

1. 掌握测定聚合物温度-形变曲线的方法。

- ## 二、实验原理

材料的力学性质是由其内部结构通过分子运动所决定的，测定温度—形变曲线，是研究聚合物力学性质的一种重要的方法。聚合物的许多结构因素(包括化学结构、分子量、结晶、交联、增塑和老化等)的改变，都会在其温度—形变曲线上有明显的反映，因而测定温度—形变曲线，也可以提供许多关于试样内部结构的信息，了解聚合物分子运动与力学性能的关系，并可分析聚合物的结构形态，如结晶、交联、增塑、分子量等等，可以得到聚合物的特性转变温度，如：玻璃化温度  $T_g$ ，粘流温度  $T_f$ ，和熔点等，对于评价被测试样的使用性能、确定适用温度范围和选样加工条件很有实用意义。测量所需仪器简单，易于自制，测量手续简便费时不多，是本方法的突出的优点。

对于线型非晶聚合物有三种不同的力学状态：玻璃态，高弹态，粘流态。温度足够低时，高分子链和链段的运动被“冻结”，外力的作用只能引起高分子键长和键角的变化，因此聚合物的弹性模量大，形变—应力的关系服从虎克定律，

其机械性能与玻璃相似,表现出硬而脆的物理机械性质,这时聚合物处于玻璃态,在玻璃态温度区间内,聚合物的这种力学性质变化不大,因而在温度-形变曲线上玻璃区是接近横坐标的斜率很小的一段直线(见图 1);随着温度的上升,分子热运动能量逐渐增加,到达玻璃化转变温度  $T_g$  后,分子运动能量已经能够克服链段运动所需克服的位垒,链段首先开始运动,这时聚合物的弹性模量骤降,形变量大增,表现为柔软而富于弹性的高弹体,聚合物进入高弹态,温度-形变曲线急剧向上弯曲,随后基本维持在一“平台”上。温度进一步升高至粘流温度  $T_f$ ,整个高分子链能够在外力作用下发生滑移,聚合物进入粘流态,成为可以流动的粘液,产生不可逆的永久形变,在温度-形变曲线上表现为形变急剧增加,曲线向上弯曲。

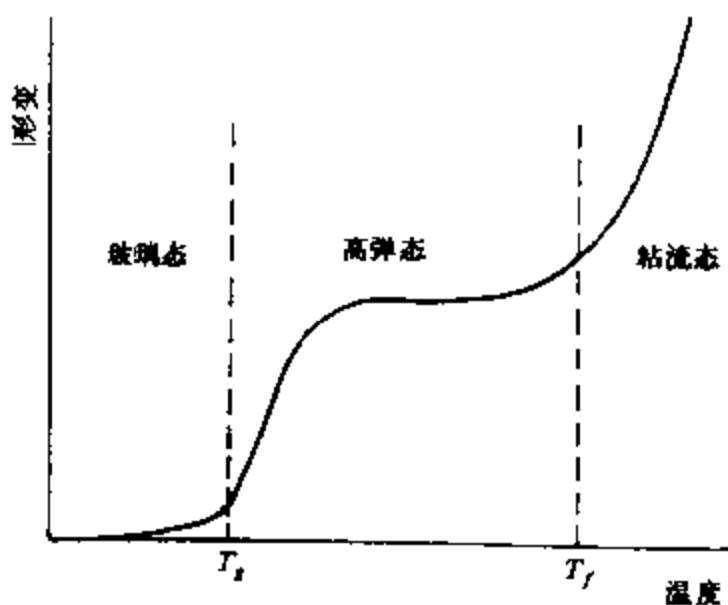


图 1 非晶线型高聚物的温度-形变曲线

玻璃态与高弹态之间的转变温度就是玻璃化温度  $T_g$ , 高弹态与粘流态之间的转变温度就是粘流温度  $T_f$ 。前者是塑料的使用温度上限, 橡胶类材料的使用温度下限, 后者是成型加工温度的下限。

