

研究简报

测定本体粘度的拉伸蠕变方法*

徐 懋 张宏恩

(中国科学院化学研究所)

测量高聚物粘度的方法很多^[1]。对高粘度样品经常采用拉伸蠕变方法,这时测定的是拉伸粘度 η_T ^[2]:

$$\sigma = \eta_T \dot{\epsilon}_t \quad (1)$$

其中 σ 是拉伸应力, $\dot{\epsilon}_t$ 是由由此引起的拉伸流动的应变速率。由于高聚物是粘弹性材料,因此必须设法区分弹性形变和流动形变,才能得到 η_T 值。Bueche 和 Kraus^[3-6]等曾分别用拉伸蠕变方法研究聚甲基丙烯酸甲酯和聚顺丁二烯的本体粘度。他们所用的处理方法有三种:(一)取蠕变达到纯稳定流动状态时,柔量-时间曲线呈现的直线斜率计数 η_T 。(二)为了计算截面积的变化, Kraus 提出,若拉伸时体积不变,可用样品长度 L 的倒数对时间 t 作图,并按式(2)

$$\frac{L_0}{L} = -\frac{\sigma_0}{\eta_T} t + 1 \quad (2)$$

计算 η_T 。 L_0 和 σ_0 分别是试样原始长度和初始应力。(三)为了不必达到纯稳定流动状态,也可测定试样蠕变 $t_{\max}$ 时间后,经回复剩余的纯流动形变值 ΔL_f ,并按式(3)计算 η_T 。式(3)因未考虑截面积修正,故只适用于小形变的情况。

$$\eta_T = \frac{\sigma_0 L_0 t_{\max}}{\Delta L_f} \quad (3)$$

但对粘度很大而模量很低的样品,式(2)和(3)的应用都有困难。因为这时纯稳定流动状态往往很难达到,而截面积的变化不能忽略。为了解决这一困难,我们在方法(三)的基础上引进截面积变化的修正。由(1)式可得

$$\eta_T \int d\epsilon_t = \int \sigma dt \quad (4)$$

若蠕变到 $t_{\max}$ 时,纯流动形变量为 ΔL_f ,且 $\Delta L_f/L_0$ 很小,则有

$$\eta_T \left(\frac{\Delta L_f}{L_0} \right) = \int_0^{t_{\max}} \sigma dt \quad (5)$$

若拉伸时体积不变和截面积的不均匀性可以不计,则有 $\sigma = \sigma_0(1 + \epsilon)$, ϵ 是蠕变过程的总应变量。这样式(5)可写成

$$\eta_T \left(\frac{\Delta L_f}{L_0} \right) = \sigma_0 \int_0^{t_{\max}} (1 + \epsilon) dt \quad (6)$$

令等效时间 $t_{eq} \equiv \int_0^{t_{\max}} (1 + \epsilon) dt$,则可得到和式(3)相似的式子:

* 1979年1月8日收到。

$$\eta_T = \frac{\sigma_0 L_0 t_{eq}}{\Delta L_f} \quad (7)$$

即截面积变化的影响可通过引入等效时间 t_{eq} 代替实际蠕变时间 t_{max} 而得到概括。

我们对两个聚顺丁二烯样品进行了蠕变试验以测定拉伸粘度。样品经溶液浇铸成膜,厚约 1 毫米,切成长约 5 厘米宽约 7 毫米的试样。试样的尺寸和标线间距用读数显微镜(精度 0.05 毫米)测定。蠕变过程中用测高仪测定 e 的变化。当到达 t_{max} 时,即将样品在标线外剪断,平放在光滑的聚四氟乙烯面上自由回复并测定纯流动形变值 ΔL_f 。为到达稳定,一般需回复 15 天以上。测量是在室温($\sim 20^\circ\text{C}$)下进行的。以测得的 $(1+e)$ 对 t 作图(图 1),算出曲线下的面积就得到 t_{eq} 值。实验结果见表 1。可以看到,这些样品的纯流动应变量 e_f 是很小的。样品 II 的部份试样因 $e_f < 0.5 \times 10^{-2}$ 而无法用读数显微镜检测。 e_f 在总应变量中只占 2.4—5.0%,绝大部份都是弹性应变。按式(7)算出该两样品在室温下的拉伸粘度平均值高达 1.5×10^{10} 泊和 1.7×10^{11} 泊。

