

文章编号: 1006-9941(1999)03-0141-04

## 弹性体交联密度测定仪的改进及其应用

芦明, 宋永莱, 袁其凤, 刘洪, 黄志萍

(湖北红星化学研究所, 湖北 襄樊 441003)

**摘要:** 介绍了一种改进的交联密度测定仪。该仪器可在小形变范围内通过测定溶胀平衡试样的载荷-形变曲线, 进而求出弹性体交联密度, 其测试灵敏度和精密度较原仪器有明显提高, 可用于复合固体推进剂等各种热固性弹性体交联密度的测定。

**关键词:** 弹性体材料; 复合固体推进剂; 交联密度

**中图分类号:** O631.6

**文献标识码:** A

### 1 引言

交联密度是指单位体积热固性弹性体中所包含的有效网链数 ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ), 该参数作为弹性体交联程度的度量, 是网络结构性质的最重要表征参数之一。该参数在弹性体使用性能研究、微观结构研究及预聚体质量评价等方面具有重要应用价值。

测定弹性体交联密度的方法有溶胀法、溶胀模量法、平衡模量法和官能度分布法等<sup>[1]</sup>。其中按单纯溶胀法设计的交联密度仪比较成熟, 如国产 819 型交联密度仪就是其中一种。但该仪器测定结果实际上是一个与聚合物在溶胀平衡样品中所占体积分数相关的表征值, 并非弹性体的化学交联密度, 应用有一定局限性。尽管各种方法中唯有溶胀模量法可提供聚合物网络化学交联密度真实值, 但按该法设计的仪器迄今为止在国内仍处于试制阶段。为此, 我们在查阅国内外有关仪器设计资料的基础上<sup>[2,3]</sup>, 对以百分表为探头, 在小形变条件下测定溶胀平衡试样压缩模量的仪器设计进行了较大改进, 试制出一种适用性好的溶胀模量法交联密度测定仪。

### 2 仪器工作原理

三维网状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, 类似于橡胶

回缩力的力随溶胀过程而产生, 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, 弹性体在溶剂中则达到溶胀平衡状态。溶胀模量法是在待测弹性体达到溶胀平衡后, 通过测定溶胀试样的应力-应变关系求出弹性体交联密度的方法。该法的理论根据为橡胶弹性统计理论<sup>[4,5]</sup>, 基础公式为:

$$F/A_0 = \nu_e RT(\lambda - \lambda^{-2}) V_r^{-1/3} \quad (1)$$

式中,  $F$  为施加在试样上的压力, N;  $A_0$  为原始试样横截面积,  $\text{m}^2$ ;  $\nu_e$  为弹性体交联密度,  $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ;  $R$  为气体常数,  $\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ ;  $T$  为绝对温度, K;  $\lambda$  为形变比;  $V_r$  为聚合物在溶胀平衡样品中所占体积分数。

公式(1)中  $V_r$  可按溶胀法测定<sup>[1]</sup>,  $(F/A_0)/(\lambda - \lambda^{-2})$  值可由弹性体应力-应变曲线求得。公式(1)还可转化为对含填料弹性体亦适用的形式<sup>[3]</sup>:

$$\nu_e = \frac{h_0 S}{3A_0 RT} [V_p \cdot (1 - V_s)]^{-1/3} \quad (2)$$

式中,  $h_0$  为原始试样高度;  $S$  为载荷-形变曲线斜率;  $V_p$  为原始试样中聚合物的体积分数;  $V_s$  为溶胀试样中填料的体积分数。

由公式(2)可知, 只要测出原始试样高度  $h_0$ 、原始试样横截面积  $A_0$ 、溶胀平衡后试样的载荷-形变曲线斜率  $S$ , 以及原始试样中聚合物的体积分数  $V_p$ 、溶胀试样中填料的体积分数  $V_s$ , 就可求出  $\nu_e$ 。其中, 试样载荷-形变曲线斜率  $S$  的测定是测定  $\nu_e$  的关键, 交联密度测定仪就是为此目的而设计的。

