

溶胀性能自动检测仪的研制*

左 槩 乔凤军 张志光

(南开大学化学系, 天津, 300071)

陈乃庆 李荣俊 温劲煜

(天津中环电子计算机公司, 天津, 300190)

摘 要

应用应力传感及计算机技术, 研制了网状高分子溶胀性能自动检测仪. 该仪器灵敏度和精度高, 准确性好, 可用于研究高分子综合溶胀行为, 测定平衡压缩模量、溶胀动力学过程、松弛动力学过程等.

关键词 溶胀、网状高分子、应力松弛

随着人们对交联高分子材料的需要不断提高, 交联共聚反应机理、动力学及网络结构的表征等已成为近年来研究的热点^[1-5], 而溶胀性能则是其中重要的方面之一.

三维网状的高分子虽不能完全被溶剂分散, 但可以自发吸收大量溶剂而呈现具有弹性的溶胀状态. 这时交联点间的大分子链处于拉伸构象状态, 并且类似于橡胶回缩力的力随溶剂胀过程而产生且不断增加, 而引起溶胀的稀释力却逐渐减小, 当两种相反的力平衡时, 则达到平衡溶胀状态. 显然, 溶胀的速度及达到的平衡状态与网络的化学组成、结构及溶剂的性质和温度等环境因素密切相关. 因此, 溶胀行为的研究为人们了解网络结构与性能的关系提供了途径, 所以高分子物理化学家们对溶胀的热力学已有较成熟的理论^[6]. 另外, 对溶胀状态网络结构的力学性能, 如模量、松弛等的测定可直接了解处于溶胀状态下使用的网状高分子链的力学强度, 很有应用价值. 再有, 网状高分子材料网络在空间分布的非均匀性对力学强度影响显著. Prins^[7] 提出激光探针技术和溶胀行为的测定可得到非无规指数 (NRI), 以定量地表征网络在空间分布的非均匀性. 综上所述, 无论从理论还是实际应用上看测定网状高分子材料的溶胀性能都是十分有意义的工作.

然而至今并没有很好地解决这个基本问题. 国外虽有仪器报道, 但只是光弹实验装置中的部分组件, 测定样品在溶胀状态随拉伸, 双折射的变化^[8], 也可供溶胀状态样品平衡压缩模量的测定^[7], 但不是一个单独仪器, 且不能控温, 因而不能研究温度依赖性. 它采用测高仪测量样品尺寸变化, 既不方便又易引入较大误差. 国内较多用间断称重溶胀样品或在一刻度管中读取总体积增加的方法测定动力学过程, 这不仅繁琐, 误差大, 更重要的是不能记录下加溶剂瞬间的溶胀行为, 当然这种实验方法更是不可能检测到溶

* 1992 年 1 月 23 日收到; 国家自然科学基金资助项目

胀应力的大小。

本工作基于上述理论与实际的需要，研制出测定溶胀动力学、应力松弛连续过程及平衡溶胀模量的溶胀行为自动检测仪。

溶胀性能自动检测仪简介

1. 仪器工作原理及结构

本仪器的基本工作原理是基于高分子材料在溶胀及应力松弛过程中，分别由于体积的增加及分子向平衡态的过渡，而相应产生可探测到的明显的应力变化，因而可借变化应力的同步检测跟踪而得到相应的溶胀及松弛的动力学信息。图 1 是检测原理示意图。溶胀中，因体积膨胀，样品对探头产生向上的推力，并随溶胀程度的增大而逐渐增加；相反，在恒定形变下的应力松弛过程中，样品对探头的推力随松弛的发展而逐渐减小。上述应力都同步经探头传递给传感器，借其相应的电信号的输出而灵敏、准确地检测到。这些应力一般都较小，变化速度快，因而对测量仪器要求较高。

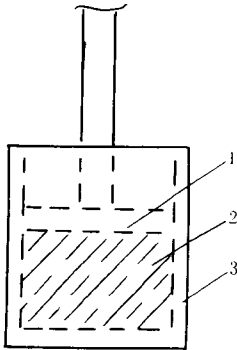


Fig.1 The schematic diagram for determination of swelling and stress relaxation
1.Detector (connected with transducer);
2.Sample; 3.Container

