



论文

聚合物物理老化的分数阶模型

陈宏善*, 侯婷婷, 冯养平

西北师范大学物理与电子工程学院, 兰州 730070

* E-mail: chenhs@nwnu.edu.cn

收稿日期: 2010-01-17; 接受日期: 2010-05-13

生态环境相关高分子材料教育部重点实验室开放课题、甘肃省自然科学基金(编号: ZS001-A25-012-Z)和西北师范大学创新工程(编号: NWNNU-KJCXGC-03-62)资助项目

摘要 基于广义分数 Maxwell 模型对聚醚醚酮(PEEK)和聚苯硫醚(PPS)在不同老化温度和老化时间下的应力松弛曲线进行了拟合. 利用遗传算法结合共轭梯度法对模型参数进行优化. 拟合结果表明, 分数 Maxwell 模型能很好地描述应力松弛过程, 分数阶(松弛指数)由材料结构决定, 不同的老化温度和时间仅影响松弛时间. 以松弛时间为标度, 不同温度及老化时间下的应力松弛曲线能近乎完美地叠合, 即时间-老化时间迭加原理和时间-温度迭加原理被自然呈现. 由此也可能给出比较可靠地预测不同条件下聚合物力学性能长时行为的方法.

关键词 聚合物, 玻璃态, 物理老化, 分数模型, 叠加原理

PACS: 36.20.-r, 46.35.+z, 83.60.Df, 05.10.-a

聚合物等高分子材料在工民用及国防等领域具有广泛应用. 该类材料的基本特点是在使用过程中将发生老化, 各种性能随时间发生变化. 在实际使用条件下, 物理老化一般伴随着化学或生物老化(主化学键断裂或重组). 就物理老化来讲, 是材料从玻璃态逐步向平衡态的演化过程. 玻璃态的统计及耗散动力学一直是物理学的重要研究课题^[1,2]. 分数阶微积分的引入使黏弹理论有了突破性发展, 分数阶动力学方程具有内在的耗散性质, 能从本质上反映响应的记忆效应^[3,4]. 分数阶微积分被越来越多地应用于各种复杂系统的研究, 但利用其对物理老化规律进行研究的工作尚未见报道. 本文利用分数 Maxwell 模型对 PEEK 和 PPS 应力松弛过程进行了拟合, 表明以松弛时间为标度, 则不同温度及老化时间下的松弛曲线自然迭合, 时间-老化时间及时间-温度

迭加原理很好地满足.

1 物理老化的基本经典模型

将高分子材料从高于 T_g (玻璃化转变温度) 的温度降到 T_g 以下, 体系将处在非平衡态. 在微观上, 体系的结构将逐步向平衡态弛豫. 宏观上, 体系的某些特征量(体积、焓等)将逐渐趋于平衡值. 相应地, 材料的力学性能表现出黏弹特性. 通过各种谱学方法和散射技术可以表征老化过程中材料结构的变化并建立起与宏观性能之间的联系, 但定量地描述老化过程主要是通过对各种宏观特征量的测量建立唯象的理论模型. 对于描述玻璃态的老化, 应用最广、形式最为简单的松弛函数是扩展指数衰减率, 即 KWW 方程^[5,6]:

$$\phi(t) = \exp\left[-(t/\tau)^\beta\right], \quad (1)$$

松弛指数 $0 < \beta < 1$, 表明特征量(自由体积、剩余焓及应力等)松弛的速度并不正比于各特征量, 并且老化过程包含多个具有不同松弛时间 τ 的结构单元的弛豫, β 反比于松弛时间的分布宽度. 一种等效的处理方法是引入具有分立值的松弛时间谱, 即 KAHR 模型^[7].

松弛时间 τ 既依赖于温度, 也依赖于老化状态(结构). 根据 TNM 模型^[8-10], 可以表示为

$$\tau(T, T_f) = \tau_0 \exp\left[\frac{x\Delta h}{RT} + \frac{(1-x)\Delta h}{RT_f}\right], \quad (2)$$

式中 Δh 相当于结构松弛的活化能, $0 \leq x \leq 1$ 是经验参数, 描述温度和结构因素对松弛时间的相对影响. 式中 T_f (Fictive Temperature) 描述体系的老化状态, 表示在温度 T 下经老化时间 t_e 后体系的某个宏观特征量 δ 与体系处在 T_f 下的虚设平衡态时的值相等. (2) 式中的 T_f 也经常用 δ 替代.

