和纤维这三大高分子材料以及由它们制成的复合材料。高分子材料力学性能的研究涉及了化学、物理、力学以及材料科学等众多学科之间的交叉和渗透, 需要从微观、细观以及宏观等不同层次上来深入认识分子结构与力学性质间的关系, 从而为高分子材料的合成、改性和合理利用提供科学指导, 并推动整个高分子科学的发展。

30年代, H. Staudinger 提出了高分子学说, 标志着高分子科学的诞生。此后以 W. Kuhn, P. J. Flory, P. G. de Gennes 和 S. F. Edwards 为代表的许多化学家和物理学家为高分子科学的发展作出了开拓性的贡献。高分子是由许多单体联结而成的长链分子, 运动单元具有多重性。高分子材料的力学性能取决于高分子聚集态结构和分子运动状态。在高聚物中, 由于分子量很大, 分子链很长, 分子间作用力是很大的, 分子间的相互作用对高分子的聚集状态、堆砌方式以及模量、粘度、强度等力学性质有显著影响, 是建立正确微观模型必须重点考虑的因素。与金属材料相比, 高分子材料的力学性能对温度和时间的依赖性要强得多, 具有强的粘弹性行为, 同一高分子材料在不同的温度范围内可以呈现玻璃态、橡胶态和粘流态三种不同力学状态以及玻璃化转变和粘流转变两个转变区。高分子材料粘弹行为的研究表明它存在着时-温等效关系, 即改变时标可以使一个温度下的粘弹行为和另一个温度下的粘弹行为联系起来。

* 国家自然科学基金资助项目。本文为第三届全国高分子材料形变损伤与破坏学术讨论会邀请报告(1994年10月于成都)

对材料粘弹塑性的研究有两种基本途径,即从连续介质力学角度和从细观层次的分子统计力学角度。前者企图用唯象观点来描述材料的粘弹塑性,而后者则试图从分子结构推算出材料的粘弹塑性,提出宏观应用的本构关系。本文先分别从这两方面对粘弹塑性本构关系的研究成果进行总结和评述,然后对我们利用模糊约束法建立的模糊随机高分子网络力学体系进行介绍。

2 粘弹塑性本构关系的连续介质力学理论

从连续介质力学角度对粘弹塑性本构理论的研究可追溯至 Maxwell 和 Voigt 的开创性工作。随后主要的工作有 Boltzmann & Volterra 的线性粘弹理论、Noll & Coleman 的有限线性粘弹理论、Green & Rivlin 的多重积分表达式、Berstein-Kearsley-Zapas 的 BKZ 模型、Schapery 的依赖于温度的非线性粘弹本构表达式以及 Krempl & Gernecky 的微分形式过应力模型。下面分别对这些理论作一概述,详细情况请参见 Christensen, Ward, Ferry, 欧阳邕以及王仁等的著作^[1-5]。

2.1 线性粘弹性理论

Maxwell (1867) 和 Voigt (1890—1892) 是粘弹性研究的创始人, Boltzmann 和 Volterra (1930) 给出了线性粘弹性理论^[1-4]。运用 Boltzmann 叠加原理,可得到在直角坐标系下的本构方程为

$$\sigma_{ij}(t) = \int_{-\infty}^t G_{ijkl}(t-\tau) \frac{\partial}{\partial \tau} e_{kl}(\tau) d\tau \quad (2.1)$$

$$e_{ij}(t) = \int_{-\infty}^t J_{ijkl}(t-\tau) \frac{\partial}{\partial \tau} \sigma_{kl}(\tau) d\tau \quad (2.2)$$

其中 σ_{ij} 为应力张量分量, e_{ij} 为应变张量分量, G_{ijkl} 为松弛张量分量, J_{ijkl} 为蠕变张量分量。

2.2 有限线性粘弹理论

Noll 和 Coleman (1955, 1961) 从近代理性力学的一般本构原理出发,对 Noll 的简单物质进行讨论,引入“记忆衰退”原理,得到了有限线性粘弹本构关系^[1,4]。在直角坐标系下本构方程为

$$\sigma_{ij}(t) = \sigma_{ij}^0(\mathbf{C}) + x_{ik}x_{jl} \int_{-\infty}^t g_{klmn}(\mathbf{C}, t-\tau) \frac{\partial}{\partial \tau} G_{mn}(\tau) d\tau \quad (2.3)$$

其中 $x_{ik} = \partial x_i(t)/\partial X_k$ 是关于参考位形的变形梯度, \mathbf{C} 是关于参考位形的右 Cauchy-Green 变形张量, $G_{mn}(\tau)$ 是关于现时位形的变形测度,定义为 $G_{mn}(\tau) = \partial x_k(\tau)/\partial x_m(t) \cdot \partial x_k(\tau)/\partial x_n(t) - \delta_{mn}$, g_{klmn} 是和时间有关的松弛函数,还取决于变形的现时状态,而 σ_{ij}^0 是取决于 \mathbf{C} 的保持平衡或长期作用的应力。Lianis^[6] 提出对各向同性材料 σ_{ij}^0 可以用 \mathbf{C} 的 3 个纯量函数表示, $g_{klmn}(\mathbf{C}, t-\tau)$ 可以用 \mathbf{C} 和 $t-\tau$ 的 9 个纯量函数表示,这样就有 12 个独立的材料性质。Lianis, DeHoff, Goldberg, McGuirt 和 Ting 通过一些简化,成功地模拟了某些聚合物的力学性能。

2.3 多重积分表达式

Green & Rivlin (1957, 1960) 用应变历史的线性泛函的多项式展开来表示应力, 尽管

这个理论适用于三维情形，但相应于三维形式的普遍性质还没有定出，大多数已确定的力学性质只适合于一维情形^[1,2]。一维形式的多重积分表达式为

$$\begin{aligned} \sigma(t) = & \int_{-\infty}^t G_1(t-\tau_1) \frac{de(\tau_1)}{d\tau_1} d\tau_1 + \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^t G_2(t-\tau_1, t-\tau_2) \frac{de(\tau_1)}{d\tau_1} \frac{de(\tau_2)}{d\tau_2} d\tau_1 d\tau_2 \\ & + \dots + \int_{-\infty}^t \dots \int_{-\infty}^t G_N(t-\tau_1, \dots, t-\tau_N) \frac{de(\tau_1)}{d\tau_1} \dots \frac{de(\tau_N)}{d\tau_N} d\tau_1 \dots d\tau_N \end{aligned} \quad (2.4)$$

