

间歇加力聚合物温度形变曲线测定仪的研制

张爽男, 李景庆^{*}, 田晓明, 许晓秋
(天津大学材料学院高分子系, 天津 300072)

摘要:介绍了一种完全由计算机进行参数设定和数据采集的聚合物温度形变曲线测定仪, 可以适用于教学或科研中聚甲基丙烯酸甲酯等聚合物材料线性及非线性膨胀行为的分析, 玻璃化转变温度、粘流温度等特征温度的测定, 以及玻璃化转变等过程中分子运动行为分析及相关参数测定。所研制仪器以间歇加力的方式, 测定加力周期内聚合物材料形变随加力过程的变化, 检测到加力与不加力状态下材料形变情况, 借以消除常规持续加力方式测定时所带来的仪器热变形、材料蠕变等误差, 达到对相关性能更准确测定和分析的目的。该仪器可以通过调整升温速率、间歇加力周期参数、间歇加力大小等参数设置, 获得对各种聚合物材料的相对普适性。

关键词: 聚合物温度形变曲线; 间歇加力; 分子运动; 热机械分析; 持续加力

1 研制背景

高分子运动既受其本身结构支配, 同时又受温度、时间影响, 而聚合物性能是其分子运动的宏观体现, 有必要深入研究聚合物的分子运动-温度-时间关系, 分析聚合物温度-形变(分子运动的一种宏观体现)曲线是研究聚合物热——力学性质的一种方法。从曲线上转变温度和曲线形状的变化上, 可了解到不同高分子材料在一定温度下呈现的力学状态、热转变以及聚合物的聚集态结构信息, 这对于合理选用材料、确定合成工艺参数和加工工艺条件以及材料改性等具有重要意义。

在聚合物材料的相关教学和科研活动中, 通常以持续加力的方式进行聚合物温度形变曲线的测定, 测定原理一般如图1所示。

在图1中, 由于加力方式采用了持续加力的方式, 导致在测定时无法消除仪器本身的热变形以及样品本身蠕变等对温度形变曲线测定结果的影响, 即将这些因素也计作了样品在受到恒定加力时发生形变的一部分。其中仪器本身的热膨胀变形将使样品的热膨胀测定结果偏大, 而样品在一定温度条件下受到加力作用时, 必然会发生蠕变, 这种变化会导致样品的热膨胀测定结果偏小。因而无法得到样品真实形变的大小, 若用这一非真实表观形变进行计算, 明显存在一定的误差。

图2是以持续加力温度形变测定仪测得的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的典型温度形变曲线示意图。该曲线实际上是一条加力条件下样品表观变形和温度之间的关系曲线, 曲线中明显包含了很多误差信息, 如样品的热膨胀等, 因而无法用于聚合物性能的准确表征, 由此计算得到的其它数据分析结果的可靠性也受到质疑。

鉴于持续加力方式给温度形变曲线测定所带来的上述不足, 必须考虑加以改进, 以获得聚合物样品在升温条件下尽可能真实的形变变化。

基金项目: 教育部世行贷款 21 世纪初高等教育教学改革项目;

作者简介: 张爽男(1965—), 男, 上海人, 天津大学材料科学与工程学院工程师;

