

实验九 高聚物流变性能实验

一、实验目的

聚合物熔体流变行为的测定，对其合成及加工都极为重要，因为高聚物成型时，一般都包括流动时熔体在压力下的挤出过程。由流变仪不仅可以测得熔体在毛细管中流动时的剪切应力和剪切速率的关系，直接观察挤出物的外形，通过改变长径比来研究熔体的弹性和不稳定流动(包括熔体破裂)现象，还可以测得高聚物的状态变化等等。所以，通过对高聚物流变性能的研究，不仅可以为加工提供最佳的工艺条件和为塑料机械设计提供参考数据，而且原料及其改性方面还可以获得关于结构和分子参数等方面一些有用的数据。

XLY—II 型流变仪有下列主要用途：

1. 绘制热塑性材料的塑化曲线，测定软化点、熔融点、流动点的温度。
2. 测定并绘制聚合物熔体的粘度及粘流活化能与温度的关系。
3. 测定并绘制高聚物(热塑性)的切应力—应变速率曲线。
4. 研究熔融纺丝的条件。
5. 测定热固性材料的流动性及固化速度。

二、实验原理

图 1 所示为仪器原理图。

高聚物在料筒中被加热熔融，在一定恒定负荷下，由面积为 1cm^2 的柱塞将高聚物熔体通过毛细管挤压流出，电子记录仪自动记录挤出速度，另一笔同时自动记录温度从而求得剪切应力，剪切速率和粘度的关系，以及力学状态变化(软化点、熔融点、流动点)。

该流变仪测得的是熔体通过毛细管的挤出速度 V ，如图 2 所示：

$$V = \frac{\Delta n}{\Delta t} \quad \text{cm/s}$$

Δn — 曲线任一段的直线部分横座标截距(cm)

Δt — 曲线任一段的直线部分纵座标截距(s)

熔体任一时间的体积挤出速率为：

$$Q = \text{料筒横截面积} \times \text{挤出速度}$$

$$= 1(\text{cm}^2) \times \frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{\Delta n}{\Delta t} \text{cm}^3/\text{s}$$

根据熔体在毛细管中力的平衡原理有壁面剪切应力为：

$$\tau_w = \Delta P \cdot R / 2L \quad (\text{kg}/\text{cm}^2)$$

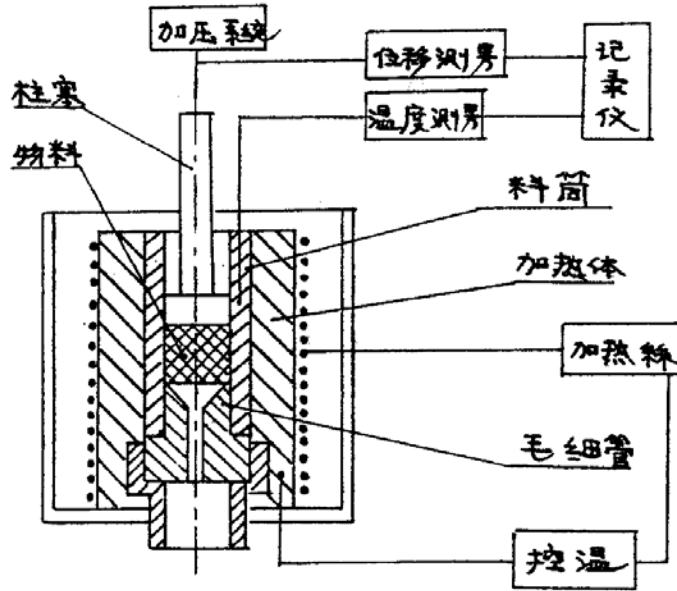
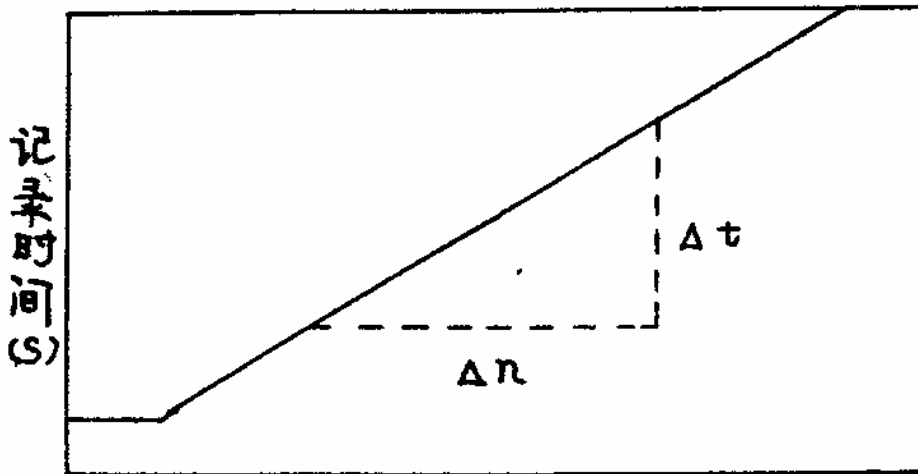