在一般情况下, 老化过程只是分段自相似的, 松弛指数(意味着松弛时间分布)随时间发生变化. Ngai 提出了一种耦合模型^[11,12]:

$$\phi(t) = \exp\left[-(t/\tau^*)^{1-n}\right], \quad (3)$$

$0 \leq n \leq 1$ 表征某局域结构单元与周围结构的耦合强度, 而 τ^* 是耦合松弛时间:

$$\tau^* = [(1-n)\omega_c^n \tau_0]^{-\frac{1}{1-n}}, \quad (4)$$

式中 ω_c 是临界频率. 耦合模型的核心思想在于强调耦合强度是依赖结构的, 随着老化过程的演化, 耦合将逐渐增强.

2 时间-老化时间迭加原理及时间-温度迭加原理

对大量实验数据的分析表明, 在给定温度下, 经历不同老化时间 t_e 后, 蠕变或应力松弛的响应曲线通过对时间进行标度变换(对数坐标下平移)可以进行叠合^[13]:

$$\phi(t)|_{t_e, T} = \phi(a_e t)|_{t_{\text{ref}}, T}, \quad (5)$$

这里 t_{ref} 是某个参照老化时间. a_e 称为物理老化的平移因子. 这一关系被称为时间-老化时间迭加原理.

实验结果还表明, 在给定温度下, 平移速率^[13]:

$$\mu(T) = \frac{d \log a_e}{d \log t_e}, \quad (6)$$

近似为常数. T 在 T_g 附近时 μ 接近 1, 而随 T 的下降 μ 迅速减小.

对于聚合物的一般黏弹特征, 响应曲线普遍满足时间-温度迭加原理^[14]. 将二者结合起来, 则可得任意温度、任意老化时间下的响应规律:

$$\phi(t)|_{t_e, T} = \phi(a_e a_T t)|_{t_{\text{ref}}, T_{\text{ref}}}. \quad (7)$$

温度移动因子 a_T 与温度的关系满足 WLF 方程^[15]:

$$\log a_T = \frac{-c_1(T - T_g)}{c_2 + T - T_g}. \quad (8)$$

3 分数黏弹单元及广义分数 Maxwell 模型

3.1 分数黏弹单元

经典黏弹性本构方程是基于由弹簧和黏壶组成的不同模型, 这些方程具有整数阶微分或积分的形式^[16]. Caputo 最先将分数阶微分引入本构方程以描述岩浆的运动^[17]. 简单将整数阶换成分数阶建立的本构方程可能是不稳定的^[18,19]. Koeller 引入了“弹壶”(spring-pot)的概念, 若用弹壶替代经典黏弹模型中的弹簧或黏壶, 则建立的本构方程是稳定的^[20].

Boltzman 叠加原理在黏弹理论中具有基础地位:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t dt' G(t-t') \frac{d\varepsilon(t')}{dt'}, \quad (9)$$

如果把模量 $G(t)$ 选为自相似幂律形式:

$$G(t) = \frac{E}{\Gamma(1-\beta)} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{-\beta}, \quad (10)$$

则根据 Riemann-Liouville 对分数阶导数的定义, 可以得到^[3]:

$$\sigma(t) = E \tau^\beta \frac{d^\beta \varepsilon(t)}{dt^\beta}, \quad (11)$$

其中 $0 \leq \beta \leq 1$. Koeller 把服从此本构方程的黏弹模型称为“弹壶”, 或被称为分数黏弹单元^[21,22]. $\beta = 0$ 对应与弹簧, $\beta = 1$ 对应于黏壶.

