

ICS 83.060  
G 40  
备案号:36867—2012

# HG

## 中华人民共和国化工行业标准

HG/T 4300—2012

---

### 橡胶流变性能的测定 柱塞式毛细 管流变仪法

Rubber—Measurement of rheological properties  
—Piston type capillary rheometer methods

2012-05-24 发布

2012-11-01 实施

---

中华人民共和国工业和信息化部 发布

## 前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准使用重新起草法参考 ASTM D5099—2008《毛细管流变仪测定橡胶流变性能的试验方法》(英文版)编制,与 ASTM D5099—2008 的一致性程度为非等效。

本标准附录 A 为资料性附录。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会通用试验方法分技术委员会(SAC/TC35/SC2)归口。

本标准起草单位:双钱集团股份有限公司、马尔文仪器有限公司、北京橡胶工业研究设计院。

本标准主要起草人:董文武、杨凯、黄中瑛、蒋琦、杨益文、李如铁、王宏、谢君芳、丁晓英。

本标准为首次发布。

# 橡胶流变性能的测定 柱塞式毛细管流变仪法

**警告:**使用本标准的人员应有实验室工作的实践经验,本标准并未指出所有可能的安全问题,使用者有责任采用适当的安全和健康保护措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

## 1 范围

本标准规定了用柱塞式毛细管流变仪测定橡胶(生胶或混炼胶)流变性能的方法。流变性能用于表征材料的流动性能,此性能与实际加工过程直接相关。

本标准适用于生胶和混炼胶。

## 2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 2941 橡胶物理试验方法试样制备和调节通用程序(ISO 23529)

GB/T 5576 橡胶与胶乳 命名法(ISO 1629)

GB/T 6038 橡胶试验胶料 配料、混炼和硫化设备及操作程序(ISO 2393)

GB/T 14838 橡胶与橡胶制品 试验方法标准精密度的确定(ISO/TR 9272)

GB/T 15340 天然、合成生胶取样及其制样方法(ISO 1795)

## 3 术语和定义

下列术语及定义适用于本标准。

### 3.1

**入口压力降 entrance-pressure drop**

$p$

料筒中毛细管口模入口处与出口处的压力差。

注: $p$ 的单位用帕斯卡(Pa)表示。

### 3.2

**体积流动速率 volumetric flow rate**

$Q$

单位时间内流经毛细管口模的试样体积。

注: $Q$ 的单位用立方毫米每秒( $\text{mm}^3/\text{s}$ )表示。

### 3.3

**表观剪切速率 apparent shear rate**

$\dot{\gamma}_{\text{ap}}$

假定橡胶挤出物为牛顿流体,由体积流动速率得到的对应于毛细管口模管壁处的非真实剪切速率。

注: $\dot{\gamma}_{\text{ap}}$ 的单位用秒的倒数( $\text{s}^{-1}$ )表示。

### 3.4

**表观剪切应力 apparent shear stress**

$\tau_{\text{ap}}$

橡胶试样在毛细管口模管壁处受到的非真实剪切应力。

注:由毛细管口模截面积与毛细管口模内壁表面积之比乘以试验压力计算得到。 $\tau_{ap}$ 的单位用帕斯卡(Pa)表示。

### 3.5

#### 真实剪切应力 true shear stress

$\tau$

橡胶试样在毛细管口模管壁处受到的实际剪切应力。

注1:该值用经过进出口压力损失修正后的试验压力  $p$  计算;或者由流道中橡胶试样的压力梯度确定。

注2:不带下角标的符号表示真实值。 $\tau$ 的单位用帕斯卡(Pa)表示。

### 3.6

#### 真实剪切速率 true shear rate

$\dot{\gamma}$

考虑橡胶试样流动行为与牛顿流体的偏离程度,将表观剪切速率  $\dot{\gamma}_{ap}$  进行修正(见9.2的注)得到的剪切速率。

注:不带下角标的符号表示真实值。 $\dot{\gamma}$ 的单位用秒的倒数( $s^{-1}$ )表示。

### 3.7

#### 表观剪切黏度 apparent shear viscosity

$\eta_{ap}$

表观剪切应力  $\tau_{ap}$  与表观剪切速率  $\dot{\gamma}_{ap}$  之比,即  $\tau_{ap}/\dot{\gamma}_{ap}$ 。

注: $\eta_{ap}$ 的单位用帕斯卡·秒(Pa·s)表示。

### 3.8

#### Bagley 修正的表观剪切黏度 Bagley corrected apparent shear viscosity

$\eta_{apB}$

真实剪切应力  $\tau$  与表观剪切速率  $\dot{\gamma}_{ap}$  之比,即  $\tau/\dot{\gamma}_{ap}$ 。

注: $\eta_{apB}$ 的单位用帕斯卡·秒(Pa·s)表示。

### 3.9

#### Rabinowitsch 修正的表观剪切黏度 Rabinowitsch corrected apparent shear viscosity

$\eta_{apR}$

表观剪切应力  $\tau_{ap}$  与真实剪切速率  $\dot{\gamma}$  之比,即  $\tau_{ap}/\dot{\gamma}$ 。

注:该术语适用于可忽略入口效应的大长径比单口模的试验。 $\eta_{apR}$ 的单位用帕斯卡·秒(Pa·s)表示。

### 3.10

#### 真实剪切黏度 shear viscosity

$\eta$

稳态剪切流动中,剪切黏度为真实剪切应力  $\tau$  与真实剪切速率  $\dot{\gamma}$  之比,即  $\tau/\dot{\gamma}$ 。

注: $\eta$ 的单位用帕斯卡·秒(Pa·s)表示。

### 3.11

#### 牛顿流体 newtonian fluid

黏度不依赖于剪切速率和时间的流体。

### 3.12

#### 非牛顿流体 non-newtonian fluid

黏度随剪切速率或时间变化而变化的流体。

### 3.13

#### 幂律流体 power-law fluid

此类流体的剪切应力与剪切速率呈如下关系:

$$\tau = K \dot{\gamma}^N$$

式中:

$\tau$ ——剪切应力;

$\dot{\gamma}$ ——剪切速率;

$K$ ——常数,通常称为黏性系数;

$N$ ——材料参数,通常称为幂律指数。

### 3.14

**预热时间 preheating time**

完成料筒加料到测量开始之间的时间间隔。

### 3.15

**停留时间 dwell time**

完成料筒加料到测量结束之间的时间间隔。

注:某些特殊情况下,当料筒装一次料进行多次测量时,应记录每次测量的停留时间。

### 3.16

**临界剪切应力 critical shear stress**

$\tau_c$

出现下列任一情况时毛细管口模管壁处的剪切应力值:

——在剪切应力与剪切速率关系曲线上的突变点;

——挤出物离开口模时变得粗糙(或有波纹)。

注: $\tau_c$ 的单位用帕斯卡(Pa)表示。

### 3.17

**临界剪切速率 critical shear rate**

$\dot{\gamma}_c$

与临界剪切应力相对应的剪切速率。

注: $\dot{\gamma}_c$ 的单位用秒的倒数( $s^{-1}$ )表示。

## 4 原理和应用意义

### 4.1 基本原理

将生胶或混炼胶料装于柱塞式毛细管流变仪圆柱形料筒内,将试样加热到设定温度后,由驱动装置驱动柱塞在料筒内以恒定速率或恒定压力挤压试样,强迫试样通过料筒底部的毛细管口模以测定其流变性能。通过对试样在毛细管口模中的流场分析,计算剪切应力、剪切速率和剪切黏度等。