图1 XLY—II 流变仪原理图



n 柱塞下降量 (cm)

图2 流动速率曲线

$$\dot{r}_w = \frac{dr}{dt} = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (S^{-1})$$

而粘度 $\eta_a = \frac{\tau_w}{\dot{r}_w} \quad (\frac{kgfs}{cm^2})$

式中： ΔP —毛细管两端压力差 kg/cm^2

R—毛细管半径(cm)

L—毛细管长度(cm)

该实验备有不同长径比的毛细管，因此在本仪器上可做非牛顿流体的非牛顿改正和 Bogly 校正(入口校正)

对于非牛顿幂律流体

$$\dot{r}_w' = (\frac{3n+1}{4n}) \dot{r}_w$$

其中 $n = \frac{\Delta \log \tau_w}{\Delta \log \dot{r}_w}$

由 $\log \tau_w$ 对 $\log \dot{r}_w$ 作图求得。

当毛细管长径比 $L/D \geq 40$ 时，可不作入口校正。

即： $\tau_w' = \tau_w$

熔体表现粘度为： $\eta_a = \tau_w' / \dot{r}_w$

(注意单位换算成为泊或厘泊)

在等速升温的条件下，该仪器可测得高聚物在一恒压下的软化点、熔融点、流动点的温度以及热固性材料的固化温度。

下图即为热塑性材料的塑化曲线(如 PE)及热固性材料的固化曲线(如酚醛树脂)。

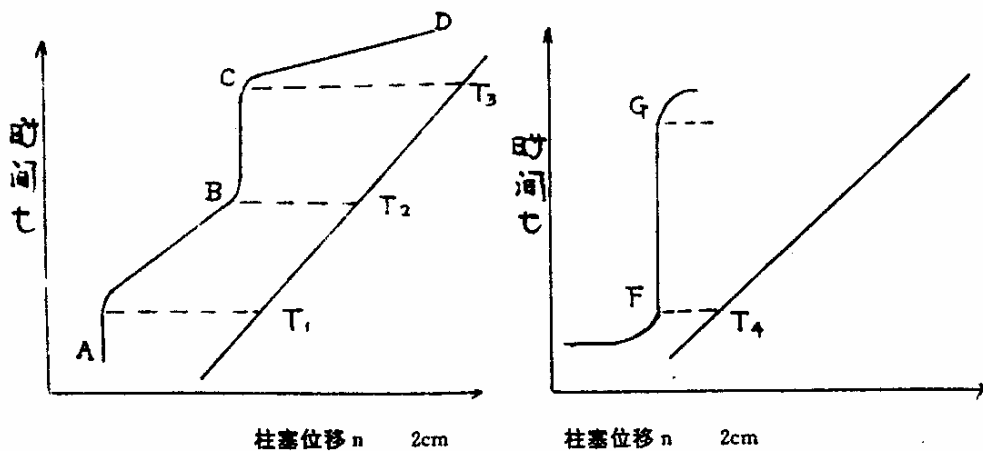


图3 热塑性塑料的塑化曲线和热固性塑料的固化曲线

图中：AB—软化区域 T1—软化温度 BC—熔融区域
 T2—熔融温度 CD—流动区域 T3—流动温度
 EF—流动和软化区 T4—固化点 FG—固化区域

三、实验仪器设备及流程

本仪器由加压系统，加热系统，控制系统和记录仪组成：

1. 该仪器为恒压式，加压系统是一 1：10 的杠杆机构，见图 4 所示，当加一较小的负荷时，可获得较大的工作压力。它由杠杆 1，导向套 2、3，导向杆 5、6，压头 7，手轮 8，螺旋支杆 9，伞齿轮 10；挂负荷盘 11 组成，导向杆行程为 20mm，与位移传感器相联。传感器用以测量导向杆的行程。