3.2 广义分数 Maxwell 模型

将两个分数单元 (α, τ_1, E_1) , (β, τ_2, E_2) 串联形成广义分数 Maxwell 模型. 在串联结构中应力相等, 总

应变为两个单元的应变之和, 约定 $\beta < \alpha$, 分数 Maxwell 模型的本构方程为^[23,24]

$$\sigma(t) + \tau^{\alpha-\beta} \frac{d^{\alpha-\beta} \sigma(t)}{dt^{\alpha-\beta}} = E \tau^\alpha \frac{d^\alpha \varepsilon(t)}{dt^\alpha}, \quad (12)$$

其中 $\tau = (E_1 \tau_1^\alpha / E_2 \tau_2^\beta)^{1/(\alpha-\beta)}$, $E = E_1 (\tau_1/\tau)^\alpha$. 在恒定应变下, 通过 Mellin 变换可以给出该方程解的解析形式^[23]:

$$G(t) = \frac{E}{\alpha - \beta} H_{12}^{11} \left[\frac{t}{\tau} \left| \begin{matrix} \left(\frac{-\beta}{\alpha - \beta}, \frac{1}{\alpha - \beta} \right) \\ \left(\frac{-\beta}{\alpha - \beta}, \frac{1}{\alpha - \beta} \right) \end{matrix} \right|; (0, 1) \right], \quad (13)$$

这里 H_{12}^{11} 为 Fox-H 函数. 它的表达式为^[25]

$$H_{12}^{11} \left[x \left| \begin{matrix} (a, A) \\ (a, A) \end{matrix} \right|; (0, 1) \right] = A^{-1} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k x^{(k+a)/A}}{\Gamma(1 + (k+a)/A)}, \quad (14)$$

在实际计算中会用到 H 函数的下列性质^[25]:

$$\begin{aligned} H_{12}^{11} \left[x \left| \begin{matrix} (a, A) \\ (a, A) \end{matrix} \right|; (0, 1) \right] &= H_{21}^{11} \left[\frac{1}{x} \left| \begin{matrix} (1-a, A) \\ (1-a, A) \end{matrix} \right|; (1, 1) \right] \\ &= A^{-1} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k (1/x)^{(k+1-a)/A}}{\Gamma(1 - (k+1-a)/A)}. \end{aligned} \quad (15)$$

4 分数 Maxwell 模型对 PEEK 和 PPS 等温老化应力松弛过程的描述

PEEK(Polyether-ether-ketone)和 PPS (Polyphenylene Sulfide)是两种具有优良力学性能的耐热工程塑料, Guo 和 Bradshaw^[26]对它们在不同温度下经不同时间老化的应力松弛进行了测量, 并基于 KWW 方程对实验数据进行了分析. 在正确确定模型参数后, 分数 Maxwell 模型能够对强弱、硬柔具有显著差别的不同材料的应力松弛过程给出完美的描述^[27]. 因此, 我们基于该模型对 PEEK 和 PPS 的实验结果进行了分析.

4.1 Fox-H 函数的计算及参数优化

Fox-H 函数(14)式中求和项的分子以幂律增大, 分母以阶乘方式增大, 原则上求和总是收敛的. 但在实际数值计算中, 当 x 较大时求和项的分子或分母会超出双精度数的范围(10^{300}), 或求和结果是由绝对值很大的正负项相加给出的小数, 累计误差很大. 一般在 x 较大时的计算是采用 H 函数的性质(15)将其转为

$1/x$ 的函数. (15)式的分母随求和指标增大在正负之间剧烈振荡, 对其收敛需特殊处理. 最近我们分析了该函数的收敛性质并提出了用遗传算法结合共轭梯度法优化模型参数的方法^[27]. 用遗传算法对参数在允许范围内进行全局搜索, 用共轭梯度法对局域参数进行精确优化.