^{*} 联系人。

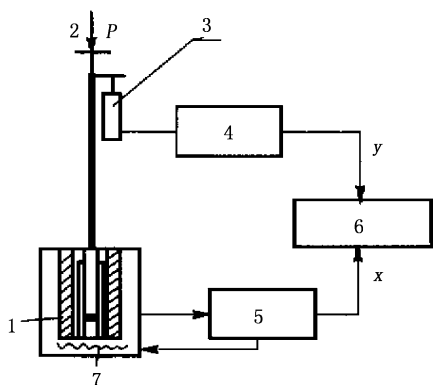


图 1 持续加力温度形变测定仪

1. 样品 2. 持续加力 3. 位移传感器 4. 形变数据采集
5. 温度测量与控制 6. 记录仪 7. 加热元件

Figure 1 Temperature-strain curve tester by constant load method

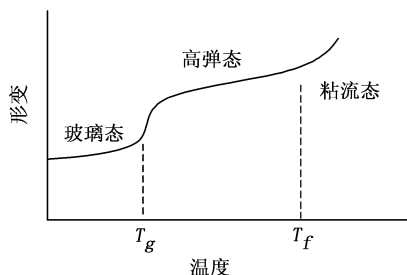


图 2 PMMA 的典型持续加力温度形变曲线

Figure 2 Typical temperature-strain curve of PMMA by constant load method

2 仪器研制

基于教学和科研的需要,在如何改进持续加力方式方面,天津大学许晓秋等早在 20 世纪 80 年代就开始了相关探索工作,并提出了采用间歇加力的方式,以尽可能消除前面所述仪器热变形和样品蠕变等各种实验误差,他们借鉴卡尔金天平的设计原理,将图 1 中的持续加力部分改为间歇加力方式,研制了间歇加力温度形变曲线测定装置,得到了良好的结果^[1]。目前借助计算机数据采集及处理技术,对早期所设计的测定装置加以改进,已经完成了间歇加力聚合物温度形变曲线测定仪的研制。

2.1 仪器设计原理

以典型的 PMMA 为例进行说明,如图 3 为样品在不同温度区的应力、应变、时间的对应关系,其中 T_g 和 T_f 分别为玻璃化转变温度和粘流温度。

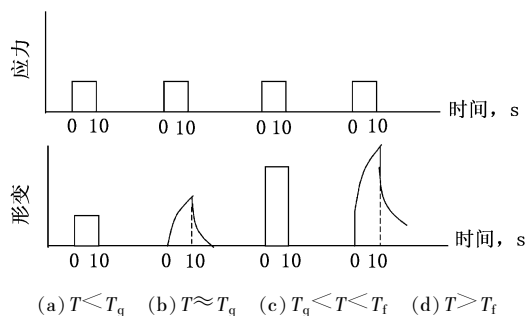


图 3 PMMA 样品在不同温度区的应力、应变、时间的对应关系

Figure 3 Relations among stress, strain and time within different ranges of temperature

在一定的升温速率条件下,给样品一个大小合适的周期性作用力,即对样品进行间歇加力操作,每一个周期反映了一次加力形变的情况,由此可以清楚地看到每一次加力产生的形变与时间的关系,如图 3 所示。由于加力时间很短,在一次受力时间内,可以近似地认为试样的温度不变。当 PMMA 处于玻璃态,如 50℃时,只发生普弹形变,形变能瞬时完成,呈现矩形波,如图 3(a)所示。处

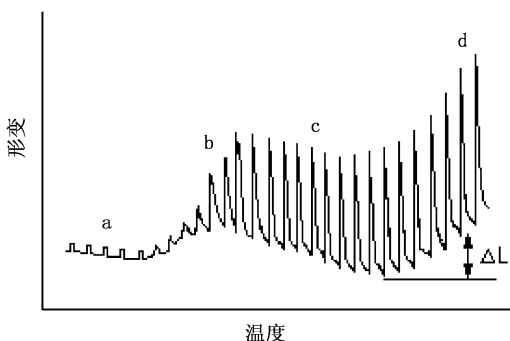
于橡胶态即高弹态,如 145°C 时,发生高弹形变,形变亦能很快达到平衡,呈现矩形波,如图 3(c)。而在玻璃态转变区,如 110°C 时,由于链段运动松弛特性,形变滞后于应力,出现了形变响应落后于应力变化的典型图形(可称为推迟弹性形变图形),这是在玻璃化转变区基于聚合物粘弹性而表现出的典型“粘滞效应”,如图 3(b),如将温度形变曲线上开始出现这一现象的转折点对应的温度定为 T_g ,则更能说明玻璃化转变温度对应于链段运动的物理意义。在粘流转变区如 200°C ,又出现典型的推迟弹性形变图形,并且形变不能回复到基线,出现明显的不可逆形变,形变随温度的升高而增加,如图 3(d),这属于整个大分子的粘流运动表现出来的粘滞效应。两次出现的推迟弹性图形分别以链段的热运动和大分子链的热运动为基础,但都属于高分子热运动单元的松弛特性问题。

基于上述原理,所研制间歇加力聚合物温度形变曲线测定仪在测定聚合物如 PMMA 时,可以得到如图 4 所示的温度形变曲线:

在图 4 中,a、b、c、d 四个温度区分别与图 3 中的四个温度区相对应,分别对应于 PMMA 的玻璃态、玻璃化转变区、高弹态以及粘流态。在玻璃态,当样品受力时产生瞬时性的虎克弹性形变,在图中表现为每一次加力时形成一个低矮的矩形波。由于仪器内样品的下平面固定,位移传感器获取的是样品上平面位置的变化,因而各矩形波下缘的连线即为样品没有受力时的上平面的位置,各矩形波上边的连线即为玻璃态样品受力压缩变形后样品上平面的位置,如图 5 所示。