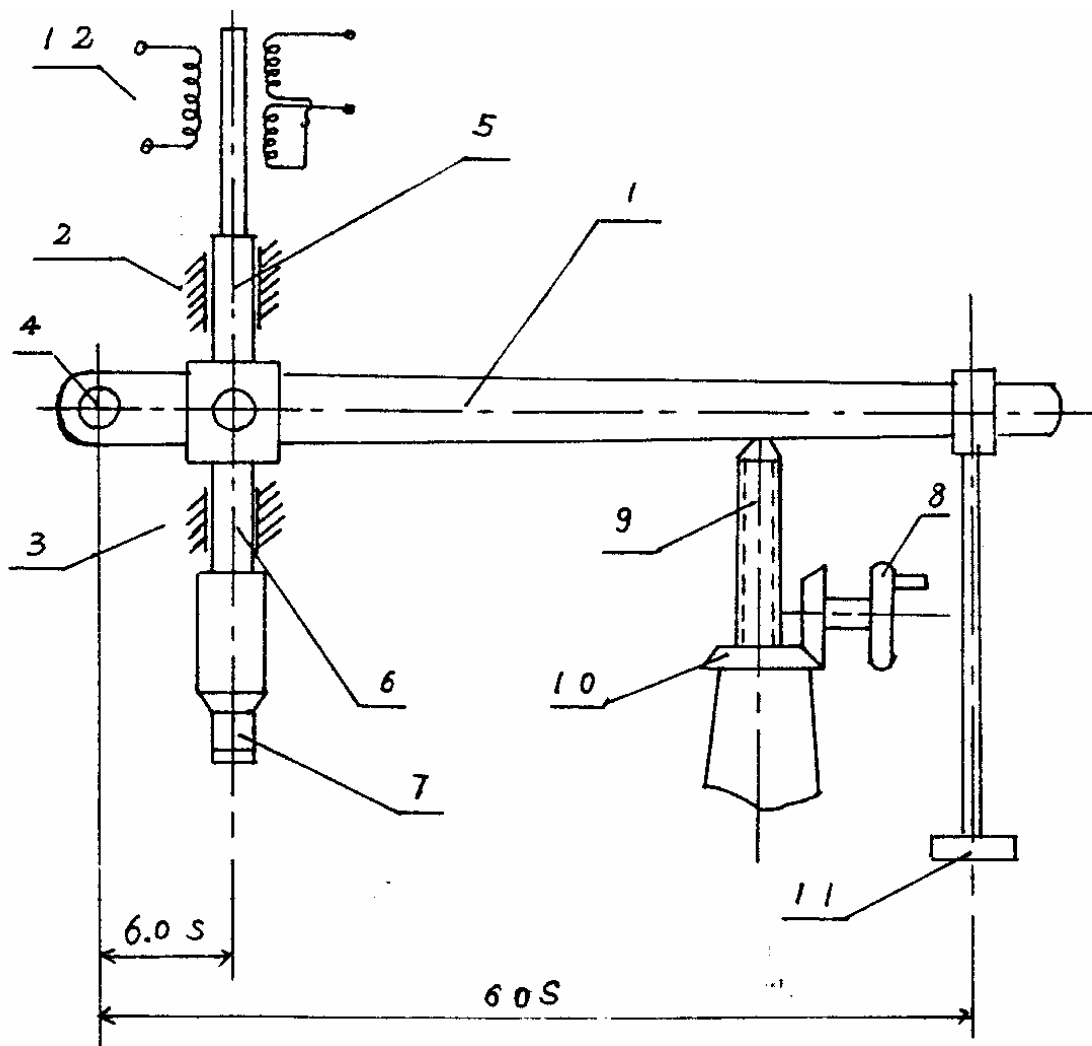


图4 压力系统原理图

2. 加热系统

被测高聚物在加热炉的料筒内被加热熔融，通过装在炉体内的毛细孔被挤出。炉体结构参见图 1。

I 炉体：材料为黄铜，电阻丝加热。最大加热功率为 200W。

II 炉筒：中心孔 $\Phi 11.28^{+0.005}$ (mm)，截面积为 1cm^2 ，材料为耐热不锈钢，在中心孔一侧

钻有测温孔，可装检测热电偶。

III 毛细管：毛细管为可换装结构，中心为碳化钨合金钢。

3. 控制系统

XLY—II型控制系统为一独立机构，除提供本仪器配套外，也可单独作为程序控温仪，应用于其它设备。它通过电缆与加热炉、位移传感器和记录仪相连接。

I 恒温：本仪器用铂电阻作感温元件，它放在炉体内与炉体外的电阻网络形成一控温电桥，桥路输出微弱信号，经 JF—K10 放大器放大，送入可控硅触发电路，控制加热电流的大小，从而保证恒温精度。

II等速升温：控温电桥的一臂为一精密多圈电位器，它由步距角为 1.5° /步的三相步进电机驱动，将信号源频进行分频，用改变分频频率的方法以改变马达的速度，从而获得不同的升温速度。

