

YR-I 型压缩蠕变仪的研制及应用

张德庆, 杨秀英, 刘喜军, 胡玉洁

(齐齐哈尔大学, 黑龙江 齐齐哈尔 161006)

摘要: 根据高分子材料的压缩蠕变原理, 设计并制造了 YR-I 型压缩蠕变仪, 并编制了数据处理软件。该仪器可测定不同温度和压力条件下高分子材料的压缩蠕变性能, 并可计算材料的本体粘度、压缩永久变形等性能参数。实际应用证明, 该仪器适合表征各类橡胶的压缩蠕变性能。

关键词: 橡胶; 压缩蠕变仪; 蠕变性能

中图分类号: T Q330. 7⁺3 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2001)04-0229-04

高分子材料的蠕变是指在一定的温度和较小的恒定外力(拉力、压力或扭力)作用下, 材料的形变随时间的延长而逐渐增大的现象, 是高分子材料静态粘弹性的基本表现。特别是橡胶、高分子薄膜和初生纤维等材料, 在受外力作用时, 高分子链通过链段运动调整构象, 从而产生蠕变行为。各种类型的高分子材料因其分子结构不同, 蠕变可分为拉伸蠕变、压缩蠕变和扭转蠕变等。线形高分子材料的拉伸蠕变可以用 Maxwell-Voigt 模型进行描述^[1]。Dienes G J 经研究认为^[2], 在适当的温度和压力作用下, 橡胶类高分子材料的压缩蠕变曲线符合橡胶法化蠕变曲线。依据这一基本观点, 我们根据实验室具体条件研制了 YR-I 型橡胶压缩蠕变仪, 并编制了数据处理软件。

1 压缩蠕变仪的研制

1.1 原理

未硫化橡胶为线形聚合物, 在蠕变过程中首先出现的是可逆的普弹形变(瞬时弹性形变), 应变值 $\epsilon_1 = \sigma/E_1$, E_1 为普弹形变模量, σ 为应力; 随之出现的是可逆的高弹形变, 应变值 $\epsilon_2 = \sigma/[E_2(1 - e^{-t/\tau})]$, E_2 为高弹形变模量, τ 为松弛时间, t 为试验时间, 这是分子链的逐渐

伸展, 高弹形变是时间的函数, 时间足够长后, 形变充分发展而达到平衡状态; 接着为粘性形变, 也就是不可逆的形变, 其应变值 $\epsilon_3 = t\sigma/\eta$, η 为本体粘度, 此时分子之间能够彼此滑移, 使形变永远不能达到平衡, 但时间足够长时, 可达到稳流态。

上述 3 种形变在材料受到外力作用时往往同时发生, 总应变值 $\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3$, 则蠕变曲线方程为:

$$\epsilon = \sigma/E_1 + \sigma/[E_2(1 - e^{-t/\tau})] + t\sigma/\eta \quad (1)$$

由式(1)可知, 当 $\lim_{t \rightarrow \infty} \epsilon_2 = \sigma/E_2$ 时,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d\epsilon(t)/\sigma}{dt} = \frac{1}{\eta} \quad (2)$$

即在蠕变曲线上, 当粘性流动到达“稳流态”时, 从曲线的斜率可求得材料的本体粘度 η ; 或者根据粘性流动的不可逆性, 在撤去负荷后, 从恢复曲线求得本体粘度 η 。

$$\eta = \sigma t / \epsilon_3 \quad (3)$$

用压缩法测定材料的蠕变曲线, 其正应力是恒定的, 切变力则随着样品的鼓胀变形而不断变化(见图 1), 因此需对 $\epsilon(t)/\sigma$ 值进行校正。Dienes G J 根据定应力压缩形变原理, 从定应力压缩形变高度和切应变的关系出发, 导出如下公式^[2]:

$$\frac{\epsilon(t)}{\sigma} = \frac{3\pi a^4}{4 \times 980 W h^2} \quad (4)$$

式中 a ——圆柱形样品的半径, mm;

W ——所加砝码的质量, g;

