

高分子材料的一种应力松弛试验方法

付建农¹ 陈海玲¹ 王玉娟² 李茂东¹

(1. 中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031; 2. 山东省农业管理干部学院, 济南 250100)

摘要 介绍了一种利用 DDV-III-EA 型动态粘弹谱仪研究高分子材料应力松弛试验的方法。采用该方法考察了聚砜(PSU)在不同温度点下的应力松弛过程,根据时温等效原理,拟合出 PSU 的叠合曲线。对于研究高分子材料在工程中的实际应用、预估高分子材料在一定形变下的使用寿命具有重要的价值。

关键词 应力松弛 粘弹谱仪 时温等效原理

高分子材料以其常温下明显的粘弹性而有别于传统的金属和木材、陶瓷等金属材料。随着高分子材料在工程实践中的应用不断扩大,高分子材料的粘弹性愈加引起广大工程技术人员的重视。描述高分子粘弹性的方法有很多种,其中以动态粘弹响应和应力松弛(或蠕变)最具代表性。动态粘弹响应是指材料在一定的交变应变或应力作用下的振幅、频率、应力或应变随时间的变化,可用来评价高分子材料在动态载荷作用下的性能。应力松弛则是指在应变恒定的情况下应力随时间的变化,可用来表征承受预应变的结构件内的应力变化情况。应力松弛试验对于研究高分子材料的实际应用、预估高分子材料在一定形变下的使用寿命具有重要的价值。

笔者介绍了一种利用 DDV-III-EA 型动态粘弹谱仪研究高分子材料应力松弛试验的方法,然后利用该方法对聚砜(PSU)的应力松弛现象进行了测试和分析。

1 DDV-III-EA 型动态粘弹谱仪的应力松弛试验原理及方法

1.1 DDV-III-EA 型动态粘弹谱仪的工作原理

DDV-III-EA 型动态粘弹谱仪由主机、油压动力源、温度控制单元、测量控制单元和输出/输入单元五部分组成。测量原理如图 1 所示。信号发生器产生一个由用户设定振幅和频率的正弦交变信号,经放大后,推动电磁阀使作动器按照设定的频率和振幅振动。作动器的一端与试样相连接,作动器的振幅引起试样的强迫振动,使试样承受一个正弦交变应变的作用,与试样另一端相连接的载荷传感器接受到应力交变的信号,信号幅度反映了试样的动态刚性,其频率与应变信号的频率相同。由于所测试样具有粘弹性,应变相位必然落后于应力的相位,即为通常所称的滞后现象。相位差的大小由相位分

析器给出,最后通过模/数(A/D)转换和运算器,得到材料的动态弹性杨氏模量和损耗因子,最终结果可通过打印机和绘图仪输出。根据 DDV-III-EA 动态粘弹谱仪的上述功能对该仪器进行改造,可用于应力松弛试验。

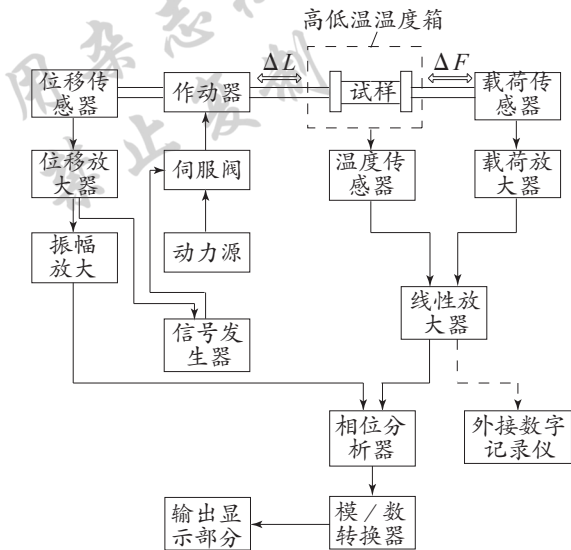


图 1 DDV-III-EA 型动态粘弹谱仪测量原理

1.2 应力松弛试验的原理和方法

应力松弛的定义为在一定温度下应变恒定时应力随时间的衰减变化。应力松弛的温度依赖性极其明显,故应力松弛试验的关键在于:①精确的应变测量;②精确的应力(载荷)测量系统及对时间的稳定性;③精确的温度控制。其中,应变的测量及温度的精确控制利用动态粘弹谱仪本身即可以实现,但由于 DDV-III-EA 型动态粘弹谱仪无应力松弛试验的功能,无法直接输出应力和应变信号,要想得到并记录应力信号,必须另外配置其它记录设备,并从应力测量和放大单元中直接输出。图 2 为应力测量电路的原理图。其中 PC-2202 用以提供负荷传感器