III 温度定值及显示：温度定值和显示由步进计数器，计数译码器，数字显示和等温选择开关组成。等温选择开关是个 3 波段开关组成个、十、百三位数字。控制门接受波段开关送来的时间计数状态，控制脉冲信号，通过波段开关选择不同的时序，实现温度定值。

4. 记录

柱塞下降速率是由装在压头上的位移传感器作为传感元件，由电子记录仪记录柱塞下降速率。

位移传感器是一差动变压器。差动变压器由一个初级线圈 W_1 和两个完全对称的次级线圈 W_2 、 W_3 ，及一个可移动的

铁芯(与柱塞头相连)组成，见图 5 差动变压器原理图。

当初级线圈加一交流电压，两个次级线圈中便分别产生感应电势 e_1 、 e_2 ， e_1 、 e_2 随铁

芯的位置而变化，且 $u_{出}$ 的大小与铁芯的位移成正比， $u_{出}$ 经相敏检波后，送入记录仪，记录位移的变化。

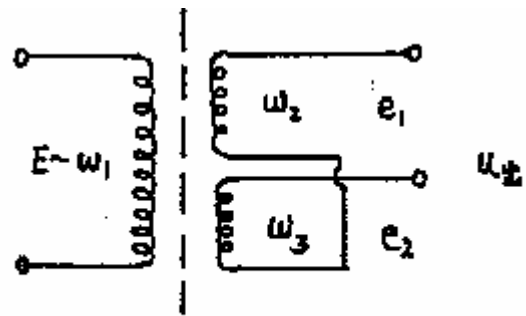


图5 差动变压器原理图

主要技术指标及附件

序号	直径 D _{mm}	长度 L _{mm}	L/D 长径比
1	1	5	5
2	1	10	10
3	1	20	20
4	1	40	40

1. 技术指标

出料口范围规格：(即毛细管规格)见上表。

温度控制：室温 1~400±1℃

等速升温速度：1℃ / min, 2℃ / min, 3℃ / min, 6℃ / min, 60℃ / min (快)