作者简介: 张德庆(1963-)男, 黑龙江桦川县人, 齐齐哈尔大学副教授, 硕士, 主要从事高分子材料、复合材料的研究工作。

h ——测试过程中的样品高度, mm。

其中 $F=3\pi a^4/(4\times 980 W)$, 称为“法化因素”。

联立式(2)与(4)得:

$$\frac{\varepsilon(t)}{\sigma} = \frac{F}{h^2} = \frac{t}{\eta} + C \tag{5}$$

其中 C 为常数。以 F/h^2 对 t 作图, 即得“法化蠕变曲线”(见图 2), 从曲线斜率可求得试样的本体粘度 η 。

1.2 系统研制

1.2.1 压力系统

YR-I 型压缩蠕变仪工作原理见图 3, 压缩蠕变仪可根据材料弹性不同, 确定不同负荷, 其负荷范围为 100~2 000 g。

1.2.2 加热系统

加热套由内芯为电阻加热芯片的不锈钢套筒构成, 最大功率为 300 W。电压由变压器控制。

1.2.3 测温系统

与数据显示调节仪相连的热电偶通过钢筒壁深入腔体, 距离试样 10 mm, 其温度在数据显示屏上给出。

1.2.4 形变检测系统

压缩形变测量由百分表完成, 其测量范围

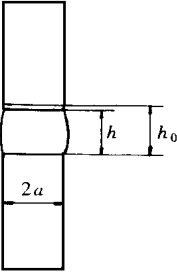


图 1 试样蠕变示意图

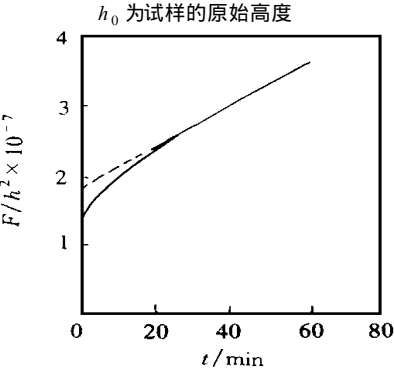


图 2 法化蠕变曲线

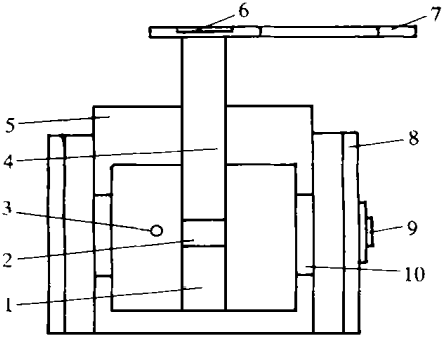


图 3 YR-I 型压缩蠕变仪原理图

1—支杆; 2—试样; 3—测温系统; 4—压杆; 5—外筒;
6—压力系统; 7—形变测量系统; 8—加热炉;
9—加热系统; 10—观测孔

为 0.01~5 mm, 精度为 0.01 mm。

1.3 试验方法

进行以下 3 种条件下的压缩蠕变试验: ①在恒定温度条件下, 对试样施加不同压力, 测定其形变值随时间的变化; ②在恒定压力条件下, 测定不同温度下其形变值随时间的变化; ③在相同压力、相同温度条件下, 测定不同聚合物形变值随时间的变化。

在恒定应力下测定蠕变, 即当试样被压缩时必须随试样横截面积的增大而增大施加应力, 要达到试验条件比较困难。由于当应变不是很大时, 恒定负荷与恒定应力试验效果相同, 因此压缩蠕变试验通常使用恒定负荷。

将横截面积为 1 cm^2 的聚合物制成 0.6~0.8 cm 高的圆柱体试样。将试样放在钢筒腔体内的支杆上, 上面加上压杆。与压杆垂直方向有一个水平支架, 水平支架一端(压杆上方)为砝码托盘, 另一端为百分表托盘, 用于支撑百分表指针。加上砝码的同时, 立即从百分表上读取瞬间形变, 然后依次记录 0.25, 0.5, 1, 2, 3, 4 和 5 min 时的形变, 以后每隔 5 min 读取一次形变值, 当试样形变以粘性形变为主且形变随时间变化很小时, 则可以结束试验。

2 压缩蠕变仪的应用

2.1 橡胶压缩蠕变性能的研究

采用研制的 YR-I 型压缩蠕变仪对未硫化 BR, SBR 和 NBR 及硫化 NR 的压缩蠕变性能

进行测试。

图 4 和表 1 分别为相同负荷和温度条件下各种橡胶的蠕变曲线及本体粘度计算结果。由图 4 可见, 相同时间单位应力下 NBR 蠕变应变大于 SBR, SBR 大于 BR。这主要是由它们的普弹柔量决定的。而本体粘度的大小顺序为 SBR>NBR>BR。