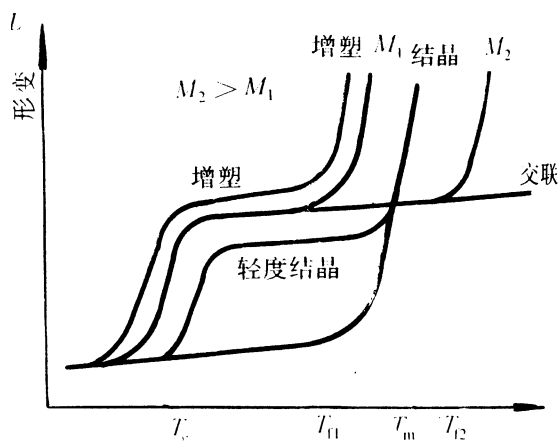


图 2 不同类型高聚物的温度—形变曲线

并不是所有非晶高聚物都一定具有三种力学状态，如聚丙烯腈的分解温度低于粘流温度而不存在粘流态。此外结晶、交联、添加增塑剂都会使得  $T_g$ 、 $T_f$  发生相应的变化。非晶高聚物的分子量增加会导致分子链相互滑移困难，松弛时间增长，高弹态平台变宽和粘流温度增高。

图 2 是不同材料的典型的温度—形变曲线。结晶聚合物的晶区，高分子受晶格的束缚，链段和分子链都不能运动，当结晶度足够高时试样的弹性模量很大，在一定外力作用下，形变量小，其温度—形变曲线在结晶熔融之前是斜率很小的一段直线，温度升高到结晶熔融时，晶格瓦解，分子链和链段都突然活动起来，聚合物直接进入粘流态，形变急剧增大，曲线突然转折向上弯曲，过程如图 2 中曲线所示。

交联高聚物的分子链由于交联不能够相互滑移，不存在粘流态。轻度交联的聚合物由于网络间的链段仍可以运动，因此存在高弹态、玻璃态。高度交联的热固性塑料则只存在玻璃态一种力学状态。增塑剂的加入，使高聚物分子间的作用力减小，分子间运动空间增大，从而使得样品的  $T_g$  和  $T_f$  都下降。

由于力学状态的改变是一个松弛过程，因此  $T_g$ 、 $T_f$  往往随测定的方法和条件而改变。例如测定同一种试样的温度—形变曲线时，所用荷重的大小和升温速度快慢不同，测得的  $T_g$  和  $T_f$  不一样。随着荷重增加， $T_g$  和  $T_f$  将降低；随着升温速率增大， $T_g$  和  $T_f$  都向高温方向移动。为了比较多次测量所得的结果，必须采用相同的测试条件。

本实验使用 RJY-1 型热机械分析仪进行测量。仪器包括炉体，温度控制和测

量系统，以及形变测量系统三个组成部分。温度控制采用可变电电压式等速升温装置，它由两个自耦式调压变压器(简称调压器)和一个微型同步电机经过简单的装配即成，其原理如图 3 所示。

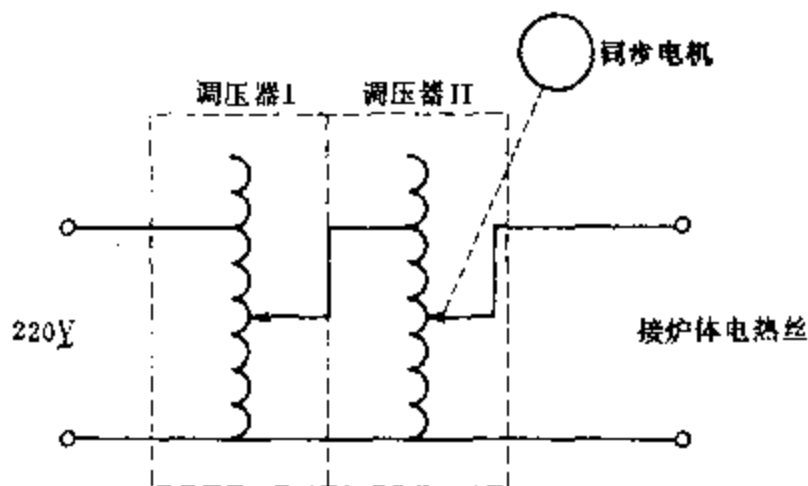


图 3 可变电电压式等速升温装置原理

调压器 I 输入端接 220V 交流电源，其输出端与调压器 K 的输入端接通，调压器 H 的输出端接炉体的加热丝，因调压器 x 由同步电机带动，使加在炉丝上的电压逐渐升高，用以补偿炉温升高后逐渐增加的散热量，从而维持恒定的升温速度。使用时根据需要的升温速度和散热状况，选择两个调压器的适当的起始电压值，可以得到相当满意的升温线性。温度测量内安装在炉内试样附近的镍铬—镍硅(Ru—2)热电偶为感温元件，输出的温差电动势信号直接送记录仪温度笔记录。形变测量系统采用差动变压器作为位移传感器，将试样发生形变引起的顶杆位移信号转变成电信号，经相敏整流变成直流电压信号后，直接送记录仪形变笔记录。