4.2 分数 Maxwell 模型对 PEEK 等温应力松弛曲线的拟合

PEEK 的玻璃化转变温度是 143°C , Guo 和 Bradshaw^[26]测量了在 130°C , 120°C 和 110°C 下经不同时间老化后的应力松弛曲线. 我们基于分数 Maxwell 模型对其进行了拟合. 以对 $G(t)$ 拟合的方均差最小为判据, 得到优化参数列在表 1. 对各温度下经不同时间老化后应力松弛曲线的拟合示于图 1. 结果表明, 分数 Maxwell 模型能够对各松弛过程给出完美的描述, 拟合的相对误差均小于 1%. 分数 Maxwell 模型有四个独立参数, E 为 $t=0$ 时的起始模量; 两个分数单元的分数量 β 和 α 分别是 $t \rightarrow 0$ 和 $t \rightarrow \infty$ 时的松弛指数 (双对数坐标中应力松弛曲线始端和末端斜率的负值); τ 为发生 α 转变的特征时间. 表 1 的结果表明, 不同温度及不同老化时间下的松弛指数 α 和 β 变化很小, 这意味着以松弛时间 τ 为时间标度, 各温度下经不同时间老化的应力松弛曲线能很好重叠, 图 2 以 $\log(t/\tau)$ 为时间坐标给出了各温度下经不同时间老化的应力松弛曲线的叠合结果. 图 3 将不同温度下的应力松弛曲线放在一起, 不同老化温度下的松弛曲线也自然叠合, 这表明基于分数 Maxwell 模型, 时间-老化时间迭加原理以及时间-温度迭加原理被自然呈现. 由 Maxwell 模型的松弛时间 τ 可以确定不同老化时间下的平移因子 a_{t_e} (二者为反比关系). 将松弛时间 τ 与老化时间 t_e 在双对数坐标下做图, 显示出良好的线性关系(图 4). 由此得到相对于 20 h 的老化时间, 130°C , 120°C 和 110°C 下的平移速率因子 μ 分别是 0.775, 0.910 和 0.997. Guo 等人基于 KWW 方程拟合得到的移动速率分别是 0.811, 1.065 和 1.135. 根据 20 h 老化时间下的松弛时间 τ , 得出 120°C 和 110°C 时相对于 130°C 的温度平移因子 α_T 分别是 0.111 和 0.039. 在 Guo 等人将 120°C 和 110°C 老化后的模量垂直平移 9% 和 16% 后, 确定的平移因子为 0.103 和 0.052. 表 1 中的初始模量 E 随老化温度的下降略有下降, 在图 2

表 1 分数 Maxwell 模型对 PEEK 在不同温度及老化时间下应力松弛的拟合参数

T	t_e (h)	α	$\beta \times 10^{-2}$	$\tau \times 10^3$ (s)	E (GPa)
130℃	5/16	0.671	1.58	0.389	1.79
	5/8	0.663	1.41	0.598	1.80
	5/4	0.659	1.25	0.954	1.84
	5/2	0.697	1.47	1.72	1.81
	5	0.723	1.49	2.88	1.80
	10	0.699	1.79	5.21	1.78
	20	0.712	2.17	9.58	1.77
120℃	5/16	0.669	1.05	1.88	1.68
	5/8	0.698	1.23	3.40	1.68
	5/4	0.661	1.10	6.76	1.74
	5/2	0.717	1.23	10.0	1.75
	5	0.706	1.19	20.4	1.76
	10	0.679	1.27	55.6	1.76
	20	0.644	1.24	72.7	1.85
110℃	5/16	0.673	1.01	3.64	1.59
	5/8	0.658	1.14	7.49	1.62
	5/4	0.646	1.18	14.3	1.63
	5/2	0.645	0.975	24.4	1.66
	5	0.626	1.33	53.7	1.63
	10	0.640	1.37	141	1.62
	20	0.636	1.30	210	1.66