2.4 微分形式过应力模型

Krempf & Cernocky (1975—1983) 将材料的动力特性和蠕变、松弛现象统一考虑，提出了一些微分方程形式的过应力本构模型^[5]。二阶微分型表达式为

$$Eb(X)\ddot{\epsilon} + Ek(X)\dot{\epsilon} = b(X)\ddot{\sigma} + k(X)\dot{\sigma} + X \quad (2.5)$$

式中 X 是过应力， $X = \sigma - f(\epsilon)$ ， $b(X)$ 和 $k(X)$ 是 X 的正单调递减函数。

Kitagawa & Takagi^[7-8] 对聚丙烯和聚乙烯中空圆柱体，在多种应变率下进行了纯扭转和拉扭混合试验，并把 Krempf 等的单轴模型推广至多轴情形进行数值分析。结果表明，在加载条件下，所提出的理论直至很大的应变范围内均能很好地描述聚丙烯和聚乙烯的力学行为。

2.5 BKZ 模型

Berstein, Kearsley & Zapas (1963) 对粘弹性流体提出了一种模型，这种模型也可用来模拟粘弹性固体的某些性能^[1,2]。本构关系的张量表示为

$$\sigma(t) = -pI + \int_{-\infty}^t [\mu_1(t-\tau, I, II) c_i(\tau) + \mu_2(t-\tau, I, II) c_i^{-1}(\tau)] d\tau \quad (2.6)$$

其中 p 表示静水压力， $c_i^{-1}(\tau)$ 为相对 Finger 张量， $c_i(\tau)$ 和 $c_i^{-1}(\tau)$ 为互逆张量、松弛函数 μ_1 和 μ_2 依赖于相对 Finger 张量 $c_i^{-1}(\tau)$ 的不变量 I 和 II ，并通过势函数 U 导出如下：

$$\mu_1(t-\tau, I, II) = -2 \frac{\partial}{\partial II} U(t-\tau, I, II) \quad (2.7)$$

$$\mu_2(t-\tau, I, II) = 2 \frac{\partial}{\partial I} U(t-\tau, I, II) \quad (2.8)$$

BKZ 模型把应力表征为由变形历史 $c_i(\tau)$ 和 $c_i^{-1}(\tau)$ 的线性函数所确定，但通过变形测度以及松弛函数 μ_1 和 μ_2 对于变形历史的依赖关系而引入非线性。Bernstein 等测定了聚异丁烯、硫化丁基橡胶和增强聚氯乙烯在简单拉伸下的应力松弛行为，并将实验结果与理论模型进行了比较。

2.6 依赖于温度的 Schapery 表达式

Schapery (1964, 1969) 从包含内变量的不可逆过程热力学理论出发，给出了一种依赖于温度的非线性粘弹本构表达式^[1-3]。无论用松弛积分还是蠕变积分来表示，最后结果都具有有一种相似的体系。用松弛函数表示的单轴本构关系为

$$\sigma(t) = h_0 G_r e(t) + h_1 \int_{-\infty}^t \Delta G(\rho - \rho') \frac{\partial}{\partial \tau} h_2[e(\tau)] d\tau \quad (2.9)$$

其中 ρ 是所谓的折合时间, 定义为:

$$\rho = \rho(t) = \int_0^t \frac{dt'}{a_e} [e(t')], \quad \rho' = \rho(\tau) = \int_0^\tau \frac{dt'}{a_e} [e(t')], \quad a_e > 0,$$

G , 为松弛弹性模量, h_0 , h_1 和 h_2 是应变的非线性函数, 移位因子 a_e 对应变也有非线性依赖关系, 松弛函数 ΔG 取线性理论形式. Schapery 理论体现了时温等效性, 有时间坐标的“水平”移动和“垂直”移动, 它能很好地描述硝化纤维和纤维增强树脂的蠕变和回复数据.

以上简要介绍了从连续介质力学观点研究粘弹塑性本构关系的概况, 这些唯象理论在处理大量问题时已被证明是成功的, 然而它们一般都包含了许多用来拟合数据的参数或函数, 这些参数或函数往往缺乏物理背景, 不便于推广, 且容易造成误解. 这就需要从分子机理上来探求材料力学性能与分子结构间的内在联系, 发展粘弹塑性分子理论.

3 粘弹塑性本构关系的分子理论

高分子材料的力学性能取决于高分子的结构和运动状态, 高分子是如此庞大, 结构是如此复杂, 运动状态在时刻改变, 只有用统计力学的方法才能更好地描述高分子的运动规律, 从而揭示出宏观力学性能与微观分子结构间的关系. 运用分子统计方法的困难在于高分子的聚集态结构非常复杂并且分子运动形式多种多样, 以至于即使对它们有足够详细的了解也无法作出精确的数学描述, 更何况一般来说还存在着某些未确知的信息, 特别是对缠结的认识还很不充分, 因此必须求助于简化的结构模型, 然而如果过分简单地提取特征难以确切反映客观事物本身的规律性, 这就使得简化的结构模型不可避免地要包含模糊性.

从聚合物分子链结构出发的分子理论最早是由 Meyer, Susich & Valko (1932, 1933) 对橡胶弹性提出的统计理论, 随后为 Guth, Mark, Kuhn, Flory, Graessley, Edwards 及 de Gennes 等人所发展^[2, 9-20], 从而形成了经典弹性分子理论体系, 但其中的绝大多数理论都忽略了分子间的复杂相互作用. 现有的粘弹塑性分子理论都是在上述经典弹性分子理论基础上发展起来的, 主要有珠簧链模型、蛇行理论、瞬态网络模型、基于 Eyring 应力促进热激活的塑性变形滑移机制的 Haward-Thachray 本构模型以及基于 Argon 应力促进热激活的塑性变形扭曲机制的 Boyce-Parks-Argon 三维大变形本构模型^[2-3, 21-26]. 国内钱人元、宋名实等也开展了这方面的工作^[27-30]. 下面参照现有的专著和文献对这方面的进展进行综述.