电源：220V±10%，50 周功率<400w

柱塞位移量：20mm

记录：配用双色记录笔，记录柱塞下降速度和温度。

压力范围：10kg/cm²~400 kg/cm²±1%

2. 附件

清料杆 1，压料杆 1，装料漏斗 1，柱塞 2，加热炉 2，EA₂热电偶，各接线 (电源接线 1，控温接线 1，记录输入接线 1，记录输出接线 1)。

四、实验操作步骤

(一)仪器调整

1. 仪器安装完毕后，检查各开关是否在断或零位置，将加热系统，压力系统，记录仪与控制仪用配带的连线按各自不同的接插件联接好。控温仪后面板示意图如图 6、测温热电偶插入加热体测温孔内。

注意：电源插入记录仪时正负极以及六线插头的上、下千万不要接反，各连续部位严防短路，热电偶应插到底。

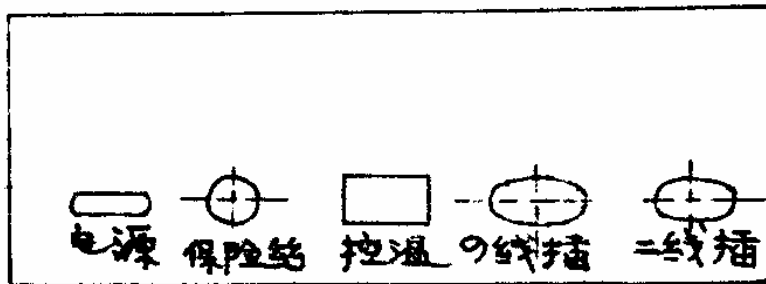


图 6 控温仪后面板示意图

2. 校查各接线无误, 接通电源, 打开控制仪的电源开关(指示灯亮), 电流表反映零。数显亦全部为零, 且无闪动, 如不为零, 则应清零(按清零钮)和二次清零直至数显全部为零。

二次清零步骤如下:

- ①使定值不为零。
- ②使升温档在快档升温处。
- ③升 / 降开关在升温档。
- ④启动马达开关使之工作, 此时应有清脆的答答声。
- ⑤让显示屏幕上变动若干个数字后, 使升 / 降开关在降温档, 这对屏幕上数字变小直至为零, 马达即自动停止。

二次清零的目的是使定值起点在“0”处, 或者说让马达在“零位置”。

图 7 为控制仪前面板示意图。

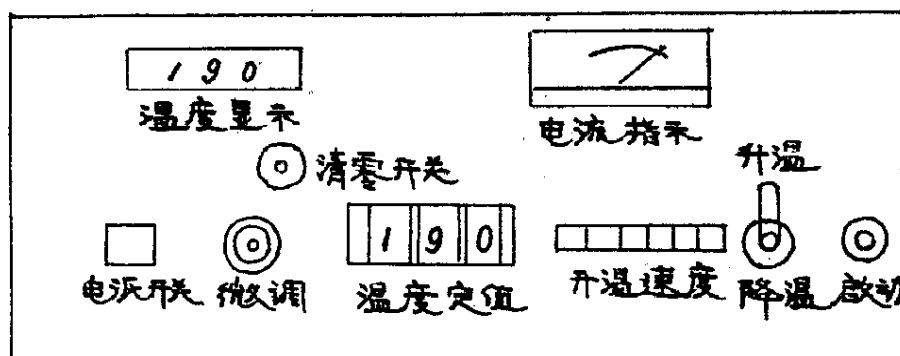


图 7 控温仪前面板示意图

3. 选择走纸速度: 打开记录仪开关, 灯亮, 记录纸走动。这时, 负荷杆至最高处时, 表示位移的记录笔应为零, 如不为零, 则调节印刷电路板上的电位器, 使调至零(零点调节), 当负荷杆至最低处(即满量调节)。反复调节几次。走纸速度一般选 1200mm/hr。