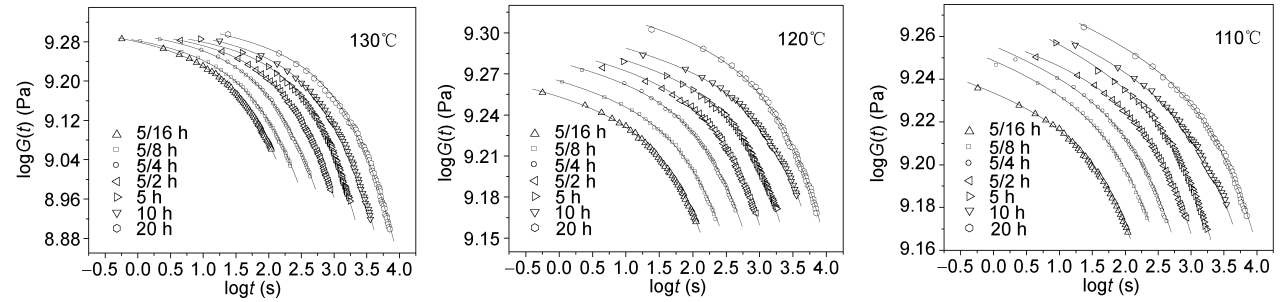


图 1 分数 Maxwell 模型对 PEEK 在不同温度下经历不同老化时间的应力松弛的拟合

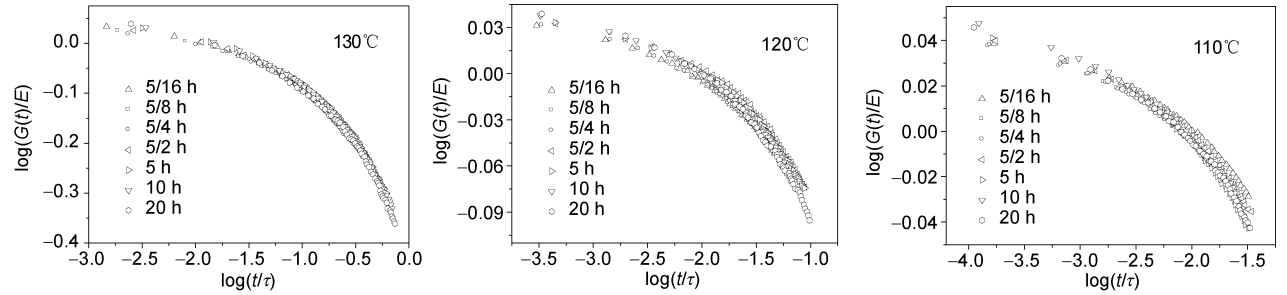


图 2 PEEK 在不同温度下应力松弛的时间-老化时间下叠加原理($\log(G(t)/E)$ 随 $\log(t/\tau)$ 的变化)

和图 3 中, 我们将 $G(t)$ 用 E 进行了归一化, 根据表 1 中各温度下 E 的平均值, 相当于 120℃和 110℃时垂直平移了 2.9%和 9.4%. 关于叠加原理中的垂直平移问题, 与实验过程的多个因素有关, Hutchinson 曾进行过详细的讨论^[28].