3.1 珠簧链模型及推广的珠簧链模型 (bead-spring model)



图 3.1 珠簧链模型

单条分子链的珠簧链模型^[2, 9, 22]是由 Rouse (1953), Bueche (1953) 和 Zimm (1956) 提出的, 也称为 RBZ 理论, 从本质上来讲它是线性聚合物稀溶液的分子理论, 主要思想是把一条分子链表示为由若干弹簧和小珠连接而成的体系, 小珠间的分子链段为高斯链, 如图 3.1 所示.

Rouse 给出第 p 个简正模式的松弛时间 τ_p 为

$$\tau_p = -\frac{\eta_0 n^2 l^2}{6\pi^2 p^2 k_B T} = \frac{\tau_R}{p^2} \quad (3.1)$$

其中 η_0 是每个运动单元的摩擦系数, n 是一条分子链中的链节数, l 是链节长度, k_B 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度, $\tau_R \propto M^2$, M 为分子量。

上述的珠簧链模型是对高分子稀溶液得到的, 对摩擦系数做适当的修正, 它也可用于非晶态固体高聚物^[3,29]。RBZ 理论对粘弹性引起的松弛现象给出了分子运动论的解释, 相应于链段运动的比较长的松弛时间, 对于玻璃态中存在的短链节的局部运动是不适用的。

Staverman, Chompff, Duiser (1965, 1966) 把单条分子链的珠簧链模型推广至研究含有可动交联点和缠结点的分子网的力学行为^[3]。他们考虑了缠结点处由两条缠结分子链的速度差异引起的粘滞力, 对交联网和缠结网的简正模式和松弛谱进行了分析; Bueche, 沈明琦等 (1976, 1977) 从另一个角度对珠簧链模型进行了修正^[29], 认为当分子链间发生缠结而形成瞬变网络时, 缠结点处的摩擦系数增加, 缠结链段的弹性耦合也增大, 用圆珠的大小表示摩擦系数的大小, 并且在缠结点之间还有增加的弹性耦合, 由计算机编程可得到松弛时间的分布。

3.2 高缠结高聚物动力学-蛇行理论 (reptation theory)

de Gennes (1971) 的管子模型 (tube model) 以及 Doi & Edwards (1978) 的滑结网模型 (slip-link network model) 是以这样一个概念为核心的, 即在高分子溶液、熔体或高聚物固体中分子链不能互相穿过^[2,21,23]。这一限制实际上把每个分子链确定在一个管子中间, 管子中心线给出了这条分子链在空间的总轨迹, 被 Edwards 称为原链。de Gennes 把一条分子链限制在管子中的运动描绘成象爬虫那样, 称为“蛇行” (reptation)。Doi & Edwards 发展了这些思想, 引入滑结网模型, 它和管子模型是等效的, 这种滑结是一些小环, 分子链可以从其中自由穿过, 它们确定了原链的轨迹。Doi & Edwards 滑结网模型的主要假设为: (1) 原链中的每个链段都是独立取向的; (2) 原链在刚形变瞬间迅速伸长或收缩; (3) 初期松弛过程是原链通过滑结回缩到一定长度, 其松弛时间 τ_R 相应于 de Gennes 提出的较为短程的蠕动运动; (4) 在松弛的第二个阶段, 原链从变形的滑结中脱离出来, 达到最终的平衡态, 其松弛时间 τ_d 相应于 de Gennes 提出的整个分子链在高聚物中穿行的长得多的特征时间。

分子链蛇行的动力学分析给出未抽空管子概率作为时间的函数为 (Doi & Edwards, 1986)

$$\phi(t) = \sum_{p:\text{odd}} \frac{8}{\pi^2 p^2} \exp(-p^2 t / \tau_d) \quad (3.2)$$

其中 $\tau_d = \eta_0 n^3 l^4 / \pi^2 k_B T a^2$, a 为原链无规行走步长, $\tau_d \propto M^3$, M 为分子量。

Doi & Edwards 得到的本构方程为

$$\left. \begin{aligned} \sigma &= \int_{-\infty}^t m(t-t') E_I(t') dt' \\ E_I(t') &= 2 \frac{\partial U}{\partial I} \mathbf{c}_I^{-1}(t') - 2 \frac{\partial U}{\partial II} \mathbf{c}_I(t') \end{aligned} \right\} \quad (3.3)$$

上述方程是可分离变量的 BKZ 方程, 其中 $m(t-t')$ 为松弛函数, 可由式 (3.1)~(3.2) 给出, I 和 II 为相对 Finger 张量 $\mathbf{c}_I^{-1}(t')$ 的第一和第二不变量, 应变能 U 是由滑结网模型得到的, 但没有统一的显式表达式, 需要根据实际变形情况求得。

3.3 瞬态网络模型 (transient network model)

瞬态网络模型的基本要点是通过瞬态结点的形成与破坏来模拟分子链间的缠结状态^[21]。Lodge 理论 (1956) 采用如下假定: (1) 分子网是高斯型的; (2) 分子网“仿射”变形直至破坏; (3) 分子链段破坏后立即回缩到平衡态构形。Lodge 还作了两个补充假设, 即所有 K 型链段在单位时间内脱离网络的概率 τ_i^{-1} 相同; 所有 K 型链段以恒定速率 $L_{k,n}$ 生成, 且生成的链段与由 n 个链节组成的自由链段具有相同的末端距分布, 所得本构方程为

$$\sigma + p\mathbf{1} = \int_{-\infty}^t m(t-t') \mathbf{c}_i^{-1}(t') dt' \quad (3.4)$$

其中 $\mathbf{c}_i^{-1}(t')$ 为相对 Finger 张量, $m(t-t') = k_B T \sum_{i,n} L_{k,n} \exp\{- (t-t')/\tau_{k,n}\}$ 为松弛函数。

Lodge 理论给出了具有多重常松弛时间的松弛函数, Yamamoto (1957, 1958) 将 Lodge 理论推广到分子链段末端距服从 Langevin 逆函数分布情形, Kaye^[31] 假定瞬态结点在单位时间内的损失概率依赖于应力偏张量的不变量, 得到了依赖于应力的松弛时间和粘度。Bird 和 Carreau^[32,33] 假定分子链段在单位时间内的损失概率与生成速率依赖于变形率张量的第二不变量, 从而得到了具有应变率依赖性的松弛时间和粘度。Liu, Soong & Williams^[34] 对聚合物熔体和溶液中的缠结点变化提出了两种微观动力机制, 即缠结点的损失过程主要由剪切控制的分子间分离力引起并且损失概率依赖于剪切应变率, 缠结点的生成过程主要通过随机热扩散完成并且生成速率不依赖于应变率, 从而得到了缠结点密度的演化方程。他们认为松弛时间和粘度依赖于缠结点密度, 给出了修正的 Maxwell 方程。