(二)等速升温曲线测定

1. 调节位移记录笔的零位和满量程。

2. 物料(2g 左右)通过漏斗加入筒体,用物料杆压紧,(注意别把物料掉入测温孔)。装上压料杆用一定的负荷预压(不要使劲按负荷杆,以免传感器松动)。挂上规定的负荷,调节传感器底部大螺母,使压料杆抵紧物料不致松动。表示位移电笔处于零位移处。

3. 选择温度定值,以 PE 为例,则定在 190 档上。

4. 选择升温速度,如取 $6^{\circ}\text{C} / \text{min}$ 。

5. 升 / 降开关在升方向上。

6. 检查各接线是否妥当,电笔是否在零点,数显是否为零等等。然后摇动手轮使螺旋支杆至最低处,此时负荷全部加在物料上。

7. 启动马达,因这时数字变动慢,须按至数显示至“1”,观察实验现象。

8. 约经 30 min 后物料全部挤出,等速升温曲线实验完毕,关掉记录仪。

9. 如后面不做其它实验,则关机。关机步骤如下:

①升 / 降开关至降处。

②使定值增加一个或几个数字,如 190-191 或 190-193 等。

③降温速度选至快档。

④启动马达直至全部数字为 0(在显示屏幕上),以免下次实验二次清零。

⑤关电源,使各开关至原始位置。

10. 用清料杆迅速清洗炉子柱塞,注意防止烫伤,残余塑料一定得趁热清除干净。

(三)恒温曲线测定

1. 调节记录笔的零位和满量程。

2. 定值,恒温值应大于物料的流动温度,如 PE 选 190°C 。

3. 选择升温速度,为节省时间可选择快档。

4. 升 / 降开关至升方向。

5. 启动马达,升温,使恒温在既定温度上(注意当温度已接近定值温度时,如 170°C ,应把升温速度选慢档,如 $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$)。如有偏差,则调节微调开关(调节范围 $\pm 10^{\circ}\text{C}$)使到定值。一般作 PE 恒温实验时,调节电流至 0.88-1.0A 能使温度基本稳定。

6. 装物料:用压料杆压紧物料,旋动调整螺母,使压料杆固定。

7. 恒定 10 min 后,迅速放下支撑;这时物料即开始挤出。记录仪应先于放负荷前打开。

8. 观察实验现象,约经 15s 后,物料全部挤出。

9. 关掉记录仪。

10. 迅速清洗炉子，柱塞等。
11. 测试 3 个样品，不用换炉子，恒温后即做，这样可节约时间，步骤同上。
12. 如果继等速升温曲线测定实验后做本实验，则第 1、2、3、4、5 可省去。

(四)注意事项

1. 等速升温时，电源要注意不能有切断现象，如遇电源切断，数显中数字为零，如继续升温，数显中的数字已不再是炉体的温度，这时应将已升温度按“降”温法退回，再重新升温。

2. 升温时数显已超过 50 时，电流表指示仍为零，则仪器出现故障，应停机检查，恒温后加热电流仍大于 1A，也应停机检查各接线或前后面板上的各功能执行部位是否正确，如无误，再打开外壳，按电气线路图进行检查修理。

3. 仪器加热处应尽量避免空气对流，以保证恒温精度。

4. 每次实验后都应及时将加热炉旋转出来，进行清理，准备下次实验。

五、数据处理

计算一定温度和压力下的高聚物熔体表观粘度。

六、分析讨论题

1. 如何由XLY-II流变仪绘制的某一高聚物在给定温度、压力下的熔体流动速率曲线计算表观粘度 η_a ?

2. 举例说明聚合物熔体的流变性能对塑料成型加工工艺有什么指导意义?

(执笔人： 窦强)