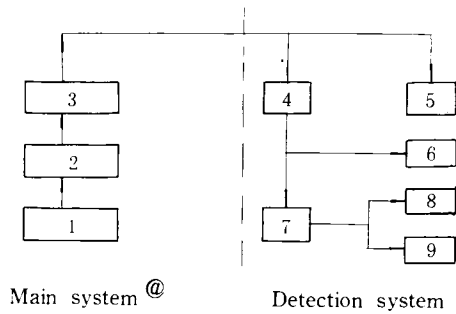


Fig.2 Block diagram of a instrument for automatic determination of swelling of polymer (ADSP)
(1) Sa mple cell; (2) Micrometer (0—5mm, precision: ± 0.01 mm);
(3) Stress inductive transducer (0—2kg, precision: 0.1 grade);
(4) Monoprocessor; (5) Recorder; (6) Micro—printer; (7) PC computer; (8) Printer; (9) Ploter

图 2 是溶胀性能测定仪的结构示意图。仪器分成主机系统和检测系统。主机系统由样品池、百分表及应力传感器三个主要部件构成。样品池带有夹套，通以循环水控温，样品在溶胀及松弛过程中应力的增加、减少经传力系统后作用在传感器上以电的形式输出信号，再将信号输入检测系统，样品的应变值直接在百分表上读取。还可方便地改变循环液温度以研究溶胀行为的温度依赖效应。主机系统安装在一个既稳固又可升降的支架和底板上。检测系统分数据采集、处理及结果输出三个主要部分。分别由单板机、PC 计算机及打印机、绘图仪和记录仪组成。应力传感器来的电信号经单板机接受后按固化其内的程

@ 主机系统已申请实用新型专利

序采集信号并以时间——应力值方式由微型打印机和 PC 计算机输出。微型打印机连于单板机上，随单板机采集数据而直接打印输出时间及应力值，PC 计算机则可将单板机通讯来的原始数据按需要的方式处理后再分别由打印机和绘图仪输出数据和图形。在上述采集处理数据的同时，也可将应力传感器的输出信号输给与单板机并联的双笔记录仪，记录模拟输出信号，起监测数据采集之用。这样由于传感技术及计算机技术的应用，从而可实现溶胀行为的时时跟踪检测。若不具备计算机条件，只要将由传感器传来的电信号连至常规的记录仪上，也可时时模拟跟踪溶胀行为。

2. 工作曲线的标定

采用上述仪器，以砝码为标准量，作出了传感器的工作曲线（表 1）。

Tab.1 Experimental data of calibration of ADSP *

F (*9.80665*10E+3 N):	0	50.0	100.0	205.0	255.0	305.0	355.0
V (*10E+3 v):	1.08	1.51	1.91	2.80	3.22	3.63	4.05
linear regression:	F=119.6 V-129.5		r=0.999986				
F (*9.80665*10E+3 N):	0	50.0	100.0	205.0	255.0	305.0	355.0
V (*10E+3 v):	1.12	1.51	1.91	2.82	3.23	3.63	4.05
linear regression:	F=120.4 V-132.8		r=0.999917				
F (*9.80665*10E+3 N):	0	50.0	100.0	205.0	255.0	305.0	355.0
V (*10E+3 v):	1.10	1.51	1.93	2.80	3.23	3.65	4.07
linear regression:	F=119.6 V-130.9		r=0.999985				
calibration equation:	F=119.9 V-131.1						

(*) F: Stress on inductive transducer by weight, force unit by newton (N); V: Output voltage from inductive transducer, voltage unit by v; r: Linear regression coefficient

由表 1 可见，三次测定的工作曲线的线性回归系数均在 0.9999 以上，说明测量工作有很高的精确性。进一步是由该工作曲线得到传感器工作参数，并输入单板机，以便测量中直接输出应力值。经多次实验验证，当以砝码为给定外力时，与经工作曲线反算回去的应力值相符性很好，偏差均在 ± 1g 之内，说明测量的准确度也很高。

3. 仪器功能及数据处理

该仪器可完成下述几方面的工作：

- (1) 平衡压缩模量的测定：包括模量温度依赖性的测定等。
- (2) 溶胀动力学过程的测定：包括时时跟踪溶胀过程以及研究溶剂、温度等环境对网状高分子溶胀性能的影响。由于时时跟踪，因而实现了准确、快速、定量地描述溶胀过程，无疑这对网状材料结构与性能关系的研究有着深远的意义。
- (3) 应力松弛行为的测定：包括干、湿态弹性材料应力松弛过程的时时跟踪，以及环境因素对松弛性能的影响的研究。

测试样品用量一般在 0.1 — 1 克之间，形状可为圆柱、圆片或粒状等。

基本的数据处理方式是记录的时间、应力原始数据经计算机处理换算成单位试样重的时间、应力值，还可进一步按实验需要自行处理。

总之，该仪器的用途有待进一步开发，有望在亚微观水平探测到更多高分子材料的

结构信息.