Phan-Thien^[35] 假设网络结点并不随宏观变形体作仿射运动, 而是以某种方式作非仿射运动, 结点的生成率和破坏率是网络链段平均长度和绝对温度的函数, 时温等效原理成立。由 Phan-Thien 理论得到的本构方程为

$$\begin{cases} \mathbf{T} = \sum_i \mathbf{T}^{(i)} \\ \lambda_i \frac{D}{Dt} \mathbf{T}^{(i)} + K(\text{tr} \mathbf{T}^{(i)}) \mathbf{T}^{(i)} = G_i \lambda_i \mathbf{D} \end{cases} \quad (3.5)$$

其中 λ_i 和 G_i 为松弛时间和模量, D/Dt 为对流导数, 定义如下:

$$\frac{D}{Dt} \mathbf{T} = \frac{d}{dt} \mathbf{T} - \mathcal{L} \mathbf{T} - \mathbf{T} \mathcal{L}^T \quad (3.6)$$

其中 \mathbf{T} 为应力张量, $\mathcal{L} = \mathbf{L} - \xi \mathbf{D}$ 为等效速度梯度, \mathbf{L} 和 \mathbf{D} 为速度梯度张量和变形率张量, 参数 ξ 是与剪切速率有关的可调量, K 是同网络结点破坏速率有关的依赖于应力张量迹的标量函数。

3.4 应力促进热激活的塑性本构模型

Eyring 方程和 Argon 方程描述了两种并列的应力促进热激活塑性变形微观机制^[2,30]。Eyring 理论意味着屈服与形变过程的引发无关, 而仅是外加应力改变了形变速率直至与强加的形变速率相等, Argon 理论基本上将屈服行为看成是受控的成核过程, 给出的屈服应力依赖于剪切模量和泊松比, Eyring 方程比较适合于高温的滑移变形, Argon 方程更适合于低

温扭曲变形。下面简要介绍这两种应力促进热激活塑性变形微观机制以及基于这两种机制的本构模型。

3.4.1 基于 Eyring 方程的 Haward-Thackray 本构模型

应力促进热激活的塑性变形滑移微观机制是由 Eyring 首先提出的^[2,24]，基本分子过程是分子链段在外加应力作用下以滑移方式激活跨越势垒，在应力 σ 作用下的塑性变形率 $\dot{\epsilon}_p$ 正比于向前方向的净流动，从而可得

$$\dot{\epsilon}_p = \dot{\epsilon}_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \sinh \frac{v\sigma}{RT} \quad (3.7)$$

其中 $\dot{\epsilon}_0$ 为常变形率因子， ΔH 为活化能， v 为活化体积， R 为气体常数， T 为绝对温度。方程 (3.7) 定义了一个 Eyring 粘壶，Haward 和 Thackray (1968) 采用如图 3.2 所示的 3 元件模型来研究高聚物的屈服行为，应力-应变曲线的起始部分以虎克弹簧代表，屈服点及屈服后的应变硬化由 Eyring 粘壶和 Langevin 弹簧的并联来代表，得到的本构方程为^[31]

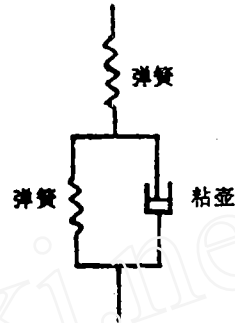


图 3.2 三元件模型

$$\begin{cases} \epsilon = \frac{\sigma_s(1+\epsilon)}{E} + \epsilon_p \\ \frac{d[\ln(1+\epsilon_p)]}{dt} = \dot{\epsilon}_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \sinh \frac{v(\sigma_s - \sigma_R)}{RT} \end{cases} \quad (3.8)$$

其中 ϵ_p 为来自活化粘壶的塑性应变， σ_s 为名义应力， σ_R 为类橡胶行为的内应力。

3.4.2 基于 Argon 方程的 Boyce-Parks-Argon 三维大变形本构模型

Argon 提出了另一种应力促进热激活的塑性变形微观机制^[2]，即分子链段在外加应力下克服分子间力而形成扭曲对，在外加切应力 τ 下生成一个扭曲对所需活化能为

$$\Delta H^* = \frac{3\pi\omega^2 a^3}{16(1-\nu)} \left[1 - 6.75(1-\nu)^{5/6} \left(\frac{\tau}{G}\right)^{5/6} \right] \quad (3.9)$$

其中 G 和 ν 为剪切模量和泊松比， a 为分子链段的半径， ω 为分子链段的旋转角，相应的塑性切应变率为

$$\dot{\gamma}_p = \dot{\gamma}_0 \exp(-\Delta H^*/k_B T) \quad (3.10)$$

Boyce, Parks, Argon^[25,26] 基于聚合物大分子结构特征和 Argon 提出的应力促进热激活塑性流动的扭曲微观机制，对玻璃态聚合物给出了一个三维大变形塑性本构模型。

将变形梯度张量 \mathbf{F} 进行乘法分解 $\mathbf{F} = \mathbf{F}^e \mathbf{F}^p$ ，选取 \mathbf{F}^e 为对称张量，并假设塑性流动是不可压缩的， $\det(\mathbf{F}^p) = 1$ ，速度梯度 $\mathbf{L} = \mathbf{D} + \mathbf{W} = \dot{\mathbf{F}} \mathbf{F}^{-1} = \dot{\mathbf{F}}^e (\mathbf{F}^e)^{-1} + \mathbf{F}^e \mathbf{L}^p (\mathbf{F}^e)^{-1}$ ，其中 $\mathbf{L}^p = \mathbf{D}^p + \mathbf{W}^p = \dot{\mathbf{F}}^p (\mathbf{F}^p)^{-1}$ 。

应力张量 \mathbf{T} 由弹性变形 \mathbf{F}^e 唯一确定：

$$\mathbf{T} = J \mathcal{L}^e [\ln(\mathbf{F}^e - a_\theta \Delta \theta \mathbf{I})] \quad (3.11)$$