4.3 分数 Maxwell 模型对 PPS 等温应力松弛曲线的拟合

PPS 的 $T_g=92^\circ\text{C}$, Guo 等人^[26]测定了其在 77℃, 67℃和 57℃下经不同老化时间的应力松弛曲线. 我

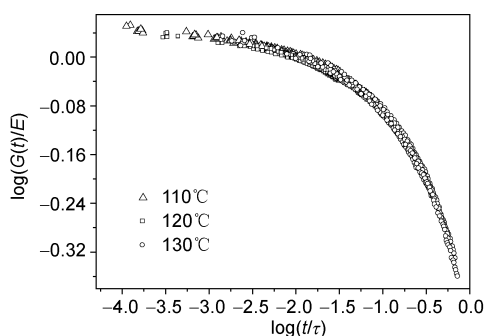


图 3 PEEK 应力松弛的时间-温度-老化时间叠加原理
叠合结果

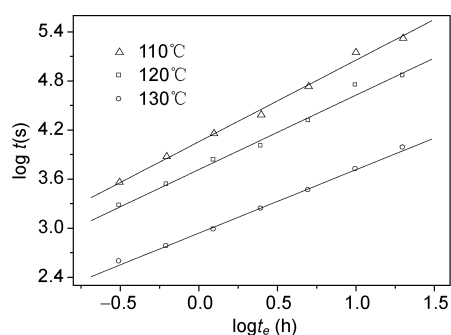


图 4 PEEK 在不同温度下松弛时间 τ 与老化时间 t_e 的关系

们基于分数 Maxwell 模型对不同温度和老化时间下的应力松弛过程进行了拟合. 拟合参数列于表 2. 以 $\log(t/\tau)$ 为时间坐标, 各温度下经不同时间老化的应力松弛曲线示于图 5. 将三个温度下的应力松弛曲线做在一起则如图 6 所示. 与对 PEEK 的拟合结果一样, 时间-温度-老化时间迭加原理被很好地满足. 松弛时间与各温度下老化时间的关系如图 7 所示. 由此确定出 77°C, 67°C 及 57°C 下相对于 20 h 老化时间的移动速率因子分别为 0.517, 0.883 和 1.037. 而相对于 77°C 的温度移动因子 α_T 分别是 0.062 和 0.007. Guo 等人基于 KWW 方程拟合得出 77°C, 67°C 和 57°C 下的移动速率是 0.495, 0.946 和 1.143. 而将 67°C 和 57°C 时的模量垂直移动 9% 和 11%, 确定的温度移动因子是 0.039 和 0.004.

我们将 PEEK 和 PPS 在不同温度下的老化移动速率 μ 和温度平移因子 α_T 列在了表 3, 并于 Guo 和 Bradshaw 基于 KWW 方程确定的参数进行了比较. 两种方法确定的移动速率 μ 比较接近, 但温度平移因子 α_T 的值差别很大, 特别是对于 PPS, 二者相差近一倍.

表 2 分数 Maxwell 模型对 PPS 在不同温度及老化时间下应力松弛的拟合参数

T	t_e (h)	α	$\beta \times 10^{-2}$	$\tau \times 10^3$ (s)	E (GPa)
77°C	5/16	0.695	2.09	0.268	1.94
	5/8	0.708	2.00	0.387	1.94
	5/4	0.699	1.95	0.600	1.95
	5/2	0.723	1.93	0.914	1.95
	5	0.690	1.95	1.25	1.98
	10	0.667	2.08	1.62	1.97
	20	0.730	2.15	2.30	1.97
67°C	5/16	0.654	1.47	1.11	1.90
	5/8	0.656	1.23	1.76	1.91
	5/4	0.639	0.973	2.99	1.95
	5/2	0.645	0.985	5.84	1.94
	5	0.644	1.57	12.3	1.88
	10	0.377	1.08	19.1	1.92
	20	0.673	1.03	42.9	1.93
57°C	5/16	0.692	0.953	5.16	1.80
	5/8	0.679	0.930	8.54	1.84
	5/4	0.659	0.993	16.5	1.84
	5/2	0.652	1.00	29.2	1.85
	5	0.626	1.22	69.9	1.84
	10	0.677	1.11	126	1.86
	20	0.641	1.15	436	1.83

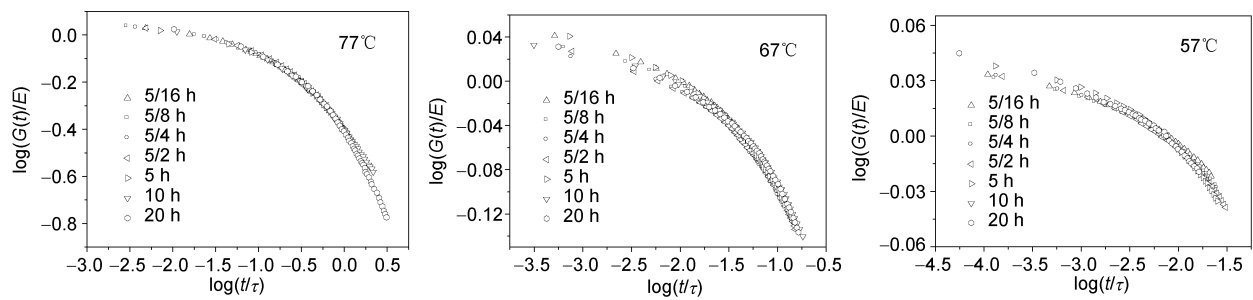


图 5 PPS 在不同温度下应力松弛的时间-老化时间下叠加原理

表 3 PEEK 和 PPS 在各温度下的老化移动速率 μ 及温度移动因子 α_T

	T	μ		α_T	
		This work	Ref. [26]	This work	Ref. [26]
PEEK	130°C	0.775	0.811		1.0
	120°C	0.910	1.065	0.111	0.103
	110°C	0.997	1.135	0.039	0.052
PPS	77°C	0.517	0.495		1.0
	67°C	0.883	0.946	0.062	0.039
	57°C	1.037	1.143	0.007	0.004