同样,在玻璃化转变区、高弹态以及粘流态,图 4 中的温度形变曲线中每一个受力周期所产生的波形的各上缘和各下缘的连线,分别形成图 6 中“不受力”和“受力压缩后”样品上平面位置随温度升高过程中的变化曲线,分别可以称为“基线”和“形变线”,即每一次间歇加力时形变发展的过程中样品受压力使样品上平面由基线位置演变到形变线位置。针对基线而言,当图 6 中的基线斜率为负时,样品在样品室内因受热膨胀而尺寸变厚,斜率为正时表明样品的尺寸因某种原因而变薄。

在低于粘流温度的某温度下,这两条线之间的距离即为受力时该温度对应的真实形变量大小



a: $T < T_g$ b: $T \approx T_g$ c: $T_g < T < T_f$ d: $T > T_f$

图 4 PMMA 的间歇加力温度形变曲线

Figure 4 Typical temperature-strain curve of PMMA by interval load method

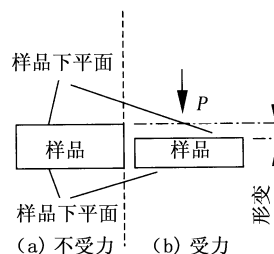


图 5 PMMA 样品受力产生形变示意图

Figure 5 Changes of PMMA sample before and after being compressed

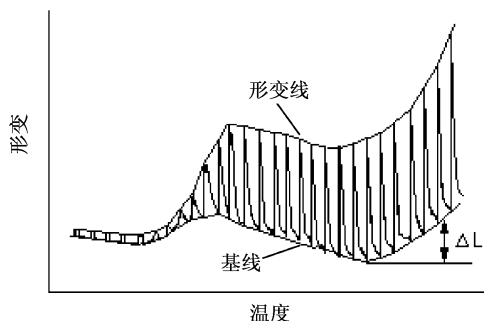


图 6 PMMA 的间歇加力温度形变曲线

Figure 6 Typical temperature-strain curve of PMMA by interval load method

由于在粘流区聚合物发生粘性流动,在受到加力时产生一部分不可逆的形变,表现为基线达到最低点后上扬,该最低点是聚合物发生粘性流动的标志,该点对应的温度可以定为 T_f ,而在不加力条件下温度达到 T_f 时基线基本呈水平发展,样品内分子运动单元已经处于充分运动状态,形变不再随温度升高而显著变化,基线上扬部分与通过 T_f 点的水平线之间的距离(即图 6 中的 ΔL)是不可逆形变部分,该温度区的真实形变应当为对应温度上形变线与基线之间的距离 ΔL 的和。而在持续加力方式下,粘流区的这部分不可逆形变被计入了样品的表现形变。

如图 6 所示,在对应的玻璃化转变区,可以看到当链段运动单元开始运动时,基线明显上扬,当达到一个最高点后又转而向下发展,原因在于,所采用的样品在制作过程中由于受到拉伸作用使其在测试方向上存在一定的拉伸取向,基线上扬正是由于温度升高时链段运动单元解冻后这种取向状态逐渐消除的过程,这是样品明显的热历史效应。温度继续升高时,样品逐渐进入高弹态,由于样品存在明显的热膨胀效应,使样品上平面沿着与解取向时变化相反的方向移动,平衡的结果使基线达到最高点后转而向下发展。这种解取向过程中的热历史效应所带来的误差,也是持续加力方式所难以避免的。

需要注意的是,由于间歇加力的载荷方式,在外力每次撤除之后,样品回复到没有外力作用时理想尺寸的时间是有限的,存在样品粘滞效应对基线的影响,尤其在玻璃化转变区和粘流区。因而仪器按设计要求配置了间歇加力周期内的时间比例控制功能,实验过程中此项由于样品粘滞效应产生的基线变化和热膨胀等因素的影响相比,在进入粘流区之前基本上可以忽略,进入粘流区之后需要进行前面所述不可逆形变的修正。

综上可以得到在升温过程中样品在受力时所产生形变的发展过程,同时也可以得到各温度下更加真实可靠的样品形变量数据,由此在某温度下可以通过受力时样品形变的发展演变,研究对应的分子运动的情况,进一步分析该温度下材料的性能及结构,在温度全程范围内可以获得聚合物样品的温度-真实形变曲线,如图 7 所示,在此基础上,可以通过相关分析获得更详尽的材料性能及结构信息。