其中 $J = \det(\mathbf{F}^e)$ ， θ 为绝对温度， a_θ 为热膨胀系数， \mathcal{L}^e 为弹性模量， \mathbf{I} 为单位张量。

塑性变形率张量 \mathbf{D}^p 满足

$$\begin{cases} \dot{\gamma}_p = \sqrt{\frac{1}{2} \tau} T^{*'} \\ \dot{\gamma}_p = \dot{\gamma}_0 \exp\left\{-\frac{A_0 s_0}{\theta} \left[1 - \left(\frac{\tau}{s_0}\right)^{5/6}\right]\right\} \end{cases} \quad (3.12)$$

其中 $\dot{\gamma}_p$ 为八面体塑性变形率, $\dot{\gamma}_0$ 为常变形率因子, $\tau = \left[\frac{1}{2} \text{tr}(T^{*'}{}^2)\right]^{1/2}$, $T^{*'}$ 为驱动应力张量 T^* 的偏张量, T^* 定义为

$$T^* = T - \frac{1}{J} F^e B F^e \quad (3.13)$$

式中 B 为背应力张量, 它与塑性变形张量 V^p 共主轴, 背应力张量 B 的主轴分量 B_i 依赖于塑性变形张量 V^p 的主轴分量 V_i^p , 由非高斯橡胶弹性统计理论可得

$$B_i = G^R \frac{\sqrt{n}}{3} \left[V_i^p \mathcal{L}^{-1} \left(\frac{V_i^p}{\sqrt{n}} \right) - \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 V_j^p \mathcal{L}^{-1} \left(\frac{V_j^p}{\sqrt{n}} \right) \right] \quad (3.14)$$

其中 G^R 为橡胶剪切模量, \mathcal{L}^{-1} 为 Langevin 逆函数, n 为一条分子链段所含有的链节数。

以上所述的分子理论为高聚物的粘弹塑性行为提供了分子水平上的解释, 但由于所采用的分子结构模型大都未计及分子间的复杂相互作用所带来的模糊性, 对某些问题并不能很好地解释, 甚至完全不能解释。

4 模糊随机分子网络力学体系

大多数经典分子理论都忽略了分子间的相互作用, 假定分子链不占有体积, 可以彼此横切以及分子间无内聚力作用, 这些假设是与实际情形不相符合的。真实分子链很长并且聚集在一起, 因此分子间作用力是相当大的。现有几种模型以不同方式考虑了缠结效应: Flory 等的局部约束模型^[11,12] 把分子链间的相互作用看成是减少结点自由度的局部约束, 但位于两个相邻结点间的分子链段的运动不受限制; Edwards 等的滑结网模型^[14-16] 是用滑环来模拟分子链间的相互作用; de Gennes-Gaylord-Marrucci 的管子模型^[17-20] 是用管子来模拟分子链间的相互作用; Qian^[36] 提出了一种凝聚缠结概念。模糊数学理论的兴起^[37,38] 为建立一种新的高分子结构模型提供了数学工具, 陈晓红^[39] 以模糊系统理论观点综合考虑了分子链间的复杂相互作用, 把缠结看成是由分子间内聚力和分子链空间位阻共同引起的限制分子链段运动的一种模糊约束, 把非晶态结构看成是由相互缠结的高分子线团联接而成的模糊随机网络, 引入约束张量和隶属函数来定量表征缠结, 利用模糊概率论、统计力学和热力学对高聚物的粘弹塑性行为进行了统一描述, 从而构成了一套模糊随机分子网络力学体系, 为研究高聚物的各种力学状态及其转变提供了一种更有意义的理论基础。

4.1 缠结的定量表征

在实际聚合物网中, 分子链是聚集在一起的, 由于存在分子间内聚力和分子链空间位阻, 从而使分子链的运动受到阻碍, 并且由于化学交联或少量结晶等因素, 可以具有某些联结点。位于两个相邻结点间的分子链部分称为分子链段。当不考虑分子链间的相互作用时, 一条分子链段的构象作步长为 l 的无规行走。由于分子间内聚力和分子链空间位阻的共同影响, 每条分子链段都被限制在瞬态平衡位置附近运动, 瞬态平衡位置轨迹则作步长为 a 的无

规行走 (a 比 l 大得多), 我们把这种限制作用称为缠结, 如图 4.1 所示, 约束区不具有清晰的边界, 故它是一种模糊约束。



图 4.1 缠结的模糊约束模型
细线代表实际分子链段, 作步长为 l 的无规行走; 粗线代表其瞬态平衡位置轨迹, 作步长为 a 的无规行走 (a 比 l 大得多)。空心圆圈代表周围分子链段, 实心圆圈代表结点

用 $\mathbf{R}(s)$ 代表一条分子链段的实际位置向量, $\bar{\mathbf{R}}\left(\frac{l}{a}s\right)$ 代表其瞬态平衡位置向量, 由全体 $\mathbf{R}(s)$ 组成的集合记为 V , 由全体 $\bar{\mathbf{R}}\left(\frac{l}{a}s\right)$ 组成的集合记为 \bar{V} 。在缠结约束下, 集合 V 和集合 \bar{V} 之间存在模糊关系 A , 它是直积 $V \times \bar{V} = \left\{ \left(\mathbf{R}(s), \bar{\mathbf{R}}\left(\frac{l}{a}s\right) \right) \mid \mathbf{R}(s) \in V, \bar{\mathbf{R}}\left(\frac{l}{a}s\right) \in \bar{V} \right\}$ 中的模糊集合。 $\mu_A: V \times \bar{V} \rightarrow [0, 1]$ 为从 $V \times \bar{V}$ 到区间 $[0, 1]$ 内的映射, 它把 A 所具有的模糊性定量化表征出来, 称为 A 的隶属函数。我们引入约束张量 ω 来刻画缠结约束程度, 选用如下形式的隶属函数 μ_A 对模糊关系 A 进行定量表征

$$\mu_A = \exp \left\{ -\frac{l}{3} \int_0^L \left[\mathbf{R}(s) - \bar{\mathbf{R}}\left(\frac{l}{a}s\right) \right]^T \cdot \omega^2 \cdot \left[\mathbf{R}(s) - \bar{\mathbf{R}}\left(\frac{l}{a}s\right) \right] ds \right\} \quad (4.1)$$