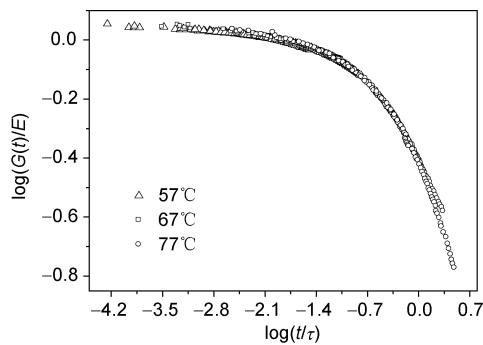


图 6 PPS 应力松弛的时间-温度-老化时间叠加原理叠合结果

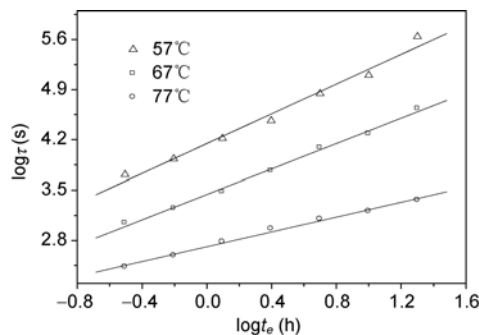


图 7 PPS 在不同温度下松弛时间 τ 与老化时间 t_e 的关系

5 结论

将分数阶为 β 和 α 的两个黏弹分数单元串联形成广义分数 Maxwell 模型, 所描述的应力松弛是松弛指数由 β 逐渐增大到 α 的松弛过程, α 转变的特征时间由模型的松弛时间 τ 表征. 由遗传算法结合共轭梯度法对模型参数进行正确的优化, 则分数 Maxwell 模型能够对应力松弛过程给出极好的描述, 拟合结果的相对误差小于 1%. 以优化的模型参数 τ 作为不同条件下应力松弛过程的时间标度, 则不同温度下经不同时间老化后的应力松弛曲线自然叠合, 即时间-温度迭加原理和时间-老化时间迭加原理均自然呈现. 由松弛时间 τ 可以准确地确定不同温度下的温度移动因子 α_T 以及老化时间移动因子和移动速率, 从而也能够对玻璃态材料在不同温度下力学性能的长时行为给出比较可靠的预测. 最后应说明的一点是, 如果材料力学性能的长时行为表现出 β 转变(如交联聚合物的情形), 则需要把分数 Maxwell 模型扩展到分数 Zener 模型.