图2 应力测量电路原理图

电桥电路一个基准电压, 负荷传感器则把力信号转换成电信号; PC-2212 是一线性放大器, 它可以线性放大负荷传感器的信号, 并传输给 A/D 转换器; PC-2514 为整形输出电路, 其电路原理如图 3 所示。由图 3 可见, 信号经过放大后, 在 TP7 输出所需的应力信号, 把这一信号外接到数字记录仪上, 所显示的波形就能够反映试样在试验过程中的应力变化情况, 最终可获得应力随时间的变化曲线。

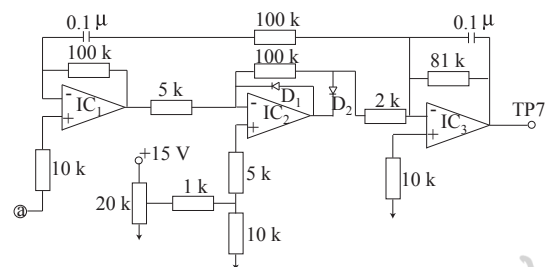


图3 整形输出电路原理图

1.3 叠合曲线绘制方法

高分子材料的模量不仅是温度的函数, 也是时间的函数。应力松弛也可以用两个基本物理量表示^[1], 其一是最大应力松弛模量 (G_0); 其二是特征时间, 即松弛模量 (E) 下降为 G_0 的 $1/e$ 时所对应的时间。在应力松弛试验中, 保持应变恒定, 然后观察应力随时间的变化, 原则上可以得到任何温度下的应力松弛曲线。但当温度较低时, 由于松弛时间长, 应力松弛进行得很慢, 可能要长达 10 a 或 20 a, 甚至需要几十年, 进行如此长时间的试验显然是不可行的。因此需依据时温等效原理, 即改变温度与改变时间尺度等效, 在不同温度下分别测得一系列曲线, 然后把它们通过位移彼此叠合起来, 得到一条长时间完整的模量-时间曲线, 从而可得长时间下的应力松弛结果。

时温等效原理可用 WLF 方程表述, 如式 (1) 所示:

$$\lg a_T = \frac{C_1(T - T_s)}{C_2 + T - T_s} \quad (1)$$

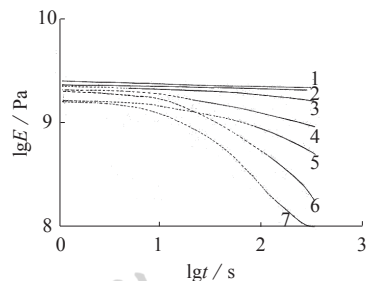
式中: a_T ——时温等效因子, 是某试验温度 T 下松弛时间 t 与参考温度 T_s (一般为玻璃化转变温度) 下松弛时间的比值;

C_1 、 C_2 ——常数, 对不同高分子材料略有差别。由时温等效原理获得的曲线称之为叠合曲线,

这条曲线在时间坐标上可以达到 $10^{10} \sim 10^{15}$ 的数量级。

2 PSU 的应力松弛试验

依据以上试验原理和方法, 利用 DDV-III-EA 型动态粘弹谱仪在高温下对 PSU 进行了一系列应力松弛试验, 得到不同温度下的应力松弛谱线, 如图 4 所示。



1—24℃; 2—51℃; 3—114℃; 4—154℃;
5—177℃; 6—187℃; 7—188℃

图4 PSU在不同温度下的应力松弛谱线

由图 4 可以看出, 温度较低时, 随着时间的变化, PSU 的 E 基本没有发生变化; 但当温度超过 114℃ 时, 随着时间的变化, PSU 的 E 快速下降, 应力松弛现象越来越明显。这可用分子运动原理来解释, 即在很短的时间内, PSU 大分子链没有足够的时间进行构象重排, 而是通过分子间距离发生畸变来响应应力, 这种畸变需要较高的能量, 但由于温度较低, PSU 的大分子链无法获得足够的能量, 所以在较短的时间内和较低的温度下 PSU 的模量变化不大。随着温度升高, 大分子链的活动能力越来越强, 并且有足够的能量来进行构象重排, 所以在较高的温度下, PSU 的 E 下降很快, 出现明显的应力松弛现象。