其中 ω 为依赖于网络结构和变形状态的半正定张量。

4.2 模糊随机分子网络的形变自由能

由于高聚物分子网络信息尚不完全, 高聚物可看成是灰色系统, 缠结可看成是灰关系, 约束张量可看成是灰张量。下面就两种特殊情形进行讨论。

4.2.1 弥散缠结情形

采用平均场论的处理方法, 用平均化约束张量 $\bar{\omega}$ 来代替式 (4.1) 中的 ω , $\bar{\omega}$ 的三个主轴方向为 $\bar{e}_1, \bar{e}_2, \bar{e}_3$, 三个主轴分量为 $\bar{\omega}_1, \bar{\omega}_2, \bar{\omega}_3$, 在主轴坐标系 $\{\bar{e}_i, i=1, 2, 3\}$ 中, 由式 (4.1) 可知弥散缠结情形的隶属函数为

$$\mu_1 = \exp \left\{ -\frac{l}{3} \sum_{i=1}^3 \bar{\omega}_i^2 \int_0^L \left[R_i(s) - \bar{R}_i\left(\frac{l}{a}s\right) \right]^2 ds \right\} \quad (4.2)$$

为了便于统计处理, 选取如图 4.2 所示的随机四面体缠结胞作为独立形变单元, 分子链段具有相同的链长 L 和无规行走步长 l , 四条链段的一端交于中心结点, 中心结点为激活结点, 另一端冻结在四面体顶点 $\bar{\mathbf{R}}_j$ 处扰动, $\bar{\mathbf{R}}_j$ 随宏观变形体作仿射运动。采用式 (4.2) 形式的隶属函数来定量表征弥散缠结, 由于在形变作用下分子链间的相对位置发生改变, 缠结约束程度也会随之发生变化, 平均化约束张量 $\bar{\omega}$ 依赖于形变。假定 $\bar{\omega}$ 与左伸长张量 \mathbf{V} 共主轴。当扰动区的平均尺寸作仿射变形时可得到 $\bar{\omega}_i/\bar{\omega}_{0i}$ 与主伸长比 λ_i^2 成反比。一般来说, $\bar{\omega}_i/\bar{\omega}_{0i}$ 为 λ_i 的减函数。令 $\beta^2 = 3/2lL$, 利用模糊概率论、统计力学和热力学可得到随机

四面体缠结胞形变自由能 F_1 的表达式为

$$\begin{cases} F_1 = M_1 k_B T \sum_{i=1}^3 [8\lambda_i^2 \beta^2 g_1(\gamma_i) \bar{r}_i^2 + 2g_2(\gamma_i)] + \text{const} \\ g_1(\gamma_i) = \frac{\zeta_i \cosh \gamma_i}{1 + \zeta_i \cosh \gamma_i} \\ g_2(\gamma_i) = \ln \left(\cosh \gamma_i + \frac{1}{\zeta_i} \right) + \frac{1}{4} \ln(\zeta_i \cosh \gamma_i) \end{cases} \quad (4.3)$$

其中 M_1 为单位体积内的缠结胞数, $\zeta_i = \gamma_i / \sinh \gamma_i$, $\gamma_i = \bar{\omega}_i / \beta^2$, $\bar{\omega}_i / \bar{\omega}_{0i} = h(\lambda_i)$, $h(\lambda_i)$ 为 λ_i 的减函数, $\bar{r}_i^2 = \left\langle \sum_{j=1}^4 (\bar{R}_{ij}^0 - \bar{R}_{0i}^0)^2 / 4 \right\rangle$, $\langle \dots \rangle$ 代表系综平均值。在弱缠结极限条件下式(4.3)可还原为经典分子网络理论结果, 在强缠结情形下可简化成 Mooney-Rivlin 方程。

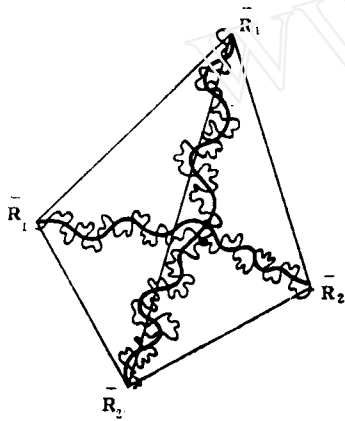


图 4.2 随机四面体缠结胞模型

细线代表实际分子链段, 粗线代表其瞬态平衡位置轨迹

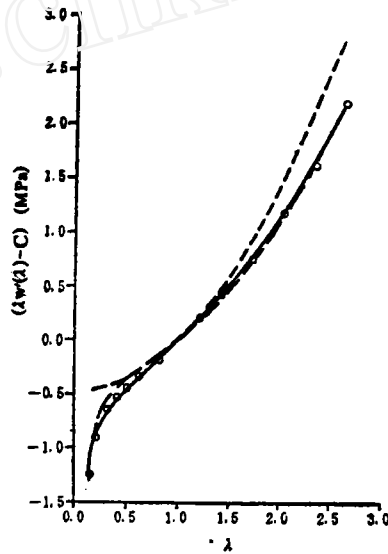


图 4.3 函数 $\lambda w'(\lambda) - c$

圆圈代表实验点, 实线代表 Treloar 半经验公式 (引自 [40]), 虚线代表经典高斯网络理论 (引自 [40]), 点划线代表模糊随机分子网络理论 (引自 [39])

式 (4.3) 可以成功地描述不同形变方式下有限应变橡胶弹性行为的实验数据, 如图 4.3 所示。当 $\lambda > 1$ 时, 缠结约束程度随伸长比增大而减弱, 分子链段可以有更多的自由运动空间; 当 $\lambda < 1$ 时, 缠结约束程度随伸长比减小而增强, 分子链段可以自由运动的空间减少。由于模糊随机分子网络理论合理计及了变形对缠结约束程度的影响, 故所得到的理论曲线与实验结果从整体趋势上符合得很好, 在 $\lambda < 0.45$ 和 $\lambda > 1.50$ 的区段中模糊随机分子网络理论与实验数据的拟合均优于经典高斯网络理论。

4.2.2 局部集中缠结 (活结情形)