### 4.2 应用意义

**4.2.1** 本方法得到的数据信息能指导工艺、控制质量和配方研发。

**4.2.2** 对于生胶,流变参数能够反映材料的分子量及分子量分布,可以对生胶进行质量控制及区分不同批次的生胶。

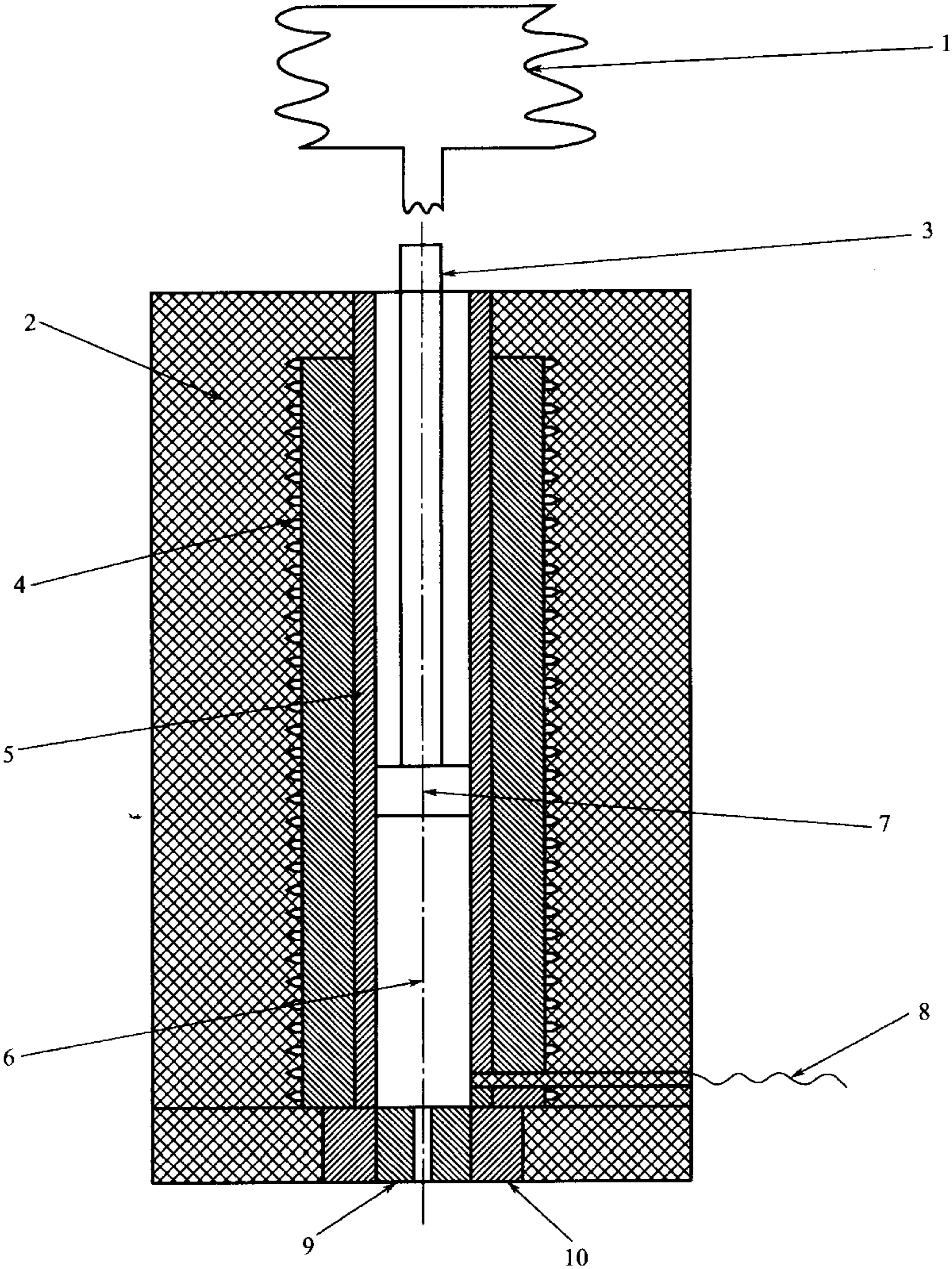
**4.2.3** 对于混炼胶,其剪切黏度不仅与胶料的结构和添加剂有关;而且依赖于外界条件,如温度,作用力的性质、大小、作用时间和剪切速率等。

## 5 仪器

### 5.1 仪器构造示意图

图1中只列出与测量相关的部件,另外还有一些没有列出的关键部件,诸如合适的支撑、驱动组件以及将毛细管口模固定在料筒内的固定装置。如果是通过压力传感器测量毛细管口模的入口压力降,

则无需测量柱塞施加的压力。



- |          |               |
|----------|---------------|
| 1——驱动压头； | 6——试样；        |
| 2——绝热层；  | 7——柱塞头；       |
| 3——柱塞杆；  | 8——压力传感器；     |
| 4——加热圈；  | 9——毛细管口模；     |
| 5——料筒；   | 10——毛细管口模加热圈。 |

图 1 柱塞式毛细管流变仪示意图

5.2 料筒

为金属材质,内径在 9 mm~22 mm 之间,精确到 0.1 mm,长度在 40 mm~450 mm 之间。料筒装有加热部件,可以控制筒壁达到所要求的温度,距离毛细管口模 50 mm 的一段料筒区域内恒定控温误差应在 $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以内。

5.3 毛细管口模

毛细管口模需紧密地安装在料筒底部,两种常用的毛细管口模如图 2 所示,尺寸见表 1。

表 1 毛细管口模尺寸

项目	口模 A	口模 B
毛细管长度(L)/mm	16.0±0.1	8.0±0.1
毛细管内径(D)/mm	1.000±0.005	1.000±0.005
入口角(α)/(°)	180±2	180±2
毛细管长径比(L/D)	16	8