溶胀性能自动检测仪的应用实例

1. 压缩模量的测定

先将已达溶胀平衡的圆柱型样品用外径百分尺测定其原始高度 (L_0) 及直径 (D_0), 然后将其置于备用的样品池中, 恒温一段时间后, 通过移动带有细螺纹的装置, 将传力系统稳定下移, 直至压缩样品到一适当形变值时, 应力传感器与百分表上分别显示出此时的应力与应变 (压缩) 值, 当应力显示达稳定时 (一般约 1—2 小时), 即为此形变 (以样品高度表示) 下的平衡应力值, 分别记为 L_1, σ_1 . 改变形变量, 重复上述步骤则相应得到 $L_2, \sigma_2, \dots$ 等等. 最后用最小二乘法按下式拟合数据:

$$\sigma = G [(L / L_0)^2 - (L_0 / L)] \tag{1}$$

而得到压缩平衡模量 G . L 是样品高度, σ 是真实平衡应力值, 即压缩后样品横截面 (这里设未压缩时面积为 A_0 , 而压缩后面积为 $A, A = A_0 (L_0 / L)$) 上的应力. 表 2 是对橡胶样测定的原始数据及经拟合后得到的平衡模量. 数据处理工作全部在计算机上完成, 并输出最后结果. 拟合的相关系数在 0.999 以上.

Tab.2 Experimental data for determination of equilibrium swelling modulus of rubber
(Ambient temperature: 35.0 ℃)

$(L_0 - L) / L_0$ (%):	2.0	4.0	6.0	8.0
$\{ (L / L_0) - (L_0 / L) \}$:	0.601	1.215	1.799	2.416
σ (*10E-5 dyne/cm ²):	1.292	2.326	3.448	4.623
linear regression:	$G = 1.844 * 10E + 5$ (dyne/cm ²) $r = 0.99953$			

在测试的基础上, 改变温度, 考察了该橡胶模量对温度的依赖关系 (图 3). 所得结果与随温度上升模量下降的一般规律是一致的.

必需指出, 测试均在小应力、小应变下进行的, 一般形变量在原长的 8% 以内 (约 1 mm 左右), 而应力在 10 牛顿左右, 这对研究处于溶胀状态下强度较低的高分子样品来说, 应该说较匹配.

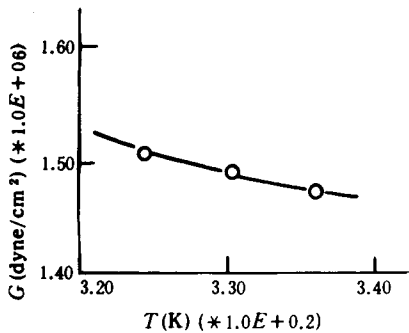


Fig.3 The dependence of modulus on temperature for the rubber sample

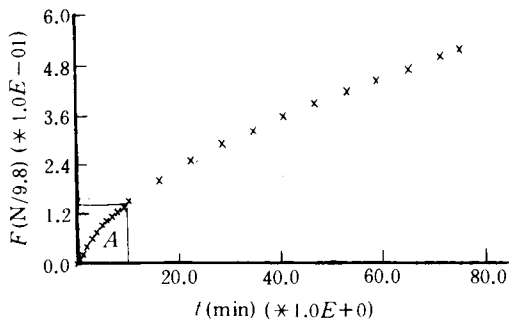


Fig.4 The kinetics of swelling of rubber in toluene at 30 ℃
F: stress (kg); t: Time (min)

2. 溶胀动力学过程的测定

与测平衡模量类似, 将圆柱形样品置于备用的样品池中, 将传力系统稳定下移至与样品表面刚刚接触 (由指示系统指示), 在采集、记录系统全部处于工作状态下, 用注射器将溶剂迅速注入备有加料口的样品池中, 这样只要样品开始溶胀体积增加, 就会对传力系统产生压力, 该力反馈至应力传感器后以电信号形式被记录系统采集, 既可连续 (由记录仪), 又可间断 (由计算机) 采集. 一般在溶胀初期溶胀速度较快, 为了不损失信息, 可增加采集密度即可跟踪溶胀的全过程. 相比之下称重法和量体积的方法是完全无能为力的. 图 4 是该橡胶样经计算机处理后输出的溶胀动力学曲线. 图 5 是图 4A 部分的放大, 记录了在溶胀初期性能变化的数据.