2.2 仪器基本构造

间歇加力聚合物温度形变测定仪采用卧式结构,具有机械稳定性相对较好的优点。主体部分包括球体加热炉、石英杆支架、温度传感器、位移传感器、间歇加力机构,检测系统包括位移量检测及温度检测,此外还配备了相应的控制系统、数据处理系统(计算机、打印机)两个辅助部分,基本结构如图 8 所示。

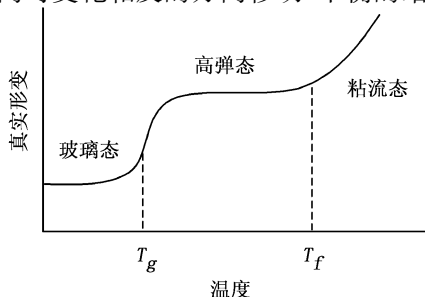


图 7 PMMA 的典型间歇加力温度形变曲线

Figure 7 Typical temperature-strain curve of PMMA by interval load method

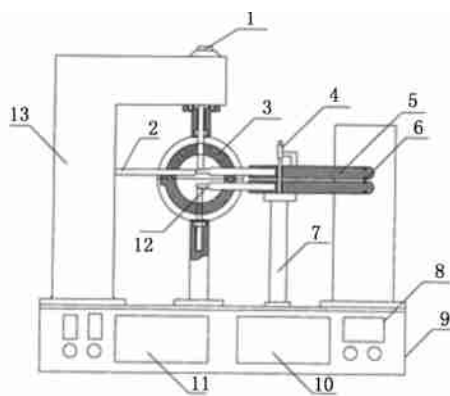


图 8 间歇加力聚合物温度形变测定仪构造图

1. 加力旋钮 2. 热电偶 3. 球体加热炉 4. 调零装置
5. 测量杆架 6. 刀口支架 7. 位移传感器 8. 时间比例器
9. 机座 10. 控温仪表 11. 位移测量仪表
12. 石英测量杆 13. 电动开启支架

Figure 8 Structure of temperature-strain curve tester for polymers by interval load method

加热炉采用先进的球体结构确保了炉膛温度均匀性,在放入样品时,按下启动开关,电动支架将匀速逆时针旋转 90°,使炉体上半球打开,以提供足够的空间方便被测样品的放置,固体材料形变测量的零点调节采用千分尺结构,便于调零。为减小仪器的机架结构带来的误差,样品的形变信号用石英测量杆取出,测量杆的连接采用刀口结构。间歇加力机构采用可调节压力大小的电磁阻尼系统和时间双位控制系统,能精确控制加力大小和间歇加力周期及周期内的时间比例。

炉温控制部分完全由仪表按照升温要求控制,仪表接热电阻输入时,采用三线制接线,消除了引线带来的误差;接热电偶输入时,仪表内部带有冷端补偿部件和先进的 PID 控制,具备高准确度的自整定功能,该系统将控制温度与实测温度的电压信号进行比较,比较后的误差信号经 PID 调节放大后反馈控制可控硅导通角,从而达到控温目的,同时可设置多种报警方式。

位移传感器(含信号放大器)采用 TXW 型差动变压器式位移传感器,它将传感器、振荡器和解调器、滤波器集为一体,将直线移动的各种机械量转换成相应的电量(电压量、电流),用于位移的自动测量和自动控制,灵敏度高、测量范围大。位移检测系统的输入采用数字校正系统及自校准技术,测量精确稳定,消除了温漂和时漂引起的测量误差,并具备 WATCHDOG 及数字滤波功能,在强干扰环境下也能保持精确的测量及稳定的工作。

在仪表方面选用的位移测量仪表和控温仪表具有内置的先进微电脑芯片,具有体积小、可靠性及抗干扰性能高等特点。

2.3 仪器工作原理

仪器工作原理如图 9 所示。

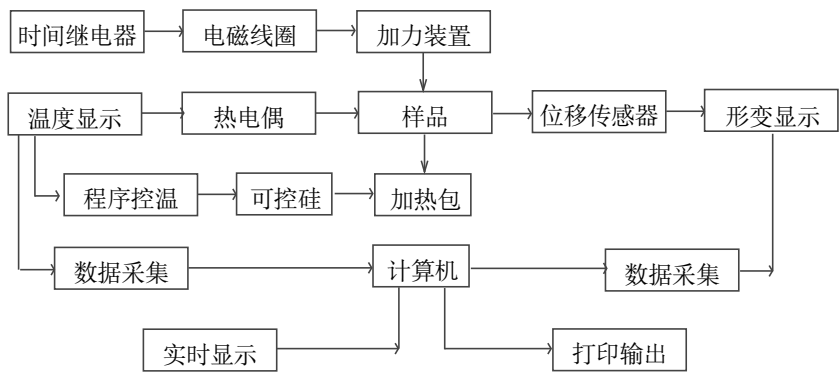


图 9 间歇加力聚合物温度形变测定仪工作原理

Figure 9 How temperature-strain curve tester for polymers by interval load method works