参考文献

1 Kurchan J. In and out of equilibrium. Nature, 2005, 433: 222—225

- 2 Leuzzi L, Nieuwenhuizen T M. Thermodynamics of the Glassy State. New York: Taylor Fr, 2008
- 3 Surguladze T Z. On certain applications of fractional calculus to viscoelasticity. *J Math Sci*, 2002, 112(5): 4517—4557
- 4 徐明瑜, 谭文长. 中间过程、临界现象—分数阶算子理论、方法、进展及其在现代力学中的应用. *中国科学 G 辑: 物理学 力学 天文学*, 2006, 36(3): 225—238
- 5 Kohlrausch R. Theorie des elektrischen Rückstandes in der Leidner Flasche. *Annu Phys Chem*, 1854, 91: 56—82
- 6 Williams G, Watts D C. Non-symmetrical dielectric relaxation behavior arising from a simple empirical decay function. *Trans Faraday Soc*, 1970, 66: 80—85
- 7 Kovacs A J, Aklonis J J, Hutchinson J M, et al. Isobaric volume and enthalpy recovery of glasses. II. A transparent multiparameter theory. *J Polymer Sci Polym Phys Edn*, 1979, 17: 1097—1162
- 8 Tool A Q. Relations between inelastic deformability and thermal expansion of glass in its annealing range. *J Am Ceram Soc*, 1946, 29: 240—253
- 9 Narayanaswamy O S. A model of structural relaxation in glass. *J Am Ceram Soc*, 1971, 54: 491—498
- 10 Moynihan C T, Easteal A J, DeBolt M A, et al. Dependence of active temperature of glass on cooling rate. *J Am Ceram Soc*, 1976, 59: 12—16
- 11 Ngai K L. Universality of low-frequency fluctuation, dissipation and relaxation properties of condensed matter, I. *Comments on Solid State Physics*, 1979, 9: 127—140
- 12 Ngai K L. Universality of low-frequency fluctuation, dissipation and relaxation properties of condensed matter, II. *Comments on Solid State Physics*, 1980, 9: 141—156
- 13 Struik L C E. Physical aging in amorphous polymers and other materials. Amsterdam: Elsevier, 1978
- 14 Leaderman H. Elastic and creep properties of filamentous materials and other high polymers. Washington D C: The Textile Foundation, 1943
- 15 Williams M L, Landel R F, Ferry J D. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. *J Am Chem Soc*, 1955, 77: 3701—3707
- 16 Ward I M. The mechanical properties of solid polymers. *Br J Appl Phys*, 1966, 17(1): 3
- 17 Caputo M, Mainardi F. A new dissipation model based on memory mechanism. *Pure Appl Geophys*, 1971, 91: 134—147
- 18 Bagley R L, Torvik P J. A theoretical basis for the application of fractional calculus to viscoelasticity. *J Rheol*, 1983, 27(3): 201—210
- 19 Bagley R L, Torvik P J. On the fractional calculus model of viscoelastic behavior. *J Rheol*, 1986, 30(1): 133—155
- 20 Heymans N, Bauwens J C. Fractal rheological models and fractional differential equations for viscoelastic behavior. *Rheol Acta*, 1994, 33: 210—219
- 21 Koeller R C. Applications of fractional calculus to the theory of viscoelasticity. *J Appl Mech*, 1984, 51: 299—307
- 22 Koeller R C. Polynomial operators, stieltjes convolution, and fractional calculus in hereditary mechanics. *Acta Mech*, 1986, 58(3): 251—264
- 23 Friedrich C. Relaxation and retardation functions of the Maxwell model with fractional derivatives. *Rheol Acta*, 1991, 30(2): 151—158
- 24 Schiessel H, Metzler R, Blumen A, et al. Generalized viscoelastic models: Their fractional equations with solutions. *J Phys A*, 1995, 28: 6567—6584
- 25 Mathai A M, Saxena R K. The H-Function with Applications in Statistics and Other Disciplines. New Delhi-Bangalore-Bombay: Wiley Eastern, 1978
- 26 Guo Y L, Bradshaw R D. Isothermal physical aging characterization of Polyether-ether-ketone (PEEK) and Polyphenylene sulfide (PPS) films by creep and stress relaxation. *Mech Time-Depend Mater*, 2007, 11: 61—89
- 27 陈宏善, 李明明, 康永刚, 等. Mittag-Leffler 函数及其在黏弹性应力松弛中的应用. *高等学校化学学报*, 2008, 29(6): 1271—1275
- 28 Hutchinson J M. Physical aging of polymers. *Prog Polym Sci*, 1995, 20: 703—760

Fractional model for the physical aging of polymers

CHEN HongShan^{*}, HOU TingTing & FENG YangPing

College of Physics and Electronic Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China

The stress relaxation curves of PEEK and PPS at different aging temperature and aging time were fitted using generalized fractional Maxwell model. Genetic algorithm and conjugate gradient method were employed to optimize the model parameters. The results show that this model can simulate the relaxation processes perfectly. The fractional orders β and α (relaxation exponents) were determined by the material structures while the temperatures and aging times result in different relaxation time τ (model parameter). When the time was scaled by τ , the stress relaxation curves at all temperatures and aging times superpose naturally. It is to say that the time-aging time superposition and time-temperature superposition are well satisfied. Accordingly a reliable prediction to the long-term mechanical property of polymers might be obtained.

polymers, glassy state, physical aging, fractional model, superposition principle

PACS: 36.20.-r, 46.35.+z, 83.60.Df, 05.10.-a