收稿日期: 1998-02-25 修回日期: 1999-01-12

作者简介: 芦明(1940-), 男, 研究员, 发表论文 20 余篇。

### 3 仪器结构及实验方法

#### 3.1 仪器结构

改进后交联密度测定仪的结构示意图见图1。

如图1所示,百分表上端与砝码托盘相连,下端通过连杆与压板相连。压板直接与待测试样接触,其下表面光滑,以减少与样品之间的摩擦力。托盘、压板及连杆的质量是精心设计的。只要向托盘施加少许压力,百分表指针就有反应。百分表探头用一个夹具安装在支架上,其位置能通过粗调、微调旋钮沿支架上下调节。安装于底座上的样品池带有夹套,由一超级恒温槽供给循环水控温,样品池侧面留有观察孔。样品池还配有一个活动上盖,打开后可使压板伸入样品池,盖上后可防止样品池中溶剂挥发,并容许连杆上下自由活动。

本设计主要改进之处在于:将百分表内阻配平,以确保载荷完全加载于样品上,增加了仪器的灵敏度和准确度;探头装卸方便,可配备多个不同量程的探头,根据需要更换;支架设计精密,既可保证其垂直度,又可按支架的刻度准确调节探头位置;此外,样品

池的观察孔有利于待测样品与压板间相对位置的观察与调整。

#### 3.2 实验方法

圆柱形试样(高10~15mm,直径10mm),以卡尺测量其原始高度( $h_0$ )及直径( $d_0$ )后,置于溶剂中溶胀并达到溶胀平衡。对于固体推进剂等含填料弹性体,溶胀前需准确称量其试样质量,达到溶胀平衡后,还需测量其试样高度( $h_1$ )及直径( $d_1$ ),以便计算 $V_p$ 、 $V_s$ 。

将溶胀平衡试样置于交联密度测定仪样品池中。池中已预先盛有适量溶剂,使样品全部浸泡其中。小心向下移动探头,使百分表压板刚好接触试样表面,调节百分表零点。将砝码轻轻置于托盘上,试样受压产生形变,百分表指针则相应偏移。逐渐增加砝码,记录砝码重量及与之对应的百分表读数。将实验得到的各组砝码重量(载荷)及与之对应的百分表读数(形变)数据输入计算机,绘制载荷-形变曲线,并计算该曲线斜率 $S$ 。然后再将原始试样高度,直径等数据输入计算机,对于含填料样品,还需输入计算 $V_p$ 、 $V_s$ 所需有关参数。按公式(2)计算待测样品的 $\nu_c$ 。

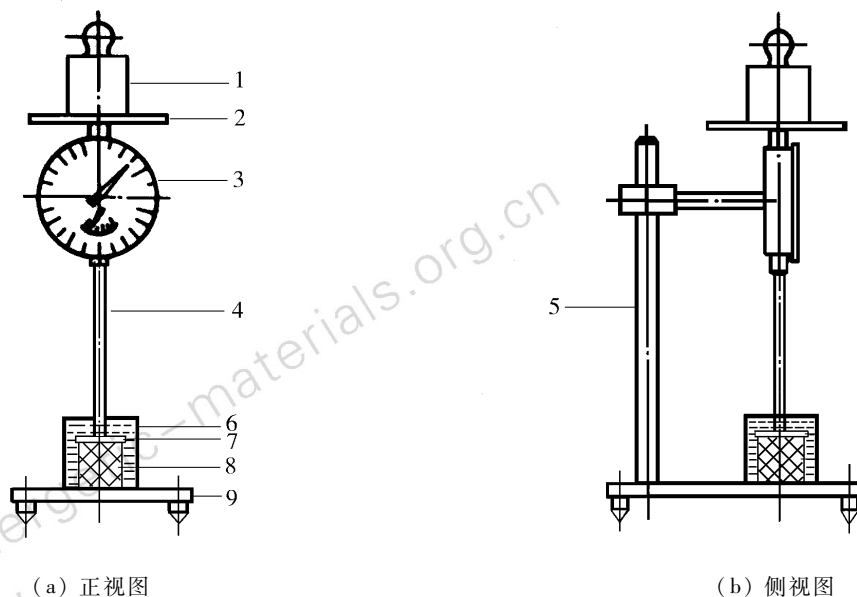


图1 交联密度测定仪结构示意图

1——砝码; 2——砝码托盘; 3——百分表; 4——连杆; 5——支架; 6——样品池;  
7——压板; 8——样品; 9——底座

Fig. 1 Scheme of cross-link density measuring apparatus

1——weight, 2——weight plate, 3——percentage scale, 4——connecting rod, 5——stand, 6——sample cell,  
7——push plate, 8——sample, 9——base