用活结来代表分子链间存在的局部集中缠结, 用 R 代表一条分子链中受活结约束点的位

置向量, 用 $\bar{\mathbf{R}}$ 代表其瞬态平衡位置, 引入约束张量 Ω 来刻画活结约束程度, 由式 (4.1) 可知局部集中缠结情形的隶属函数为

$$\mu_2 = \exp\{- (\mathbf{R} - \bar{\mathbf{R}})^T \cdot \Omega^2 \cdot (\mathbf{R} - \bar{\mathbf{R}})\} \quad (4.4)$$

为了便于统计处理, 选取如图 4.4 所示的随机四面体活结体胞作为独立形变单元, 分子链段具有相同的链长 L 和无规行走步长 l , 位于四面体顶点 $\bar{\mathbf{R}}_j$ 处的结点冻结在宏观变形体中作仿射运动, 采用式 (4.4) 形式的隶属函数来定量表征活结约束。由于分子链间的相互作用随变形而改变, 活结约束程度也会随之发生变化, 约束张量 Ω 依赖于形变。假定 Ω 与左伸长张量 \mathbf{V} 共主轴, Ω 的三个主轴方向为 e_1, e_2, e_3 , 三个主轴分量为 $\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3$, 在主轴坐标系 $\{e_i, i=1,2,3\}$ 中, 由式 (4.4) 可知图 4.4 所示活结约束的隶属函数为

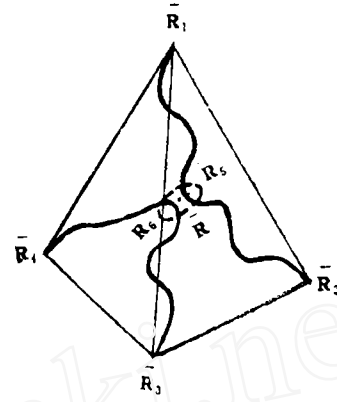


图 4.4 随机四面体活结体胞模型

$$\mu_3 = \exp\left\{- \sum_{i=1}^3 \Omega_i^2 [(R_{5i} - \bar{R}_i)^2 + (R_{5i} - \bar{R}_i)^2]\right\} \quad (4.5)$$

在约束区平均尺寸作仿射变形条件下可推知主轴分量 Ω_i 与主伸长比 λ_i 成反比, 即 $\Omega_i/\Omega_{0i} = 1/\lambda_i$ 。一般来说, Ω_i/Ω_{0i} 是 λ_i 的减函数。令 $\beta^2 = 3/2lL$, 利用模糊概率论、统计力学和热力学可得到随机四面体活结体胞形变自由能 F_2 的表达式为

$$F_2 = M_2 k_B T \sum_{i=1}^3 \left[\frac{1}{2} \ln \frac{2\beta^2 + \Omega_i^2}{2\beta^2} + \frac{4\lambda_i^2 \beta^2 \Omega_i^2}{2\beta^2 + \Omega_i^2} \bar{\tau}_i^2 + \frac{2\lambda_i^2 \beta^4}{2\beta^2 + \Omega_i^2} \bar{\tau}_{1i}^2 \right] + \text{const} \quad (4.6)$$

其中 M_2 为单位体积内的活结体胞数, $\Omega_i/\Omega_{0i} = h(\lambda_i)$, $h(\lambda_i)$ 为 λ_i 的减函数,

$$\bar{\tau}_i^2 = \left\langle \sum_{j=1}^4 (R_{ji}^0 - \bar{R}_{0i}^0)^2 / 4 \right\rangle, \quad \bar{\tau}_{1i}^2 = \langle [(R_{1i}^0 - \bar{R}_{2i}^0)^2 + (R_{3i}^0 - \bar{R}_{4i}^0)^2] / 2 \rangle, \langle \dots \rangle \text{代表系综平均值。}$$

这里仅讨论了四功能度结点情形, 对多功能度结点情形可作类似处理。

4.3 模糊随机分子网络的粘弹塑性理论

随机四面体体胞存在两种损失机制, 即主价键断裂和次价键滑脱。Zhurkov 等最先提出把分子链上的化学键断裂看成是力化学活化过程^[41], 在应力作用下主价键断裂的频率 ν_1 为

$$\nu_1 = \nu_{10} \exp\left(- \frac{\Delta H_1 - \sigma_i v_1}{RT}\right) \quad (4.7)$$

其中 ν_{10} 为常频率因子, ΔH_1 为主价键裂解活化能, σ_i 为分子链中的拉应力, v_1 为活化体积。

Tobolsky 和 Eyring 把次价键的破坏看成是应力促进热激活过程^[24], 在应力作用下次

价键滑脱的频率 ν_2 为

$$\nu_2 = \nu_{20} \exp\left(-\frac{\Delta H_2 - \tau_1 v_2}{RT}\right) \quad (4.8)$$

其中 ν_{20} 为常频率因子, ΔH_2 为次价键滑脱活化能, τ_1 为局部剪切分离力, v_2 为活化体积.

$P(t|t')$ 为 t' 时刻生成的四面体体胞在 t 时刻的存活概率, 考虑主价键断裂和次价键滑脱两种损失机制, $P(t|t')$ 的控制方程为

$$\frac{dP(t|t')}{dt} = -[\nu_1(t) + \nu_2(t)]P(t|t') \quad (4.9)$$

对上式积分可得

$$P(t|t') = \exp\left\{-\int_{t'}^t [\nu_1(\tau) + \nu_2(\tau)] d\tau\right\} \quad (4.10)$$

对满足局域平衡条件的瞬态模糊随机分子网, 其本构方程可表示为

$$\begin{cases} \sigma_R(t) = \int_{-\infty}^t h(t') P(t|t') E(t, t') dt' \\ E(t, t') = 2 \frac{\partial F}{\partial I} c_i^{-1}(t') - 2 \frac{\partial F}{\partial II} c_i(t') \end{cases} \quad (4.11)$$

其中 $h(t')$ 为体胞的生成速率, $P(t|t')$ 为由式 (4.10) 给出的 t' 时刻生成的四面体体胞在 t 时刻的存活概率, F 为由式 (4.3) 及 (4.6) 给出的 t' 时刻生成的体胞在 t 时刻的形变自由能, I 和 II 为相对 Finger 张量 $c_i^{-1}(t')$ 的第一和第二不变量.