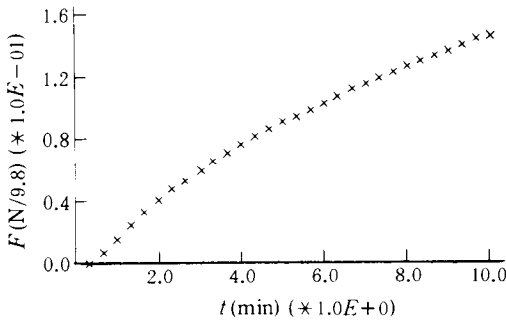


Fig.5 The initial kinetics of rubber in toluene at 30 °C (the enlarged diagram of the part A in Fig.4)

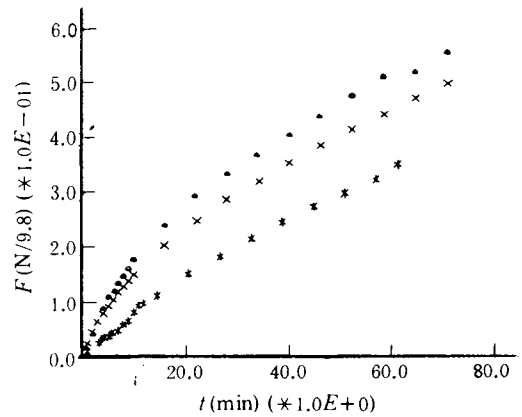


Fig.6 The dependence of the swelling kinetics of rubber in toluene on temperature
• 25.0 °C; × 30.0 °C; ▲ 35.0 °C

图6是温度对橡胶样溶胀性能的影响. 随温度升高, 溶胀速度加快. 这与一般规律相符. 同理, 若改变溶胀剂类型, 溶胀行为应有相应变化. 借此不难研究高分子-溶剂间的相互作用力的大小.

我们的实验方法是在有压力下的溶胀行为, 与一般处于自由状态下的溶胀是有区别的. 这在处理具体问题时, 要加以考察. 图 7 是自由状态和压力存在下的两种溶胀的比较. 显然, 自由溶胀速度应高于压力存在的情况. 实验结果表明自由溶胀略快于有压力的溶胀, 与预期的规律相符. 在需计算绝对溶胀量或测平衡溶胀比时, 可对后者数据进行校正即可; 若只需作溶胀性能的相对比较, 则可省去校正的步骤.

另外, 由所得曲线的斜率还可得到溶胀速率的一种表征, 由溶胀速率的温度依赖性还可求出溶胀活化能, 为定量表征溶胀行为提供了可能.

3. 应力松弛行为的测定

应力松弛行为的测定是该仪器的另一功能. 操作步骤与第二部分有些相反, 将样品置于样品池中, 使它保持在恒定形变下, 测定其应力的衰减过程. 在将传力系统下移, 压缩样品至需要形变量后, 保持形变不变, 此时应力传感器指示出一相应的应力值, 然后用记录仪或计算机跟踪传感器上的应力衰减过程, 再以应力对时间作图, 即得到应力松弛

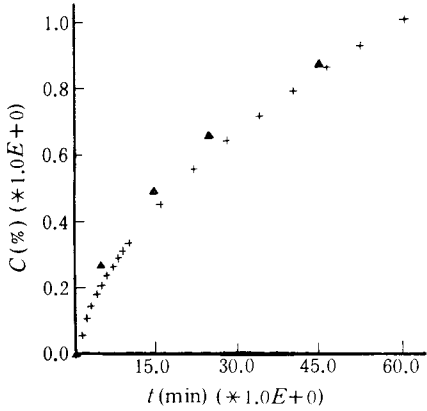


Fig.7 The comparison between the swelling kinetics of rubber under pressure and pressure-free in toluene at 30 °C

$C(\%)$: Normalized parameter $t(\text{min})$: time
▲ pressure-free: $C = (W_t - W_0) / (W_m - W_0)$ W_0 : start weight W_m : weight at 60 min W_t : weight at t min
+ pressure: $C = (F_t - F_0) / (F_m - F_0)$ F_0 : start stress
 F_m : stress at 60 min F_t : stress at t min