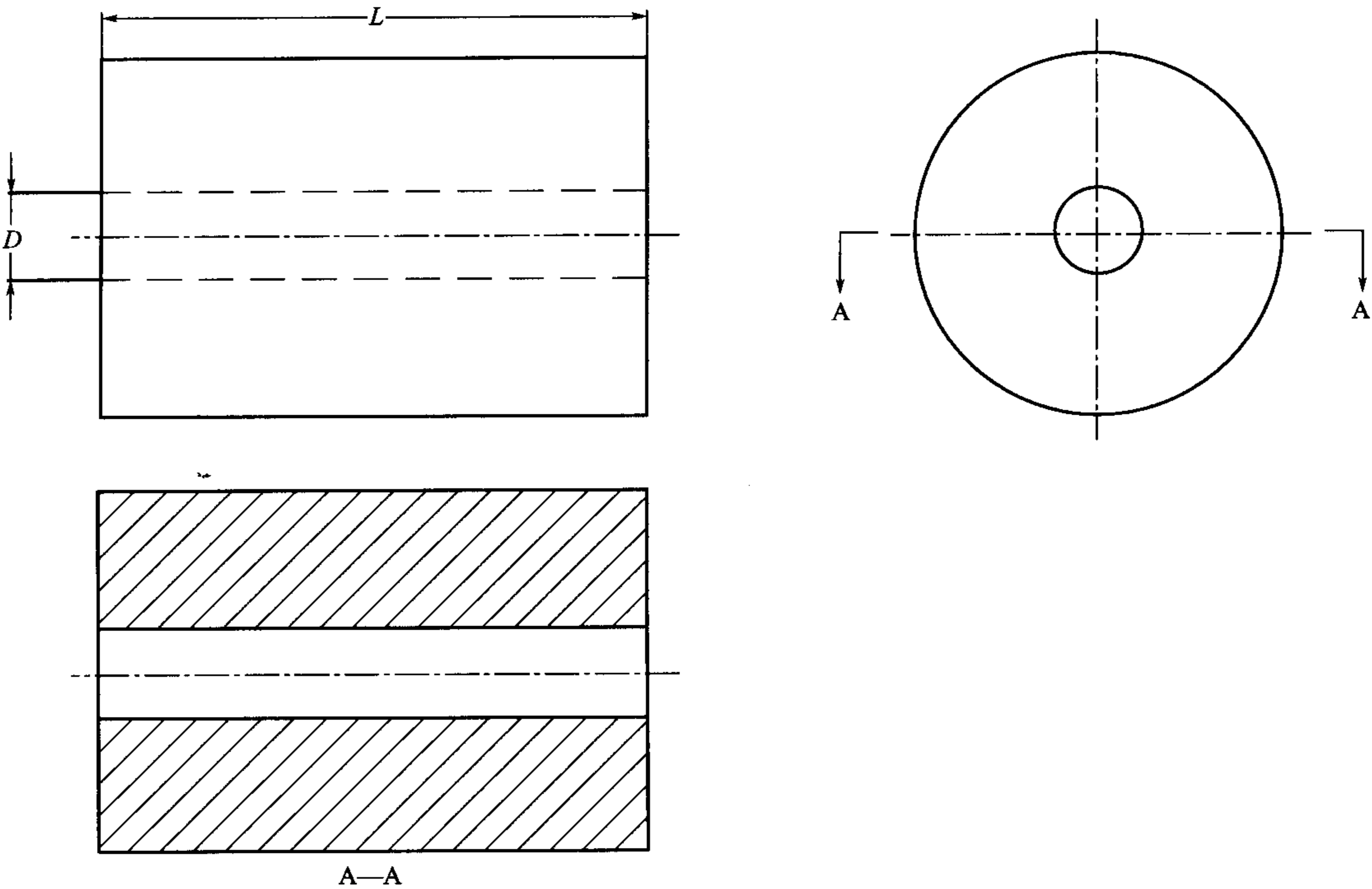


图 2 毛细管口模示意图

- 5.3.1 毛细管口模材质为耐磨材料,如硬质钢、硬质合金、硬质不锈钢或碳化钨。
- 5.3.2 为了计算,毛细管长度测量误差不应超过 0.1 mm,内径误差不应超过±0.005 mm,经测量得到的尺寸直接用于计算。
- 5.3.3 毛细管口模温度在测试之前恒定维持在设定温度的±0.5℃内,一般可以采用分区加热装置。
- 5.3.4 柱塞头应与料筒内壁紧密配合,以防止试样回流,但也不应过于紧密,否则会因柱塞头与料筒内壁的摩擦作用而影响测量值。如有需要,可以使用聚四氟乙烯(PTFE)密封圈。摩擦力的作用,可以通过在试验温度下进行空载试验来评估。

5.4 柱塞控制方式

5.4.1 柱塞控制方式可以分为恒速型或恒压型。恒速型控制方式可以通过机械或液压实现。在整个试验范围内,柱塞的运动速率误差控制在±0.5%内。在一些恒速型控制的仪器中,测力元件安装在驱动压头位置,通过力值传感器或液压表测量。所测的力与实际对试样施加的力有±0.5%的差别(见注)。现在大多数恒速型仪器采用安装在毛细管口模入口处的压力传感器直接测量入口压力降,避免了摩擦力的影响。

注:对于未采用压力传感器测量口模入口压力降的柱塞式毛细管流变仪,测量的压力值包括摩擦力的影响,约为0.5%。

5.4.2 恒压型控制方式是通过砝码重力、气压或液压等方式实现。柱塞压力的测量误差应控制在设定值的0.5%内。柱塞压力的测量是通过柱塞上部的液压或者力值传感器实现的。

5.4.3 橡胶试样的入口压力降可以通过安装在口模入口处的压力传感器直接测得。

5.5 设备校准

5.5.1 机械校准包括压力传感器校准、温度校准、驱动压头运行距离校准等。具体方法可参照毛细管流变仪厂家的校准方法。

注：新的毛细管口模一般可满足试验的要求，但不能保证使用过的口模也能满足要求。所以在多数情况下，建议用量规准确测量毛细管口模尺寸并使用标准试样和标准口模定期进行校准。可以选用一种性质稳定的橡胶作为标准试样。

6 取样和制样

6.1 按 GB/T 15340 规定取样。

6.2 按 GB/T 15340 规定制备试样，混炼胶的配料、混炼的设备和操作程序应符合 GB/T 6038 的规定。

7 试验条件

7.1 试验温度

表 2 中列出常用材料的参考试验温度，也可以根据材料的实际使用情况设定其他试验温度，但不应超过硫化温度，试验温度的选择应按照 GB/T 2941 的规定进行。

表 2 常用材料的参考试验温度

橡胶名称	试验温度/℃
NR 天然橡胶	100±0.5
BR 丁二烯橡胶	100±0.5
CR 氯丁二烯橡胶	100±0.5
IR 合成异戊二烯橡胶	100±0.5
SBR 苯乙烯-丁二烯橡胶	100±0.5
IIR 丁基橡胶	100±0.5
EPDM 乙烯、丙烯与二烯烃的三聚物	125±0.5
母炼胶	125±0.5
终炼胶	100±0.5
注：橡胶命名方式按照 GB/T 5576 进行。	

7.2 毛细管口模选择

推荐使用长度 16 mm 或 8 mm、内径 1.0 mm、入口角 180°的毛细管口模(见表 1)，当推荐尺寸不适合时，也可选用内径 0.5 mm、1.5 mm、2.0 mm 和 4.0 mm 的毛细管口模。

7.3 试样的调节

试样的调节应符合 GB/T 2941 中的规定。

8 试验步骤

8.1 仪器的清洗

试验前应确保料筒、毛细管口模的清洁。检查压力传感器的插入孔、柱塞和毛细管口模上无黏附异物，目视检查其清洁度。

8.2 安装毛细管口模

根据要求选择毛细管口模并安装到柱塞式毛细管流变仪上。

8.3 仪器预热

装料之前,将毛细管流变仪预先加热至试验温度,并恒温 15 min,等待所有装配部件均达到热平衡,同时校零压力传感器或力值传感器。

8.4 试样的准备

用专用剪刀将样品制成大约 5 mm(长)×5 mm(宽)×2 mm(厚)的颗粒状试样。然后,将制好的试样分次装填入料筒中,每次装填试样高度约 25 mm。每次装填后,均应使用不锈钢、铜制或铝制金属杆将填入的试样压实,以避免裹入空气。

注:对于某些试样,可以通过柱塞将试样压实,然后去掉压力,即可排除包裹进去的空气。

8.5 试样预热时间的选择

加料后立即开始预热计时,在恒压或恒速下将料筒中的试样挤出小部分,然后停止挤出或流动。不同内径的料筒,试样的预热时间也不同,具体预热平衡时间见表 3(试验温度低于 200 ℃)。

表 3 不同料筒内径的预热平衡时间(试验温度低于 200 ℃)

料筒内径/mm	9	12	15	19
预热时间/min	2	4	6	12

注:表 3 中参考值是指在试验温度低于 200 ℃时的预热时间,如果试验温度高于 200 ℃,则需要根据实际情况延长预热时间。

8.6 毛细管挤出过程

8.6.1 开启驱动装置使柱塞在料筒中以设定的移动速率(对应特定的体积流动速率和表观剪切速率)移动,挤压试样。

8.6.2 对于恒速型毛细管流变仪,若毛细管口模入口处装有压力传感器,在设定的表观剪切速率下,试样的压力曲线须达到稳定状态。

8.6.3 对于恒压型毛细管流变仪,若通过测量柱塞上的力值计算入口压力降,需要等待力值曲线达到稳定状态。由于柱塞在挤压某些橡胶试样时有能量损耗,挤出时所记录的力值是通过外推得到的,即料筒长度为零(柱塞直接接触口模)时的力。

注:压力传感器和力值传感器所测的压力读数和力值读数波动小于 1 %时可以认为是达到稳定状态。

8.7 试验结束

挤出余料,卸下毛细管口模,用专用清洗工具和干净的纱布清洗柱塞头、料筒,并用清针清洗毛细管口模。

8.8 数据处理

保存试验数据,并进行计算或数据处理。

9 结果表示

9.1 体积流动速率

体积流动速率  $Q(\text{mm}^3/\text{s})$ ,可用以下式(1)或式(2)进行计算:

$$Q = A \times v \dots\dots\dots (1)$$

或

$$Q = \dot{m} / \rho \dots\dots\dots (2)$$

式中:

$A$  柱塞的截面积,单位为平方毫米( $\text{mm}^2$ );

$v$  柱塞的下降速度,单位为毫米每秒( $\text{mm/s}$ );

$\dot{m}$ ——试样的质量流动速率,单位为克每秒(g/s);

$\rho$ ——试样在试验温度下的密度,单位为克每立方毫米(g/mm<sup>3</sup>)。

## 9.2 表观剪切速率

毛细管口模管壁上的表观剪切速率  $\dot{\gamma}_{ap}$ , 用秒的倒数(s<sup>-1</sup>)表示, 用式(3)计算:

$$\dot{\gamma}_{ap} = \frac{32Q}{\pi D^3} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

$D$ ——毛细管口模孔的内径,单位为毫米(mm);

$Q$ ——体积流动速率,单位为立方毫米每秒(mm<sup>3</sup>/s)(见 9.1)。

注:在牛顿流体情况下,式(3)给出的是毛细管壁的真实剪切速率。由于橡胶试样不遵循牛顿流体行为,此式的计算值为表观剪切速率  $\dot{\gamma}_{ap}$ , 真实剪切速率  $\dot{\gamma}$  需通过修正表观剪切速率  $\dot{\gamma}_{ap}$  来获得(见 9.5.1)。

## 9.3 表观剪切应力

毛细管口模管壁的表观剪切应力  $\tau_{ap}$  (Pa), 用式(4)计算:

$$\tau_{ap} = \frac{pD}{4L} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

$p$ ——试验压力,单位为帕斯卡(Pa);

$D$ ——毛细管口模内径,单位为毫米(mm);

$L$ ——毛细管口模长度,单位为毫米(mm)。

## 9.4 真实剪切应力

### 9.4.1 概述

真实剪切应力使用 Bagley 修正法获得(见 9.4.2)。

### 9.4.2 毛细管口模 Bagley 修正

用下列方法测定进出口压力损失之和。

a) 方法 A1, 至少用三个以上内径和入口角度都相同但长径比  $L/D$  不同的口模, 如  $(L/D)_1 < (L/D)_2 < (L/D)_3$ , 测定毛细管壁的表观剪切速率  $\dot{\gamma}_{ap}$  作为试验压力  $p$  的函数(见图 3)。

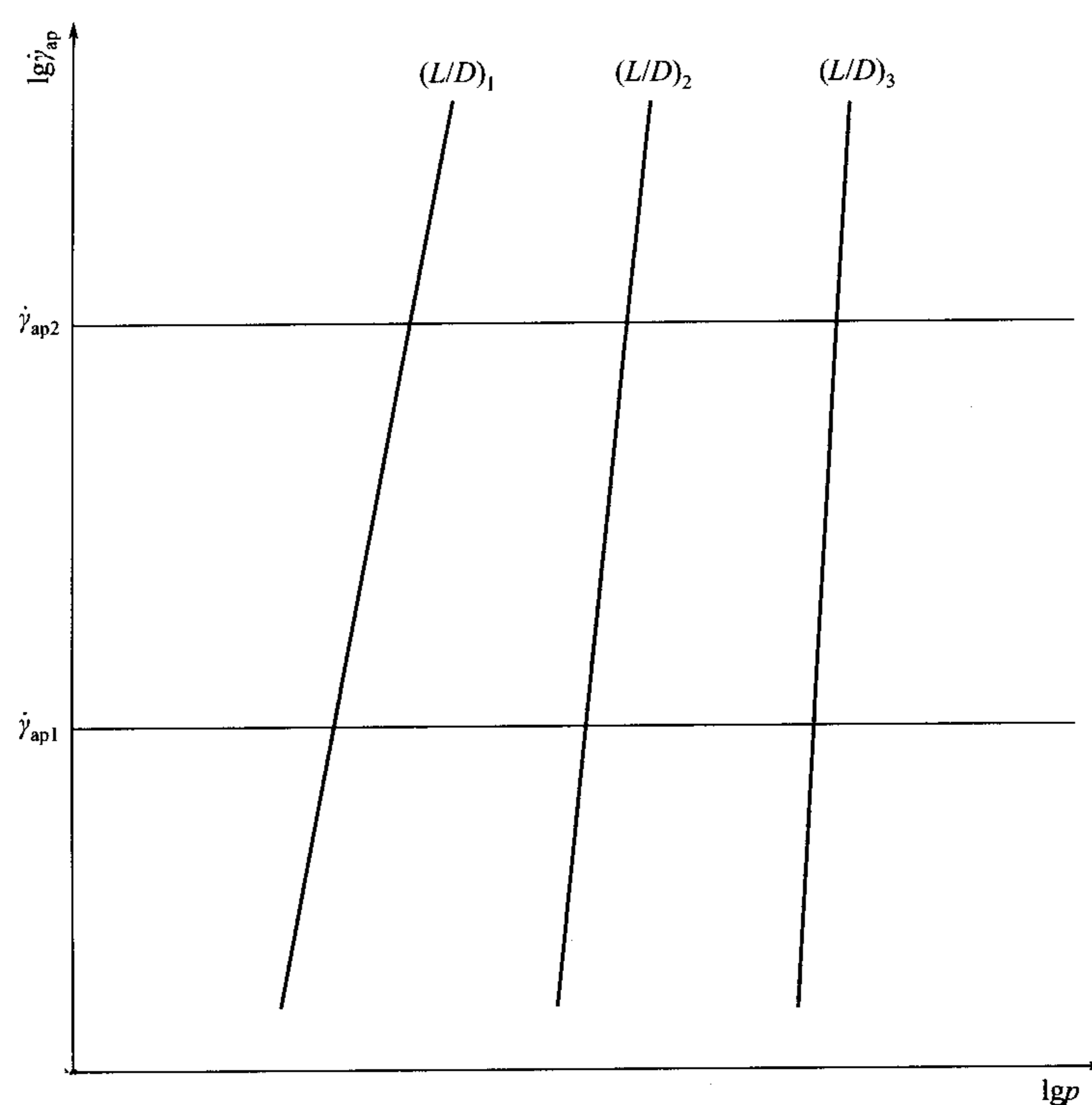


图3 Bagley 修正法的应用——不同  $L/D$  的表观剪切速率  $\dot{\gamma}_{ap}$  对试验压力  $p$  的关系图

b) 方法 A2, 至少用三个以上内径和入口角度都相同但长径比  $L/D$  不同的口模, 如  $(L/D)_1 < (L/D)_2 < (L/D)_3$ , 测定试验压力  $p$  作为毛细管壁的表观剪切速率  $\dot{\gamma}_{ap}$  的函数。

c) 使用从 a) 或 b) 得到的数据绘出不同的长径比  $L/D$  下试验压力  $p$  对表观剪切速率  $\dot{\gamma}_{ap}$  的关系图(见图 4)。这样的结果即所谓的 Bagley 线, 其斜率为真实剪切应力的 4 倍。

将 Bagley 线上的每个表观剪切速率  $\dot{\gamma}_{ap}$  外推到压力为零(见图 4), 修正后的纵坐标  $p_c$  为口模入口和出口压力损失之和, 与表观剪切速率  $\dot{\gamma}_{ap}$  有关。