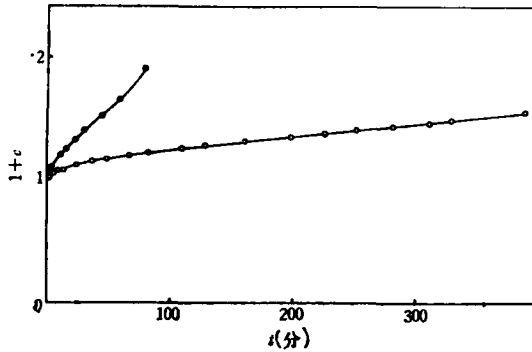


图 1 $(1+e)$ 的时间依赖性

—●— I-5; —○— II-6

表 1

样品	编号	$\sigma_0 \times 10^4$ (达因/厘米 ²)	e_{max}	t_{max} (分)	t_{eq} (分)	$e_f \times 10^3$	e_f/e_{max} (%)	η_T (泊)	η'_T (泊)
I	1	6.60	3.134	238	441	13.6	4.3	1.29×10^{10}	—
	2	6.61	2.060	175	301	9.4	4.6	1.27×10^{10}	1.59×10^9
	3	7.42	1.370	105	170.8	6.5	4.7	1.17×10^{10}	1.29×10^9
	4	6.18	1.302	214	343	6.6	5.0	1.95×10^{10}	1.93×10^9
	5	7.34	0.900	79	117.1	4.5	5.0	1.89×10^{10}	1.27×10^9
平均值								1.51×10^{10}	1.52×10^9
II	6	6.60	0.537	388	518.2	1.3	2.4	1.57×10^{11}	8.19×10^9
	7	6.11	0.495	532	709.4	1.4	2.9	1.84×10^{11}	12.4×10^9
	8	8.05	0.415	181	229.7	—	—	—	6.60×10^9
	9	7.75	0.356	122	149.3	—	—	—	—
	10	6.49	0.329	183	224.4	—	—	—	6.24×10^9
平均值								1.71×10^{11}	8.36×10^9

将实验数据按 $\frac{L_0}{L}-t$ 作图(图 2, 3), 亦可由式 (2) 计算拉伸粘度, 其结果列于表中 η'_T 栏。比较两种方法的结果可看出, 式 (2) 给出了偏低的结果, 粘度值可相差一个数量级 (10—20 倍)。这表明对这种高粘度低模量的样品很难达到真正的纯稳定流动状态, $\frac{L_0}{L}-t$ 图中线性段的斜率主要反映的还是比流动形变的发展大得多的弹性形变的松弛变化, 因此使用式 (2) 就得不到正确的结果而必须用本文提出的方法来测定拉伸粘度。

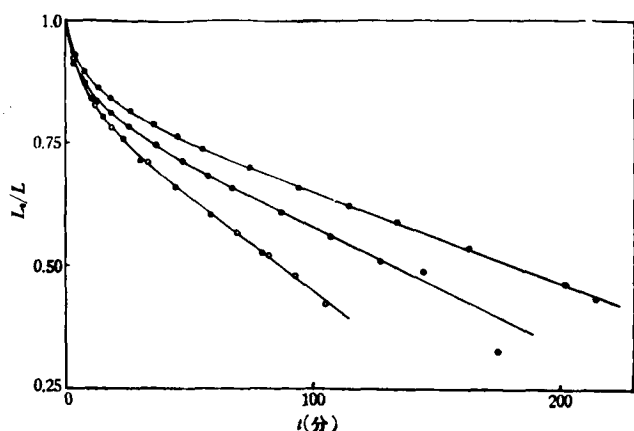


图 2 样品 I 的 $\frac{L_0}{L}-t$ 关系

—●— I-2; —○— I-3; —●— I-4; —○— I-5.

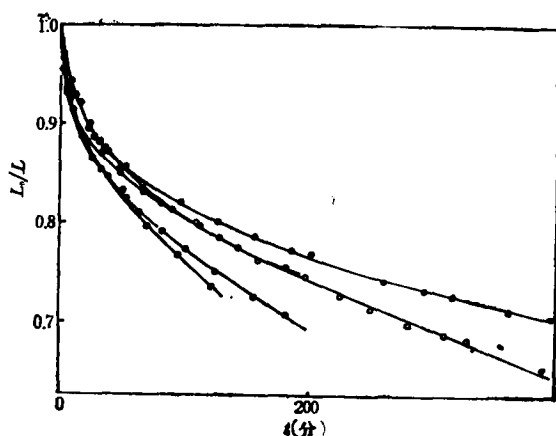


图 3 样品 II 的 $\frac{L_0}{L}-t$ 关系

—○— II-6; —○— II-7; —●— II-8;
—●— II-9; —●— II-10.

参 考 文 献

- [1] Van Wazer, J. R., Lyons, J. W., Kim, K. Y. and Colwell, R. E., "Viscosity and Flow Measurement" Interscience Pub. 1963.

- [2] Dealy, J. M., *Polym. Eng. Sci.*, 11, 433 (1971).
- [3] Bueche, F., *J. Appl. Phys.*, 26, 738 (1955).
- [4] Gruver, J. T. and Kraus, G., *J. Polym. Sci.*, A2, 797 (1964).
- [5] Kraus, G. and Gruver, J. T., *J. Polym. Sci.*, A3, 105 (1965).
- [6] Kraus, G. and Gruver, J. T., *J. Appl. Polym. Sci.*, 9, 739 (1965).

MEASUREMENT OF BULK VISCOSITY BY TENSILE CREEP METHOD

Xu Mao and Zhang Hong-en
(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The data treatment in viscosity measurement by tensile creep method was discussed. A method which may be used for polymer samples with high viscosity and low modulus was proposed. The measurements of two poly-cis-1,4, butadiene samples showed that due to the difficulty to avoid wholly the influence of elastic deformation during the creep process of these samples, the previous method which was based on the assumption of the establishment of a pure steady flow state would deviate the viscosity values to one order of magnitude lower.