仪器在程序控温系统的控制下以一定的升温速率给加热炉升温,相应工作模式下试样厚度发生变化,经位移检测系统通过 D/A 输入计算机,由计算机实时采集温度和样品形变的变化,经计算机处理而获得相应的测定结果,并由外设系统显示并可打印输出。

2.4 仪器功能及特点

该仪器在设计原理上采用间歇加力取代了常规的持续加力的加力方式,从而可以消除样品热膨胀、样品受力时的蠕变、样品粘流产生的不可逆形变、仪器本身比较大的热变形,以及样品热历史造成升温时样品形变变化等误差,这是该仪器最大的特色之处,是其主要特点。

在功能上,可以实现持续加力,并可控制加力的大小,以测定持续加力方式下的各种测试要求。当采用间歇加力方式时,不加力模式下用于跟踪样品上平面位置动态变化的附加力符合热膨胀分析的要求,则该仪器具有普通膨胀仪测试固体材料线膨胀系数的功能;在间歇加力模式下,如图 6

中,对应于玻璃态和高弹态温度区基线的斜率可以计算出材料相应的线膨胀系数。

所研制仪器可以测定聚合物材料的玻璃化转变温度 T_g , 非晶聚合物材料的粘流温度 T_f , 结晶聚合物材料的结晶熔化温度 T_m , 聚合物材料的玻璃态弹性模量 E , 高弹态初始弹性模量 E_0 , 分子缠结点密度, 缠结点间分子链的平均分子质量^[1]还可以进行分子松弛参数、分子蠕变参数分析研究。

为了实现上述功能,仪器研制过程中采用了双位控制全自动间歇加力装置,可以调整间歇加力周期大小($10s \sim 100s$),并可以调整一个周期内加力时间和不加力时间的比例($5:1 \sim 10:1$)。温度控制采用 PID 控制,可以实现室温 $\sim 400^\circ C$ 之间 33 段升温、降温或恒温曲线控制(升温速率为 $1 \sim 6^\circ C/min$),温度可精确到 $0.1^\circ C$ 。所采用的温度传感器测温范围为 $-200 \sim 600^\circ C$,可以满足对各种聚合物进行分析研究的需要。对样品的加热采用球形加热炉体,可以使位于球体中心的样品受热更加均匀。数据采集采用了人工智能的方法,对数据自动采集并处理后可以输出打印数据或相关曲线,也可以以文件的形式进行拷贝,对得到的数据还可以采用相应的数据处理软件进行分析处理。在位移信号的获取方面采用的位移传感器精度等级为 0.05% ,可以精确到 $1\mu m$,线性行程为 $\pm 1mm$,可适用样品尺寸为 $L=1 \sim 10mm$ 。

参考文献:

- [1] 许晓秋,李景庆,等.间歇加力试验法在聚合物分子运动研究中的应用[J].天津大学学报(自然科学与工程技术版),2002,35(1):98~100.

Temperature-strain Curve Tester for Polymers by Interval Load Method

ZHANG Shuang-nan, LI Jing-qing*, TIAN Xiao-ming, XU Xiao-qiu

(College of Material Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: In this paper, a temperature-strain curve tester for polymers by interval load method is introduced, which can accept parameters and collect data with the help of a personal computer. This equipment can be used in teaching work or research work to determine the linear or non-linear expanding behaviors of polymers, such as PMMA, to determine some characteristic temperature of polymers, such as T_g and T_f , or to do some research work on molecular motion analysis and get the related parameters. By interval load method, the changes of strain of a certain sample in an interval can be detected, thus the differences between being compressed and uncompressed are obviously found out. So the errors of constant method due to the thermal expanding of equipment itself and creep of polymers can be ruled out and then more reliable data can be provided. Being given the parameters of heating rate and interval load, the universality of this temperature-strain curve tester for polymers is considerable.

Key words: Temperature-strain curve of polymers; Interval load; Molecular motion; Thermal mechanical analysis; Constant load