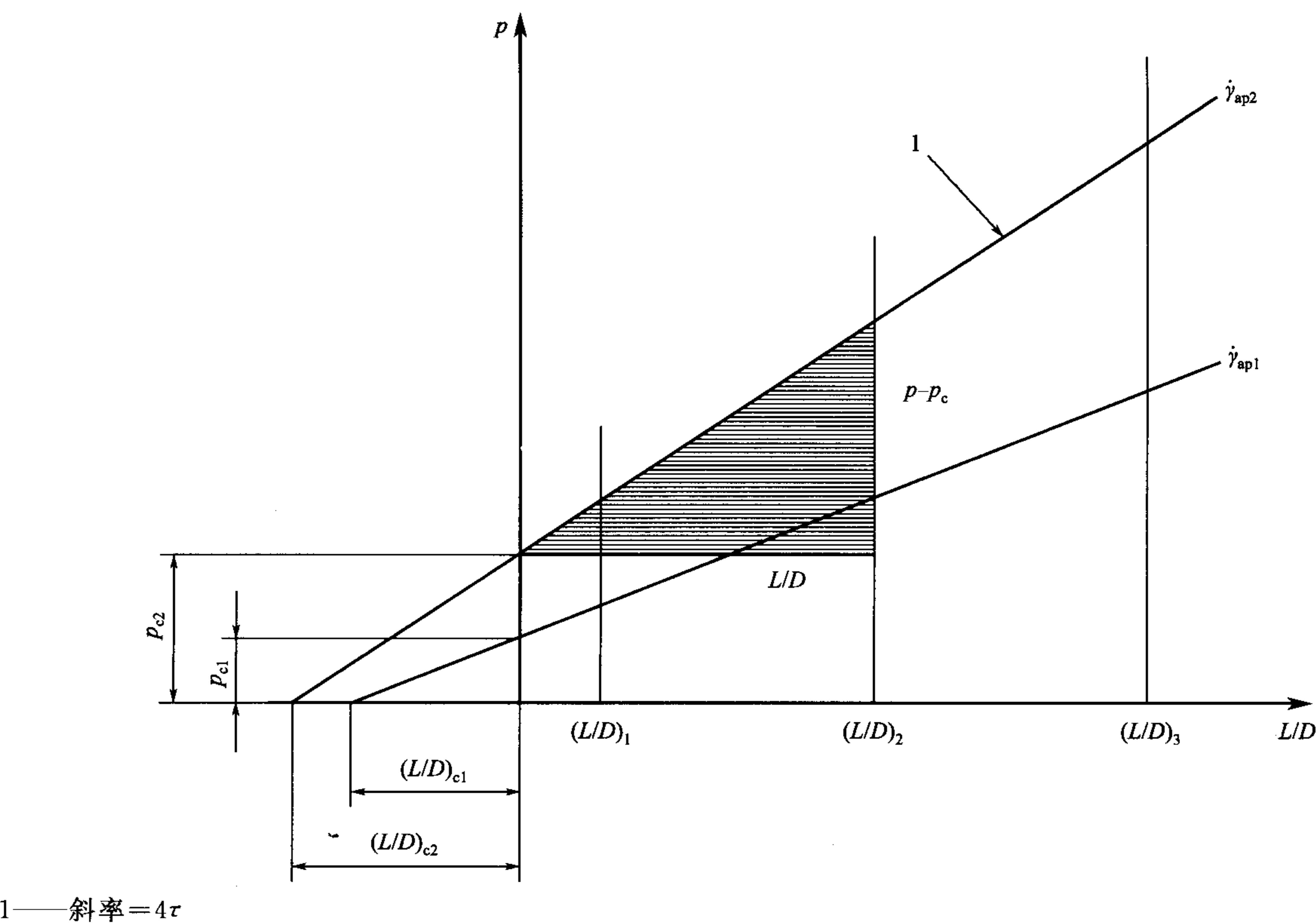


图4 毛细管口模的 Bagley 修正示意图

不同表观剪切速率  $\dot{\gamma}_{ap}$  下, 橡胶试验压力  $p$  对相同内径的  $L/D$  关系图

表观剪切速率  $\dot{\gamma}_{ap}$  下的真实剪切应力  $\tau$  用式(5)或式(6)计算:

$$\tau = (p - p_c) \frac{D}{4L} \dots\dots\dots (5)$$

- 式中:
- $p$ ——试验压力, 单位为帕斯卡(Pa);
  - $p_c$ ——修正压力, 单位为帕斯卡(Pa);
  - $D$ ——毛细管口模的内径, 单位为毫米(mm);
  - $L$ ——毛细管口模的长度, 单位为毫米(mm)。

由于口模内径  $D$  恒定, 横坐标上的  $(L/D)_c$  代表了修正的口模长度。这样, 计算表观剪切速率  $\dot{\gamma}_{ap}$  下的真实剪切应力  $\tau$  的式(5)可用式(6)替代。

$$\tau = \frac{p}{4[(L/D) + (L/D)_c]} \dots\dots\dots (6)$$

- 式中:
- $(L/D)_c$ ——口模长度的修正值(无量纲)。

9.5 真实剪切速率

9.5.1 概述

应用 Weissenberg-Rabinowitsch 修正方法, 由表观剪切速率计算毛细管口模壁上的真实剪切速率  $\dot{\gamma}$ , 用式(7)进行。

9.5.2 毛细管口模 Weissenberg-Rabinowitsch 修正

$$\dot{\gamma} = \frac{\dot{\gamma}_{ap}}{4} \times \left( 3 + \frac{d \lg \dot{\gamma}_{ap}}{d \lg \tau} \right) \dots\dots\dots (7)$$

式中：

$\frac{d \lg \dot{\gamma}_{ap}}{d \lg \tau}$  ——曲线  $\lg \dot{\gamma}_{ap} = f(\lg \tau)$  的斜率。

注：应注意，使用这种修正方法时，拟合  $\lg \dot{\gamma}_{ap}$  对  $\lg \tau$  数据求斜率的方法会对剪切速率的修正（真实）值产生很大的误差，从而影响真实剪切黏度结果。特别是在曲线的斜率很大或所选择方法不能很好地拟合数据的情况下，例如最高或最低的剪切速率点。

## 9.6 剪切黏度

剪切黏度是剪切应力与剪切速率的比值。如果计算的不是真实剪切应力和真实剪切速率的比值，应指明是哪种表观剪切黏度，这些表观剪切黏度已在 3.7~3.9 的定义中被命名并用下脚标加以区分。

## 10 精密度

参见附录 A。

## 11 试验报告

试验报告应包括以下内容：

- a. 本标准编号；
- b. 试验样品的详细信息；
- c. 流变仪的型号及料筒内径  $D_b$ ；
- d. 毛细管口模的内径  $D$ ，长度  $L$ ，入口角；
- e. 柱塞控制方式；
- f. 试验温度；
- g. 试样预热时间；
- h. 剪切速率、剪切应力和剪切黏度的“表观”值或者“真实”值；
- i. 试验结果保留二位有效数字；
- j. 如果有可能进行目测，报告挤出物表面发生的任何变化（如熔体破裂、挤出畸变）时的试验条件，这些变化可能与临界剪切应力相关，在试验报告中记作临界剪切应力的“目测”值；
- k. 试验过程中的任何异常情况；
- l. 试验人员和试验日期。

附录 A  
(资料性附录)

未硫化混炼胶剪切黏度的测定 精密度

本试验有 7 个实验室( $p=7$ )参加,试样水平为 3 个等级( $q=3$ ),每一水平室内重复性试验 2 次( $n=2$ ),试验按本标准规定进行。

室内重复试验为短时间周期,即几小时至 1 天内测定。室间试验也采用短时间周期,即 2 天内测定。

分发到各实验室的试样不需要加工,故精密度属 1 型。

试验用未硫化混炼胶种类与试验条件见表 A. 1。

表 A. 1 试验胶种与试验条件

水平	试验胶种	试验温度/℃	胶种产地
1	NR(STR 20)	100	泰国
2	BR(9000)	100	中国(燕山)
3	NR(3RSS)	100	泰国

混炼胶根据标准配方按照 GB/T 6038 规定进行混炼,混炼后将胶料置于 GB/T 2941 规定的标准试验室温度和湿度下调节 2 h~24 h。料筒内径与口模内径之比为 15 : 1,毛细管口模长径比为 16 : 1,入口角为 180°。对于每种试样,分别选取 7 个不同的剪切速率进行剪切黏度的测定。按照 GB/T 14838 计算精密度,结果见表 A. 2、表 A. 3 和表 A. 4。