### 三. 仪器和试剂

1. RJY-1 型热机械分析仪，上海天平仪器厂生产，或者自制全自动温度—形变仪。
2. 聚甲基丙烯酸甲酯试样。

### 四. 准备工作

1. 正确连接好全部测量线路，经检查后，接通形变仪和记录仪电源器，预热至仪器稳定。
2. 降下炉子，细心清理样品台和压杆触头，彻底清除上次测量留下的残渣。放

下记录仪和记录笔。

## 五. 实验步骤

1. 截取厚度约 1mm 的聚甲基丙烯酸甲酯薄片一小块为试样，试样两端面要平行，用游标卡尺测量试样高度。将试样安放在炉内样品台上，让压杆触头压在试样的中央，旋动差动变压器支架的螺丝，调节记录仪形变测量笔的零点。
2. 取出试样，观察记录仪形变记录笔的平衡点移动，这时平衡点应接近满刻度为宜。移动量不足或过大时，须重新调整形变仪灵敏度。
3. 重新放好试样，关闭炉子，将记录形变笔调至零点右侧附近。
4. 根据升温速度 3-5°C 的要求，适当选择等速升温装置两个调压器的电压，然后接通电源开始升温。

5. 放下记录笔开始自动记录温度和形变，直至温度升到 200°C(测量其它试样时应另行确定)，切断升温装置电源，抬起记录笔，打开炉子，启动微型风扇降温。

6. 待炉子冷却后，清理样品台和压杆触头，改变测量条件，重复上述步骤 2—7，进行二次测量。
7. 切断全部电源，折下压杆和砝码，清除试样残渣，用台秤称量压杆和砝码的质量，用游标卡尺测量压杆触头的直径，然后把仪器复原。
8. 测量双笔记录仪两记录笔的间距，记下记录仪的走纸速度。

## 六. 数据处理

1. 从温度形变曲线上求得聚甲基丙烯酸甲酯  $T_g$ 、 $T_f$
2. 计算平均升温速度
3. 根据压杆和砝码的重量以及压杆触头的截面积计算压杆所受的压缩应力(MPa)

## 七. 注意事项

1. 接通电源后，按 SELE 键 3 秒钟后出现 roff，然后键入^键 3 秒钟出现 RUN，然后再按一下 SELE 键，炉子开始升温。
2. 如果没有走纸记录仪，可于炉子开始升温后于 40 °C 开始每隔 2 °C 记录数据，直至 200 °C 为止。

## 实验记录及报告

实验 20

### 聚合物温度—形变曲线的测定

班 级：\_\_\_\_\_ 姓 名：\_\_\_\_\_ 学 号：\_\_\_\_\_

同组实验者：\_\_\_\_\_ 实验日期：\_\_\_\_\_

指导教师签字：\_\_\_\_\_ 评 分：\_\_\_\_\_

(实验过程中，认真记录并填写本实验数据，实验结束后，送交指导教师签字)

#### 一. 实验过程及数据记录

试样高度：

压杆质量：

砝码质量：

压杆触头的直径：

双笔记录仪两记录笔的间距：

记录仪的走纸速度：

温度	$\Delta L$	$\Delta L/L$
----	------------	--------------

温度	$\Delta L$	$\Delta L/L$

--	--	--

## 二. 数据处理

1. 如果没有走纸记录仪，可于炉子开始升温后于 40 ℃ 开始每隔 2 ℃ 记录数据，直至 200 ℃ 为止。据此作出温度—形变曲线(贴在此页下方)。

2. 求试样的  $T_g$ 、 $T_f$ : 从形变曲线上，相应转折区两侧的直线部分外推得到一



个交点作为转变点。根据两记录笔的笔间距在等速升温线上找到转变点对应的温度。

3. 外算平均升温速度：根据记录仪走纸速度和得到的等速升温曲线计算平均升温速度。

4. 计算试样所受的压缩应力(Pa)：根据压杆和砝码的质量以及压杆触头的截面积进行计算。

5. 测量结果列入下表：

试样	压缩应力(MPa)	升温速度(°C/min)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)

### 三. 回答问题及讨论

1 线型非晶聚合物的三种力学状态是什么？

2 T<sub>g</sub>、T<sub>f</sub>随测定的方法和条件改变的一般规律是什么？