图 5 和 6 为 SBR 在不同负荷或不同温度下的压缩蠕变曲线。由图 5 和 6 可以看出, 其它条件不变时, 随负荷增大, 蠕变应变提高, 且曲线斜率增大, 即本体粘度下降; 温度升高, 单位应力蠕变应变提高。

2.2 试验结果的影响因素

2.2.1 试验操作方法的的影响

若试验用 500 g 负荷, 则压杆本身质量 100 g, 砝码 400 g。一种操作方法是将 500 g 负荷同时加到试样上; 另一种操作方法是先将 100 g 压杆加到试样上, 再将 400 g 砝码加到试样上。不同负荷下两种操作方法的试验数据见表 2。由表 2 可以看出, 后一种方法存在短时间形变差, 对弹性形变曲线弧度有一定影响。因此, 第一种操作方法是正确的。

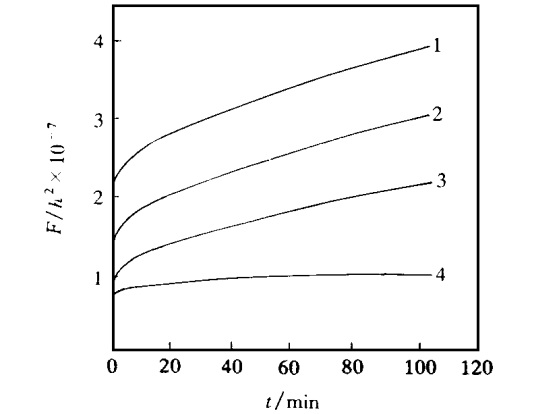


图 4 28 °C/ 500 g 条件下不同橡胶的压缩蠕变曲线
1—NBR; 2—SBR; 3—BR; 4—硫化 N R

表 1 橡胶压缩蠕变性能					
胶种	负荷/g	形变时间/min	温度/ °C	形变/ %	$\eta \times 10^{-10}/$ (Pa·s)
SBR	500	90	28	53.5	2.57
NBR	500	90	28	46.4	2.35
BR	500	90	28	61.5	2.27

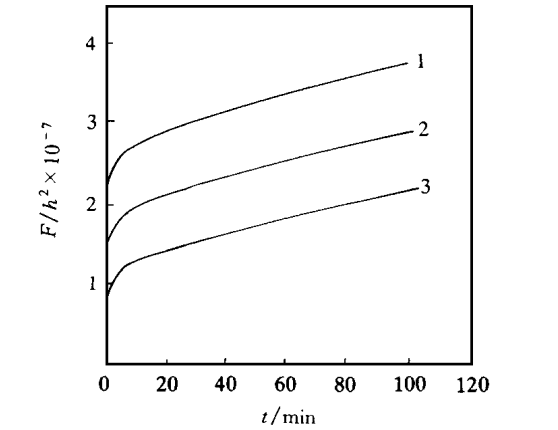


图 5 28 °C 时不同压力下 SBR 的压缩蠕变曲线
1—600 g; 2—500 g; 3—400 g

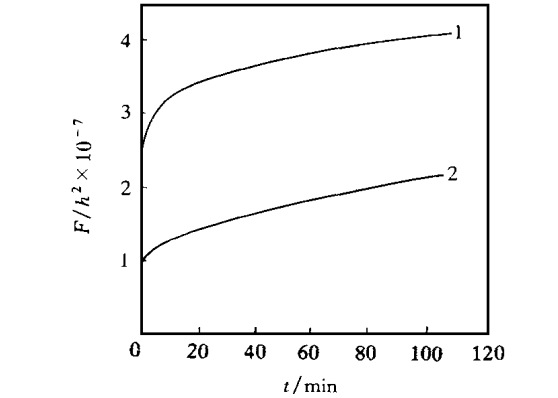


图 6 400 g 负荷下不同温度时 SBR 的压缩蠕变曲线
1—50 °C; 2—28 °C

2.2.2 控温的影响

数据显示调节仪由热电偶测温, 其显示温度与钢筒内腔体温度存在温差。温差与升温速率有关, 升温速率越大(或电压值越大), 温差越大(试验结果见表 3)。因此, 试验中要尽量减小温差, 必须慢速升温, 使升温速率控制在 0.5 ~ 1 °C·min⁻¹。