图 5 为根据应力松弛谱线和 WLF 方程拟合而成的常温下的 PSU 叠合曲线。

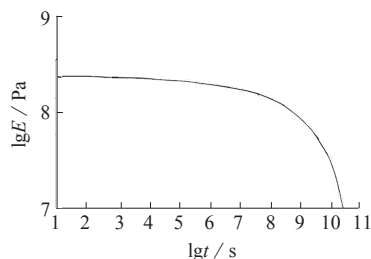


图5 PSU叠合曲线

由图 5 可以看出, 随着时间的延长, PSU 的 E 缓慢下降, 当时间 t 超过 10^8 s (近似于 3 a), PSU 的 E 则开始出现明显的下降。这是因为 PSU 大分子链段在常温下并非完全不能移动, 只是松弛得很慢, 因而在较长的时间内, 在一定程度上会发生构象重排,

这种链的构象重排释放了应力而引起局部应变,处于强的相互作用下的构象将松弛到低能量的构象,从而使 PSU 的 E 降低。

PSU 的应力松弛试验说明利用 DDV - III - EA 型动态粘弹谱仪并结合时温等效原理,可以直观方便地观察高分子材料的应力松弛现象,因此以此方法进行高分子材料的应力松弛试验是可行的。

另外,利用 DDV III - EA 动态粘弹谱仪进行应力松弛试验时,由于载荷传感器量程的限制,如果试样为塑料和复合材料,则宜采用弯曲试验方式;如果试样为薄膜或橡胶类材料,则可采用拉伸试验方式。

3 结论

(1) 当试验温度超过 114℃, PSU 的 E 下降较快,开始出现明显的应力松弛现象。

(2) 根据时温等效原理,可以预估在常温下,当时间超过 3 a 之后, PSU 的 E 开始出现明显下降。

(3) 利用 DDV - III - EA 型动态粘弹谱仪并结合时温等效原理进行高分子材料的应力松弛试验是可行的。

参考文献

- [1] 于同隐,何曼君,卜海山,等.高聚物的粘弹性[M].上海:上海科学技术出版社,1986:45-52.

A STRESS RELAXATION EXPERIMENTAL METHOD OF POLYMER MATERIAL

Fu Jiannong¹, Chen Hailing¹, Wang Yujuan², Li Maodong¹

(1. CNGC Institute 53, Jinan 250031, China; 2. Shandong Agriculture Administrators College, Jinan 250100, China)

ABSTRACT A method of stress relaxation experimental of polymer material studied by DDV - III - EA dynamic visco-elasticity analyser was introduced. Then, the stress relaxation curves of polysulfone at different temperatures were drawn by adopting the method. According to time-temperature equivalence principle, the master curve of polysulfone was fit. The method had important value for the practical engineering application of polymer material and pre-estimating work life of polymer under a certain deformation.

KEYWORDS stress relaxation, visco-elasticity analyser, time-temperature equivalence principle

优惠销售 2000 ~2010 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国工程塑料工业协会加工应用专委会为了配合 2000 ~2010 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会共编辑、出版了 11 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,尤其突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析,应对 REACH、RoHS 的对策等行业规则、政策。现尚有部分《论文集》,以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 《论文集》,优惠价 280 元/套,单册价格如下:

《2010 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 371 页,50 元/册;

《2009 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 351 页,45 元/册;

《2008 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 351 页,40 元/册;

《2007 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 343 页,35 元/册;

《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 346 页,含中国工程塑料工业“十一五”发展规划,30 元/册;

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 338 页,25 元/册;

《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,

论文 100 篇,正文 337 页,20 元/册;

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 105 篇,正文 373 页,20 元/册;

《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 351 页,20 元/册;

《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》,论文 80 篇,正文 270 页,20 元/册;

《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 339 页,20 元/册。

2. 论文集光盘,优惠价 190 元/盒。

本光盘除收录上述 11 本《论文集》的全部内容外,还包括约 2200 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者,请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款

收款单位:山东济南市 108 信箱杂志社 邮编:250031

电话:(0531) 85878057 85878223 85878278

传真:(0531) 85947355 85878057

银行汇款

户名:中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

帐号:1602001229014425546

网上订购 <http://www.epa1973.com>