## 4 测定结果的可靠性及仪器的应用

### 4.1 测定结果可靠性

评价仪器测定结果可靠性的一个重要指标是其测试精密度。为了考察改进后仪器的测试精密度,应用该仪器对两种弹性体、三种推进剂样品的交联密度进行了多次重复测定,求出了它们的标准偏差SD和变异系数 $C_V$ ,数据列于表1。为了说明仪器的改进效果,表1还给出了原仪器测定聚醚PU弹性体交联密度的精密度数据。由表1可以看出,改进后的该仪器测试精密度还是比较好的,且远远高于原仪器。

表1 改进前后仪器的测试精密度

Table 1 Measurement precision of the former and improved apparatus

样品	仪器	测定次数	$\bar{\nu}_e (\times 10^{-6})$ / $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$	SD ( $\times 10^{-7}$ ) / $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$	$C_V$ /%
HTPB-40 (丁羟弹性体)	改进后 仪器	10	10.4	1.3	1.25
N06-5 (聚醚PU弹性体)	改进后 仪器	10	22.5	2.8	1.24
92109 (丁羟推进剂)	改进后 仪器	10	3.87	1.3	3.36
R235 (丁羟推进剂)	改进后 仪器	13	5.59	2.9	5.19
1545 (聚醚PU推进剂)	改进后 仪器	10	11.9	4.3	3.61
聚醚PU弹性体	原仪器	14	27.5	39.3	14.3

评价仪器测定结果可靠性的另一重要指标是其测试准确度。由于目前尚无弹性体交联密度标准样品,因此其准确度只能通过测定结果与理论公式的符合性间接验证。根据橡胶弹性动力学理论可知,弹性体抗拉强度与其交联密度成正比<sup>[4]</sup>。这就是说,对于某种弹性体而言,随着样品交联密度的变化,其抗拉强度亦相应变化。表2给出了用改进后仪器测定丁羟推进剂交联密度结果,以及与之对应的力学性能和凝胶分数(G)数据。由这些数据可以认为,改进后仪器测定结果是符合橡胶弹性动力学理论公式的,并与该推进剂凝胶分数变化规律一致。

### 4.2 应用

改进后的仪器仍是按溶胀模量法原理设计的,与单纯溶胀法不同,它既考虑到了弹性体在溶剂中的溶胀行为,又考虑到了溶胀平衡试样的应力-应变行为,

其测定结果为弹性体的绝对交联密度。与平衡模量法亦不相同,它通过试样的溶胀过程消除了物理交联作用的影响,其测定结果为聚合物网络化学交联密度。因此,通过该仪器测得的交联密度 $\nu_e$ 可以计算出聚合物交联点间网链平均相对分子质量 $\bar{M}_c$ 。 $\bar{M}_c = \rho/\nu_e$ ,式中, $\rho$ 为弹性体密度; $\nu_e$ 、 $\bar{M}_c$ 均为弹性体网络结构的重要表征参数,故该仪器在弹性体网络结构表征研究中具有重要应用价值。而市售的819型交联密度仪测定结果仅是相对交联密度表征值,不能用于聚合物网络结构参数计算。

表2 丁羟推进剂交联密度和力学性能

Table 2 Cross-link density and mechanic property of hydroxyl terminated polybutadiene based elastomers

样品	$\nu_e (\times 10^{-6})$ / $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\sigma_m$ /MPa	$\varepsilon_m$ /%	$\varepsilon_b$ /%	G/%
TD-39	5.11	0.59	75.2	85.9	49.03
TD-38	5.33	0.75	70.1	77.1	52.50
TD-35	7.42	1.16	60.9	64.4	61.49
TD-36	7.68	1.33	58.1	61.5	68.76
TD-37	8.01	1.48	60.0	61.6	78.09