表 A. 2 NR(STR 20)(密度:1. 012 g/cm<sup>3</sup>)剪切黏度的精密度数据

剪切速率/s <sup>-1</sup>	50	75	100	150	200	250	300
平均值 X/Pa·s	5. 09E+03	3. 69E+03	2. 94E+03	2. 10E+03	1. 63E+03	1. 34E+03	1. 16E+03
S <sub>R</sub> /Pa·s	97. 38	67. 13	36. 88	37. 46	32. 62	33. 08	29. 69
S <sub>r</sub> /Pa·s	64. 23	32. 15	28. 54	21. 53	16. 58	19. 78	22. 54
r/Pa·s	181. 77	90. 98	80. 77	60. 93	46. 92	55. 98	63. 79
R/Pa·s	275. 59	189. 97	104. 37	106. 03	92. 31	93. 62	84. 02
(S <sub>r</sub> /X)/%	1. 26	0. 87	0. 97	1. 03	1. 02	1. 47	1. 95
(S <sub>R</sub> /X)/%	1. 91	1. 82	1. 26	1. 79	2. 00	2. 46	2. 56

表 A. 3 BR(9000)(密度:1. 105 g/cm<sup>3</sup>)剪切黏度的精密度数据

剪切速率/s <sup>-1</sup>	50	75	100	150	200	250	300
平均值 X/Pa·s	6. 39E+03	4. 66E+03	3. 91E+03	2. 82E+03	2. 26E+03	1. 94E+03	1. 82E+03
S <sub>R</sub> /Pa·s	145. 65	75. 97	103. 06	58. 23	53. 65	119. 04	113. 93
S <sub>r</sub> /Pa·s	90. 58	60. 24	76. 98	30. 29	27. 81	85. 26	71. 46
r/Pa·s	256. 34	170. 48	217. 85	85. 72	78. 70	241. 29	202. 23
R/Pa·s	412. 18	215. 01	291. 66	164. 80	151. 83	336. 90	322. 41
(S <sub>r</sub> /X)/%	1. 42	1. 29	1. 97	1. 07	1. 23	4. 39	3. 94
(S <sub>R</sub> /X)/%	2. 28	1. 63	2. 64	2. 06	2. 37	6. 13	6. 28

表 A.4 NR(3RSS)(密度:0.910 g/cm<sup>3</sup>)剪切黏度的精密度数据

剪切速率/s <sup>-1</sup>	50	75	100	150	200	250	300
平均值 X/Pa·s	4.42E+03	3.05E+03	2.38E+03	1.71E+03	1.29E+03	1.08E+03	9.70E+02
S <sub>R</sub> /Pa·s	65.79	72.15	53.36	69.28	39.89	46.25	44.44
S <sub>r</sub> /Pa·s	31.52	51.25	40.79	38.69	25.68	24.59	28.41
r/Pa·s	89.20	145.04	115.44	109.49	72.67	69.59	80.40
R/Pa·s	186.20	204.17	151.00	196.05	112.90	130.90	125.76
(S <sub>r</sub> /X)/%	0.71	1.68	1.71	2.26	1.99	2.28	2.93
(S <sub>R</sub> /X)/%	1.49	2.36	2.24	4.05	3.09	4.28	4.58

重复性(*r*)——在重复性试验条件下(即:由同一个操作者、在同一天、用同一台设备对相同材料进行的两次测试)所得两次测试结果,如果两值之差大于*r*值,则认为两个结果不一致。其中, $r=2.8S_r$ 。

再现性(*R*)——在再现性试验条件下(即:由不同的操作者、用不同的设备、在不同的实验室对相同材料进行的两次测试)所得两次测试结果,如果两值之差大于*R*值,则认为两个结果不一致。其中, $R=2.8S_R$ 。

## 轮胎橡胶在加工流场中的流变性质

董文武 黄中瑛 蒋琦 李如铁 汪庆庆 (双钱轮胎集团上海轮胎研究所, 上海)

**摘要:** 采用Rosand RH10毛细管流变仪对橡胶材料进行了流变表征, 研究了该橡胶在各个剪切速率下的流动性, 获得剪切粘度-剪切速率以及拉伸粘度-拉伸速率曲线, 研究了橡胶样品在不同剪切速率、不同长径比口模下的模口胀大比, 并观察了挤出物熔体破裂现象, 研究了剪切速率和口模长径比与熔体破裂程度的关系, 此外还表征了该橡胶样品的应力松弛现象, 这些流变数据为材料结构表征以及后期加工工艺提供了参考数据。

**关键词:** 橡胶、剪切粘度、拉伸粘度、剪切速率、模口胀大比、熔体破裂、壁面滑移。

**引言:** 橡胶是高分子材料中重要一员, 具有优越的力学性能以及独特的高弹性、耐候性、化学稳定性, 广泛应用于制造业各个领域。在汽车领域, 汽车内外轮胎几乎全部采用橡胶制成 [1]。橡胶原料要加工成轮胎, 需要经过塑炼、混炼、压延或挤出、成型和硫化等基本工序, 除了最后的硫化工艺, 其他加工均属于塑性加工工艺。此过程中, 橡胶作为塑性材料, 其流动性、膨胀性、应力松弛特性, 对后期材料成型起着重要作用 [2]。

Rosand Rh10 毛细管流变仪可以实现较高的剪切速率测试, 从而模拟材料真实加工流场。采用毛细管流变仪测试轮胎橡胶, 可以获得橡胶在不同剪切速率下的剪切粘度、拉伸粘度等重要参数, 揭示材料在加工流场中的流动性和弹性[3]。毛细管流变仪还可以模拟材料在成型过程中的应力松弛过程, 为成型时间提供参考数据。此外, 毛细管流变仪上还可以配备模口挤出胀大等附件, 在线观测橡胶材料的挤出胀大现象并记录挤出胀大比。改变毛细管流变仪的口模长径比还可以模拟不同口模、不同模具中橡胶的膨胀过程, 为合理设计模具提供重要参数。

### 1. 实验部分

1.1 仪器与原料: 英国马尔文仪器公司的Rosand RH10双料筒毛细管流变仪; 模口膨胀激光测试单元; 梅特勒公司生产T-200天平; 无锡双象公司生产的307密炼机; 天然橡胶样品A (实验前用炭黑混炼, 并且加入各种助剂辅料密炼成的终炼胶; 实验前样品经标准温度、湿度停放24小时)

1.2 流变实验: 采用Rosand RH10双料筒毛细管流变仪, 测试轮胎橡胶的剪切粘度-剪切速率关系, 数据经过Bagley、Rabinowitsch校正, 同时采用cogswell方法[3]计算出拉伸粘度-拉伸速率关系; 控制起始剪切速率 $100\text{s}^{-1}$ , 测试材料的应力松弛过程; 在不同剪切速率下, 获得轮胎橡胶的模口膨胀比等参数, 实验中在不同长径比口模下进行。

### 2. 结果与讨论

#### 2.1 橡胶在加工流场中的剪切粘度

在剪切速率 $3\sim 1390\text{s}^{-1}$ 之间测试获得了橡胶的剪切粘度, 并由剪切粘度-剪切速

率关系计算出该样品的非牛顿指数，数据经过 Bagley、rabinowitsch 校正，结果如图 2.1、表2.1 所示：

表2.1 样品A剪切粘度，非牛顿指数——剪切速率关系数据

Shear rate s <sup>-1</sup>	Shear viscosity Pa*s	Non-newtonian Index
6.590225	25790.37	0.193623
13.20927	14547.42	0.2125
26.73548	8162.765	0.231642
54.53579	4723.756	0.250995
111.0838	2779.487	0.27031
231.1781	1737.261	0.290207
478.2642	1092.742	0.309943
996.6091	628.0881	0.329875
2078.752	377.5855	0.349834