如 3.4.2 所述, 在应力促进热激活的塑性本构框架中, 背应力张量 \mathbf{B} 取为满足局域平衡条件瞬态模糊随机分子网络的应力形式 (4.11), 对 γ_p 的演化方程在低温下取为 Argon 方程形式

$$\dot{\gamma}_p = \dot{\gamma}_0 \exp\left\{-\frac{3\pi G \omega^2 a^3}{16(1-\nu)k_B T} \left[1 - 6.75(1-\nu)^{5/8} \left(\frac{\tau}{G}\right)^{5/8}\right]\right\} \quad (4.12)$$

在高温下取为 Eyring 方程形式

$$\dot{\gamma}_p = \dot{\gamma}_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \sinh \frac{\tau v}{RT} \quad (4.13)$$

其中 $\dot{\gamma}_p$, $\dot{\gamma}_0$ 和 τ 的定义和式 (3.12) 中的相同. 在玻璃化转变温度以下 ($T < T_g$), 松弛机制为次级转变, 式 (4.12) 和 (4.13) 为 Arrhenius 方程形式; 在玻璃化转变区内 ($T_g < T < T_g + 100$), 松弛机制为主转变, 式 (4.12) 和 (4.13) 改为 WLF 方程形式, 其中用 $T - T_2$ 代替 T 即可, $T_2 = T_g - 51.6$.

高分子材料粘弹塑性本构关系的研究是一项十分重要但又非常困难的课题, 经过许多人的努力对高分子材料力学性能的认识逐步深入, 但仍有许多问题未能得到很好的解决, 还处于百家争鸣阶段. 在前人工作的基础上, 我们利用模糊约束法对缠结问题进行了探讨, 建立了模糊随机分子网络力学的初步框架, 模糊随机分子网络理论还有待于进一步发展和完善,

参 考 文 献

- 1 Christensen R M. 粘弹性力学引论. 科学出版社, 北京 (1990)
- 2 Ward I M. 固体高聚物的力学性能. 科学出版社, 北京 (1988)
- 3 Ferry J D. *Viscoelastic Properties of Polymers* (3rd edn). John Wiley, New York (1980)
- 4 欧阳鹭. 粘弹性理论. 湖南科学技术出版社, 长沙 (1986)
- 5 王仁, 黄克智, 朱兆祥. 塑性力学进展. 中国铁道出版社, 北京 (1988)
- 6 Lianis G. *Int. J. Eng. Sci.* **18** (1980) : 1349
- 7 Kitagawa M, Mori T, Matsutani T. *J. Polymer Sci. B*, **27** (1989) : 85
- 8 Kitagawa M, Takagi H. *J. Polymer Sci. B*, **28** (1990) : 1943
- 9 Treloar L R G. *The Physics of Rubber Elasticity* (3rd edn). Clarendon Press, Oxford (1975)
- 10 Flory P. *J. Chem. Rev.* **35** (1944) : 51
- 11 Flory P. *J. Chem. Phys.*, **66** (1977) : 5720
- 12 Flory P J, Erman B. *Macromolecules*, **15** (1982) : 800
- 13 Graessley W W. *Macromolecules*, **8** (1975) : 186, 865
- 14 Deam R T, Edwards S F. *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, A280 (1976) : 317
- 15 Bell R C, Doi M, Edwards S F, Warner M. *Polymer*, **22** (1981) : 1010
- 16 Edwards S F, Vilgis Th. *Polymer*, **27** (1986) : 483
- 17 de Gennes P G. *J. Chem. Phys.*, **55** (1971) : 572
- 18 Gaylord R J. *Polymer Eng. and Sci.*, **19** (1979) : 263
- 19 Gaylord R J. *Polymer Bulletin*, **9** (1983) : 181
- 20 Marrucci G. *Macromolecules*, **14** (1981) : 434
- 21 Larson R G. *Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions*. Butterworths, Boston (1988)
- 22 Bird R B, Curtiss C F, Armstrong R C, Hassager J. *Dynamics of Polymeric Liquids*, Vol. 2. Wiley, New York: (1987)
- 23 Doi M, Edwards S F. *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford University Press, Oxford (1986)
- 24 Krause A S, Eyring H. *Deformation Kinetics*. John-Wiley, New York (1975)
- 25 Boyce M C, Parks D M, Argon A S. *Mechanics of Materials*, **7** (1988) : 15
- 26 Boyce M C, Weber G G, Parks D M. *J. Mech. Phys. Solids*, **37** (1989) : 647
- 27 钱人元等. 高分子化学与物理学专论. 中山大学出版社, 广州 (1984)
- 28 Song M S (宋名实), He Z R. *Rheol. Acta*, **29** (1990) : 31
- 29 钱保功, 许观藩, 余赋生. 高聚物的转变与松弛. 科学出版社, 北京 (1986)
- 30 朱锡雄, 朱国瑞. 高分子材料强度学. 浙江大学出版社, 杭州 (1992)
- 31 Kaye A. *Brit. J. Appl. Phys.*, **17** (1966) : 803
- 32 Bird R B, Carreau P. *J. Chem. Eng. Sci.*, **23** (1968) : 427
- 33 Carreau P J. *Trans. Soc. Rheol.*, **16** (1972) : 99
- 34 Liu T Y, Soong D S, Williams M C. *Polymer Eng. Sci.*, **21** (1981) : 675
- 35 Phan-Thien N. *J. Rheol.*, **22** (1978) : 259
- 36 Qian R Y (钱人元). *Macromolecules*, **26** (1993) : 2950
- 37 Duboise D, Prude H. *Fuzzy Sets and Systems: Theory and Applications*. Academic Press, New York (1980)
- 38 Klir G J, Folger T A. *Fuzzy Sets, Uncertainty and Information*. Prentice Hall, New Jersey (1988)
- 39 陈晓红. 中国科学. 待发表
- 40 Treloar L R G. *Proc. R. Soc. Lond.*, A351 (1976) : 301
- 41 Kausch H H. *Polymer Fracture*. Springer-Verlag, Berlin (1978)

THE PROGRESS OF RESEARCH ON VISCO-ELASTIC CONSTITUTIVE RELATIONS OF POLYMERS

Wang Ren Chen Xiaohong
Peking University, Beijing 100871

Abstract In this paper the studies on visco-elastic constitutive relations of polymeric materials are reviewed, and the mechanical system of fuzzy stochastic polymer network, which is set up by authors using the method of fuzzy constraints, is introduced.

Keywords *polymers; visco-elastic constitutive relations; mechanics of fuzzy stochastic polymer network*