注: $\sigma_m$ 为最大抗拉强度, $\varepsilon_m$ 为最大抗拉强度下的伸长率, $\varepsilon_b$ 为断裂伸长率。

另一方面,如前所述,弹性体交联密度与其抗拉性能有直接关系。因此,该仪器亦可应用于弹性体力学性能及其相关研究中,如弹性体制备工艺条件的选择、弹性体功能助剂对其力学性能影响规律研究及弹性体老化性能监测等方面。应该指出的是,由于该仪器测试灵敏度和精密度的提高,拓宽了其适用范围,使得诸如复合固体推进剂等含填料弹性体的有关研究成为可能。作为例子,现简述一下该仪器在聚醚PU推进剂老化性能研究中的应用。

在弹性体老化过程中,聚合物网络结构将发生某些变化,由此亦将引起聚合物交联密度的变化。监测交联密度的变化可作为研究弹性体老化性能的一种有效手段。表3给出了一批聚醚PU推进剂在高温加速老化过程中交联密度及力学性能的变化情况。由表3数据可以看出,该推进剂的老化过程是以 $\sigma_m$ 逐渐增高然后迅速下降为特点的,这与 $\nu_e$ 的变化趋势颇为一致,说明 $\sigma_m$ 的变化主要是由于聚合物网络结构的变化所致。

## 5 结论

对压缩模量法交联密度测定仪的结构进行了改

进,改进后的仪器测试灵敏度和精密度均有较大幅度提高,且结构简单,操作方便,易于推广。该仪器可用于包括复合固体推进剂在内的各种热固性弹性体交联密度的测定。

表3 聚醚PU推进剂老化过程中交联密度的变化

Table 3 Cross-link density change of polyether-based PU propellants during aging

样品编号	贮存时间 <sup>1)</sup>	$\nu_e (\times 10^{-6})$	$\sigma_m/\text{MPa}$	$\varepsilon_m/\%$	$\varepsilon_b/\%$
	/周	$/\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$			
50T1	2	3.77	0.82	58.5	74.5
50T2	6	4.80	0.87	55.8	68.3
50T3	13	5.81	0.90	63.7	71.9
50T4	23	5.40	0.68	72.7	79.2
50T5	30	5.66	0.58	80.3	88.2
50T6	39	4.30	0.48	90.5	96.1

注: 1) 贮存温度为50℃。

参考文献:

- [1] 芦明,黄志萍,宋永莱. 丁羟弹性体的交联密度[J]. 固体火箭技术,1994,17(3): 54~60.
- [2] 杨可喜,叶兴泉. 端羟基粘合剂交联官能度的测定[J]. 推进技术,1991,60(6): 50~54.
- [3] Cluff E F, et al. A new method for measuring the degree of crosslinking in elastomers[J]. Polym. Sci., 1960,45: 341~345.
- [4] Hergenrother W L. Determination of the molecular weight between crosslinks of elastomeric stocks by tensile retraction measurements. I SBR vulcanizates [J]. J. Appl. Polym. Sci., 1986,32: 3039~3050.
- [5] Hergenrother W L. Determination of the molecular weight between crosslinking of elastomeric stocks by tensile retraction measurements. II Polyurethanes [J]. J. Appl. Polym. Sci., 1986,32: 3683~3693.

## Improvement and Application of an Elastomer Cross-link Density Measuring Apparatus

LU Ming, SONG Yong-lai, YUAN Qi-feng, LIU Hong, HUANG Zhi-ping

(Red Star Institute of Chemistry, Xiangfan 441003, China)

**Abstract:** An improved cross-link density measuring apparatus is introduced. The equilibrium compression modulus of a swollen elastomer at very small deformation can be measured by this apparatus. The precision and sensitivity of the improved apparatus are increased obviously. The apparatus is suitable to determine the cross-link density of all kinds of thermosetting elastomers including composite solid propellant.

**Key words:** composite solid propellant; cross-link density; elastomer material