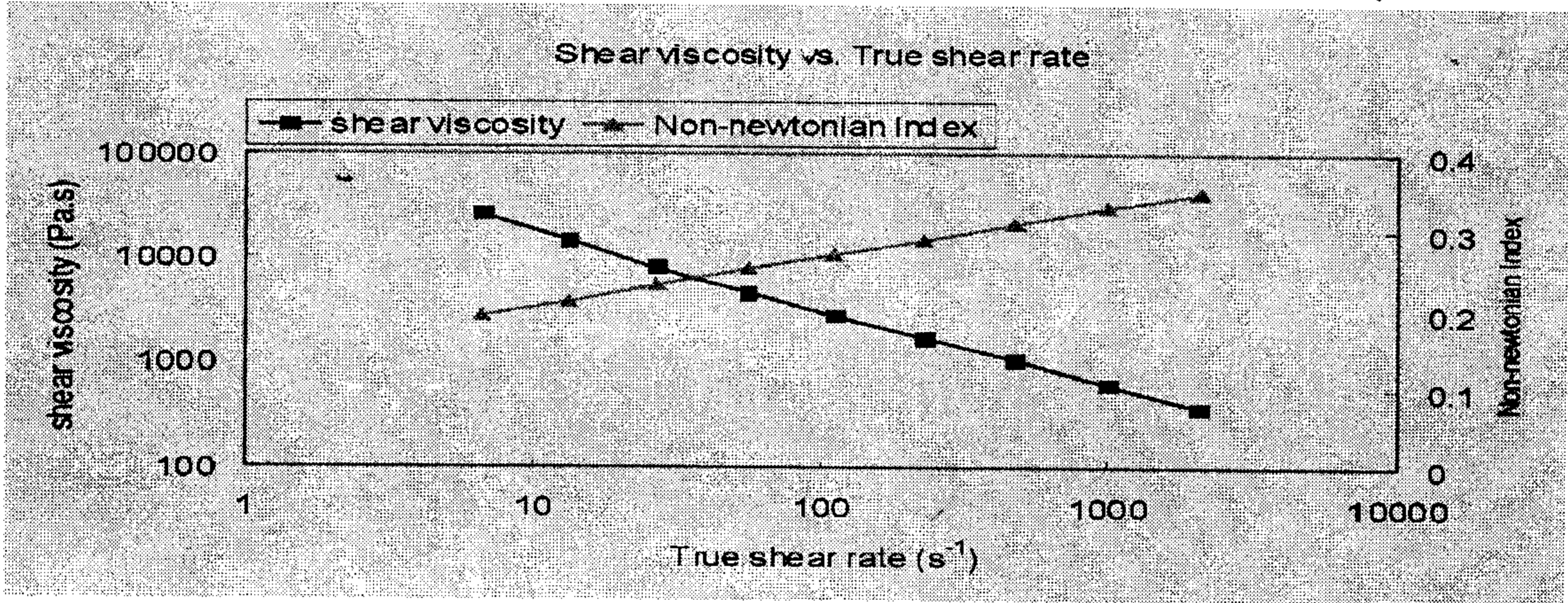


图2.1 样品A的剪切粘度、非牛顿指数-剪切速率曲线

由上图可知：该橡胶样品表现出明显的剪切变稀现象，这说明，在不同的加工流场下该橡胶的流动性不同，例如在模压等剪切速率较低的加工环节，该橡胶的粘度很大，而在挤出等剪切速率较高的环节中，橡胶的粘度急剧降低[4]。

此外，从上图的非牛顿指数可知，随着剪切速率升高，非牛顿指数也上升。非牛顿指数越小表明剪切变稀程度越大，增大剪切速率固然可以降低橡胶粘度，但是引起的剪切变稀程度却不断下降。

考虑到橡胶的明显的剪切变稀现象，这也是橡胶的非牛顿性的一种体现，在计算橡胶的真实剪切粘度时，需要将橡胶的非牛顿性纳入考虑范围并进行 Rabinowitsch校正[5]，重新计算剪切速率和剪切粘度。校正后，样品A的剪切粘度-剪切速率关系可以采用Power-law模型进行描述，Power Law模型如下式1：

$$\eta = K \cdot \dot{\gamma}^n$$

式 (1)

$\eta$  —— 剪切粘度，单位 Pas  
 $K$  —— 粘度常数，单位 Pas；  
 $n$  —— 幂律指数，无量纲  
对于样品 A， $K$  约为 92220 Pas，而  $n$  约为-0.7254。

2.2 橡胶在加工流场中的拉伸粘度

双料筒毛细管流变仪配备零口模后，可以采用Coswell方法计算材料的拉伸粘度、拉伸速率关系。样品A的拉伸粘度-拉伸速率如下图2.2、表2.2所示：

表2.2 各样品剪切粘度，非牛顿指数-剪切速率关系数据

Extensional rate	Extensional viscosity
s <sup>-1</sup>	kPa*s
0.363069	4248.634
0.650151	3002.514
1.192576	2051.214
2.273592	1358.926
4.180185	981.3974
7.979566	729.0714
13.81454	654.8629
21.54739	671.817
36.62957	608.033