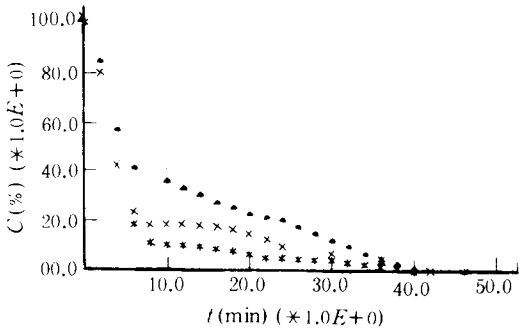


Fig.8 The kinetics of stress relaxation of dry rubber under different temperatures

F_0 : Start stress F_t : Stress at t minute
 F_m : Final stress C : Normalized parameter
 $[C = (F_t - F_m) / (F_0 - F_m)]$
▲ 25 °C ; x 35 °C ; * 45 °C

曲线. 图 8 是该橡胶样应力松弛行为曲线. 时间以分为单位, 即说明此仪器时时跟踪的特性. 同理, 改变温度及其它环境条件, 亦可得其松弛行为曲线. 图 8 给出三个不同温度的干态橡胶样的松弛曲线, 随温度升高松弛加快, 这与常规规律相符. 图 9 是溶胀平衡橡胶样的应力松弛与干态样的比较. 可以看出, 溶胀后的样品无明显松弛, 估计是因溶胀后高分子链处于舒展的平衡状态, 粘弹行为表现已很不明显所致.

由调试及试用结果可见, 该仪器具有准确可靠、多种功能、结构简单及操作方便等优点. 若实验条件有限, 仅用记录仪就可达到跟踪的目的. 当然计算机的采用将更提高记录的精度及处理的速度. 选用何者可灵活地根据自己的实验目的及条件而定.

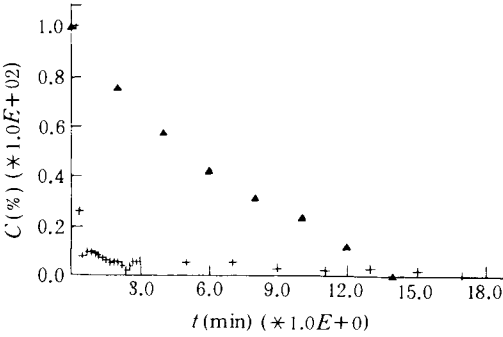


Fig.9 The kinetics of both dry and equilibrium swelling rubber under 6% strain at 25 °C in toluene

$C(\%)$: normalized parameter $t(\text{min})$: time
 $C = (F_t - F_0) / (F_m - F_0)$ F_0 : Start stress; F_m : Stress at 15 min; F_t : Stress at t min
▲ dry; + equilibrium swelling

参 考 文 献

- [1] Scranton, Alec. B., Peppas, Nikolaos, *J. Polym. Sci., A*, **1990**, 28, 39
- [2] Jaroslav Stejskal, Dagmar Strakova, Pavel Kratochvil, *Makromol. Chem.*, **1987**, 188, 855
- [3] Sellen, D.B., *J. Polym. Sci., B*, **1987**, 25, 699
- [4] Winter, R., Hua, D. W., Song, X., Mantulin, W., Jonas, J., *J. Phys. Chem.*, **1990**, **94**, 2706
- [5] Markus Antonietti, Wolfgang Bremser, *Macromolecules*, **1990**, 23, 3796
- [6] Flory, P. J., Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, New York, **1953**.
- [7] Wun, K. L., Prins, W., *J. Polym. Sci., B*, **1974**, 12, 533
- [8] Donkersloot, M. C. A., Gouda, J. H., Aartsen J. I. Van, Prins, W., *Rec. Trav. Chim.*, **1967**, 86, 321

ASSEMBLING AND STUDYING OF A INSTRUMENT FOR AUTOMATIC DETERMINATION OF SWELLING OF NETWORK POLYMER

ZUO Ju, QIAO Fengjun, ZHANG Zhiguang

(Nankai University, Tianjin, 300071)

CHEN Naiqing, LI Rongjun, WEN Jinyu

(Tianjin Zhonghuan Electronic Computer Company, Tianjin 300190)

ABSTRACT

Mainly based on the techniques of transducer and computer, an instrument for automatic determination of swelling of network polymer has been assembled successfully. The instrument with high sensitivity, excellent accuracy and precision can be used for investigation of comprehensive properties of swelling, and possesses the following functions: 1. equilibrium modulus determination; 2. swelling kinetics; 3. stress relaxation kinetics.

Key words Swelling, Network polymer, Stress relaxation