3 结语

(1)YR-I 型压缩蠕变仪结构简单、操作方便, 适合于测定不同温度、不同负荷条件下各种

表 2 两种操作方法在不同负荷下的形变差 mm					
负荷/g	时间/ s				
	5	10	20	30	60
400	12	8	4	0	0
500	13	10	6	2	0
600	17	15	11	7	0

表 3 电压与温差的关系

电压/V	升温速率/(℃·min ⁻¹)	温差/℃
20	0.2	0.3
30	0.5	0.5
50	1.1	1.2
80	1.6	2~4
100	2.0	3~10

橡胶类高分子材料的压缩蠕变性能,升温速率可调,并可计算蠕变材料的部分性能参数,如蠕变形变、压缩永久变形、本体粘度及表观活化能。

(2)试验结果影响因素较少,正确操作即可

保证测定结果的准确性。

(3)该仪器可为研究分子结构对蠕变性能的影响、测定高分子材料的本体粘度提供有效手段,并为生胶塑炼和确定硫化工艺提供依据。

参考文献:

[1] 金日光,华幼卿. 高分子物理[M]. 北京:化学工业出版社,1990. 122-127.
[2] 复旦大学高分子教研室. 高分子实验技术[M]. 上海:复旦大学出版社,1996. 202-204.

收稿日期:2000-11-07

不同填充剂的粘性生热和补强效应

中图分类号:TQ330.38 文献标识码:D

胶料的粘性生热对优化混炼时间有很大影响。根据填充剂品种、平均粒径和分布、一次和二次结构以及粒子形状不同,不同填充剂和补强体系会引起不同程度的粘性生热。粘性生热太大,则将造成胶料升温过快,从而不得不在充分分散前排料。这批胶料可能需要再次投入密炼机混炼,造成总混炼成本提高。

Alpha 技术公司通过研究发现,现有 RPA 2000® 橡胶加工性能分析仪改造后可以直接测量胶料的粘性生热,且重复性好。用不同填充剂体系制备了一系列试验胶料。每种胶料均在改进后的 RPA 上试验,以直接测定这些填充体系的粘性生热效应。还使用 RPA 测定了胶料的硫化动态性能和生热性能。同时利用与硫化胶补强效果相对应的未硫化胶 RPA 动态性能求得了“补强系数”。

(涂学忠译自“IRC 2000 论文集”摘要-A13)

大形变下橡胶的脉冲核磁共振研究

中图分类号:TQ330.7⁺3 文献标识码:D

应用脉冲核磁共振研究了大形变下交联橡胶的分子运动。测定了不同拉伸比和温度下,各种不同交联度 NR 硫化胶自旋-自旋松弛时间 T_2 、自旋-晶格松弛时间 T_1 以及旋转框架内自旋-晶格松弛时间 T_1^* 。获得了多重组合的

T_2^* 和 T_2^* , 分析了它们的信号强度。得出如下结论:

(1)可以估算交联点之间以及交联点附近链之间聚合物链的分子运动程度。

(2)可以测定不同拉伸比和温度下的拉伸结晶度。

(涂学忠译自“IRC 2000 论文集”摘要-A12)

天然胶乳的合成改性

中图分类号:TQ331.2 文献标识码:D

天然胶乳以及用成膜法将其制成的聚合物,具有某些合成材料无法比拟的宝贵性能,其中包括全顺式聚异戊二烯提供的物理性能。但是这种材料也有某些缺点。例如,用作压敏粘合剂时,如果干燥后聚合物受热(如在激光打印机中),有时会失去粘合性能。此外,由于蛋白质过敏问题,使得天然胶乳在外科手术手套和避孕套中的应用越来越受到限制。

本文提出了解决这些问题的方法。天然胶乳被用作一种人造聚合物进行第二步游离基乳聚的种子。在进行此种聚合时,必须注意或是通过确保可代替蛋白质的聚合物组分接枝到胶乳粒子外部,或是通过确保能改善聚合物耐热性能的材料接枝到聚异戊二烯上控制所形成聚合物的分子结构。所得材料可望不含天然胶乳中的蛋白质,也可用于耐热压敏粘合剂。

(涂学忠译自“IRC 2000 论文集”摘要-C13)