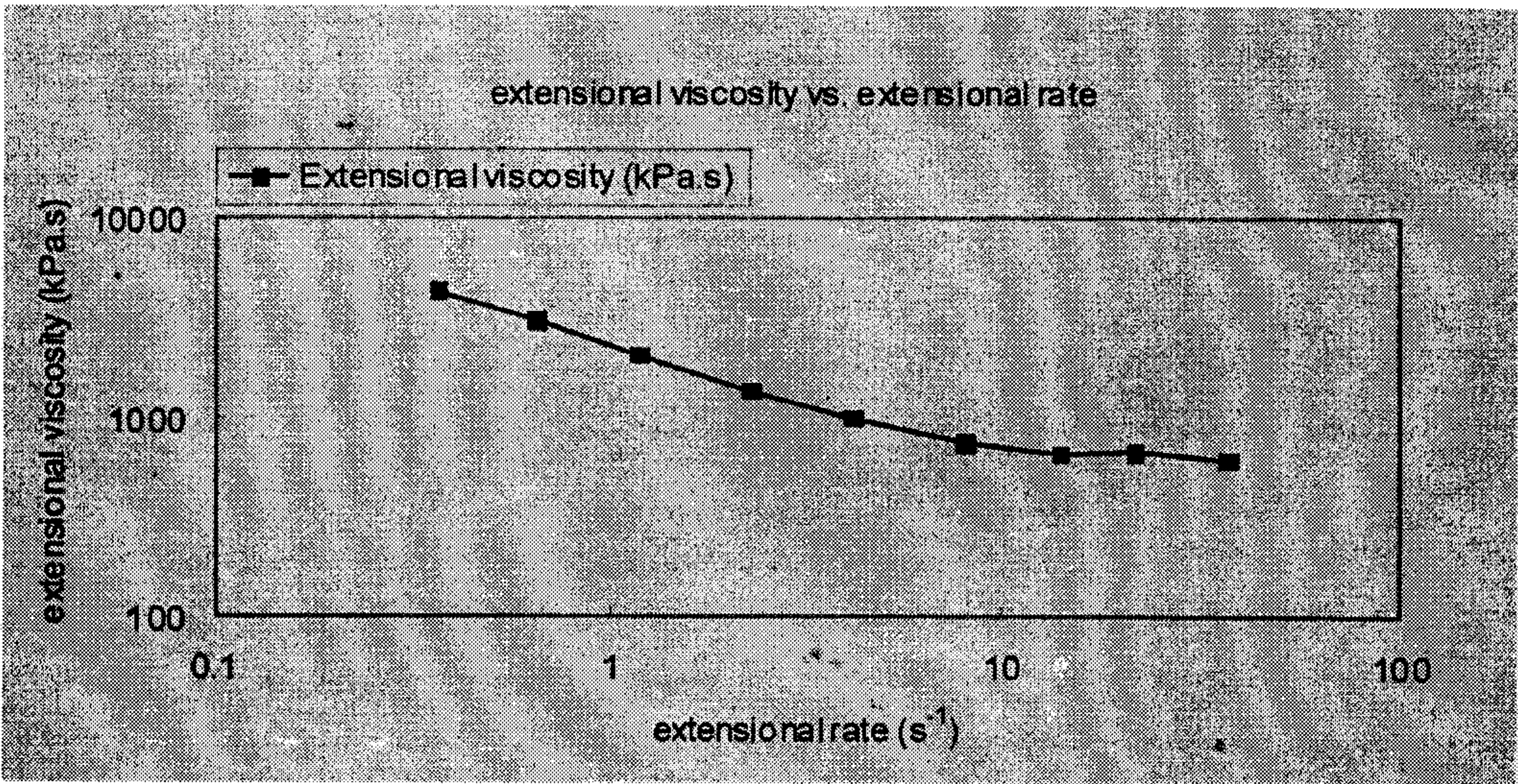


图2 样品A的拉伸粘度-拉伸速率曲线

拉伸粘度反应样品的抵抗弹性形变能力大小，也是橡胶重要流变性质之一。由图可知，样品A的拉伸粘度随着拉伸速率升高而不断降低，但拉伸速率超过10s-1后，拉伸粘度下降程度减弱，可能是因为较大的拉伸速率下，橡胶的分子处于绷紧状态，表现出近似纯弹性体性质。

2.3 橡胶模口膨胀比

表2.3 样品A剪切粘度，非牛顿指数-剪切速率关系数据

L/D = 0.17		L/D = 10		L/D = 16	
Shear rate	Die swell ratio	Shear rate	Die swell ratio	Shear rate	Die swell ratio
s <sup>-1</sup>		s <sup>-1</sup>		s <sup>-1</sup>	
3	1.43	3	1.205	3	1.21

6.46	1.47	6.46	1.24	6.46	1.22
13.92	1.51	13.92	1.275	13.92	1.24
30	1.53	29.85	1.27	30	1.23
64.08	1.61	64.98	1.26	64.07	1.24
139.38	1.75	139.55	1.27	139.36	1.23

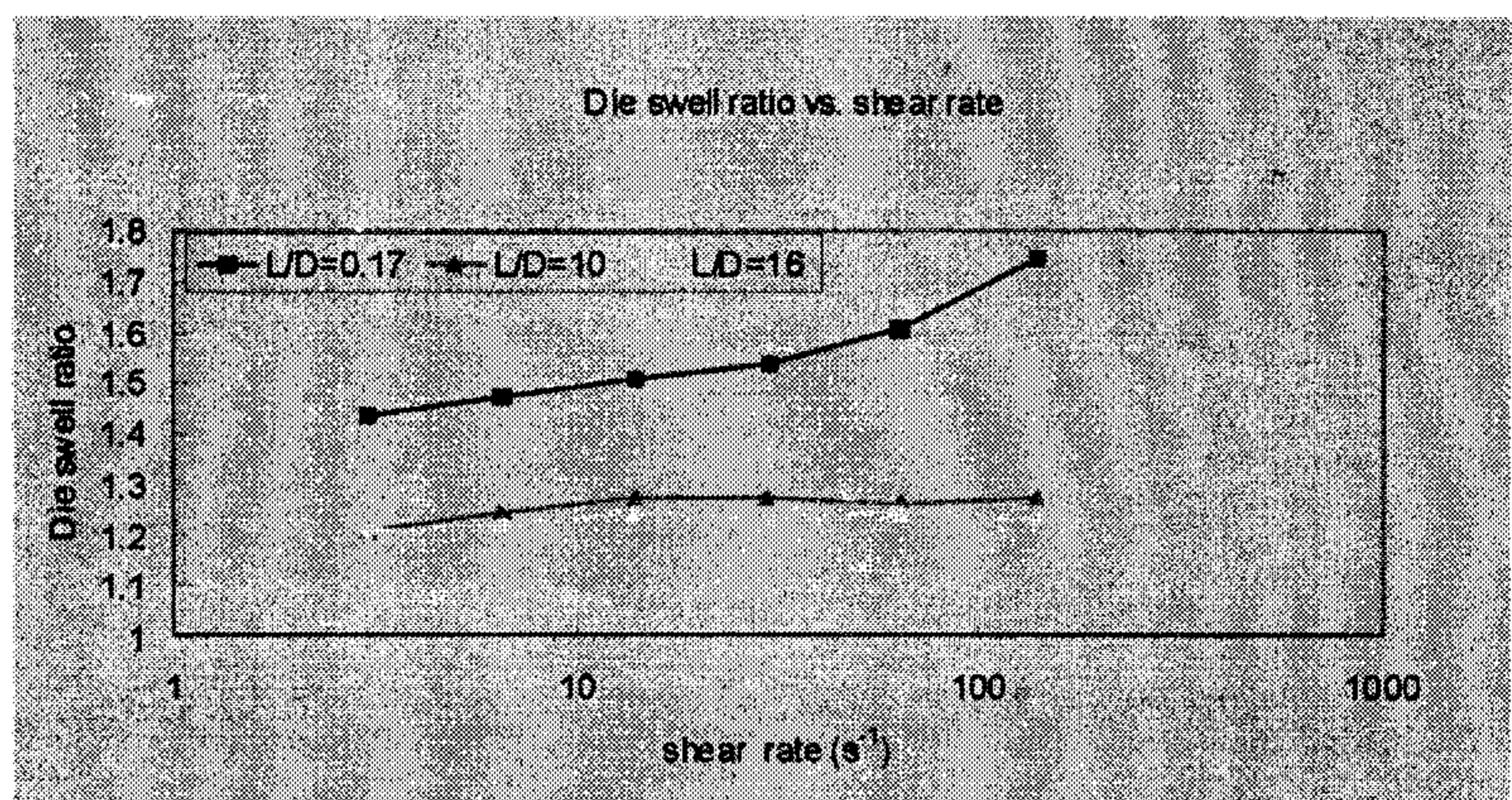


图2.3 样品A的模口胀大比-剪切速率曲线

采用不同长径比的口模在剪切速率 $3\text{--}139\text{s}^{-1}$  之间测试样品A的模口膨胀比，结果如图2.3、表2.3所示。很明显，同一剪切速率下，样品A的口模膨胀比随着长径比增大而增大。

在不同剪切速率下，在样品A中，当剪切速率比较小时，如小于 $13.9\text{s}^{-1}$  时，各种长径比的口模中样品A的模口膨胀比随剪切速率增大而增大。但是当剪切速率增大到超过 $13.9\text{s}^{-1}$  以后，长径比在为10和16的口模，其模口膨胀比随剪切速率增大却没有明显变化。此时观察挤出物的外观，发现橡胶挤出物表面由低剪切下的粗糙变得光滑，说明高剪切使得橡胶在挤出过程中发生滑移，滑移使得样品A所受的实际剪切速率大幅下降，所以模口膨胀比没有明显变化。但是对于长径比很小的口模，即便剪切速率超过 $13.9\text{s}^{-1}$  ，其模口膨胀比依然随着剪切速率增大而增大，在高剪切速率下观察挤出物，挤出物表面没有明显变化，没有明显滑移现象，所以高剪切下挤出物的模口膨胀比变大。

由以上数据可知，对于样品A，其模口膨胀比受到剪切速率、口模的长径比、熔体破裂等因素影响。在设计模具时，要将这些因素作为重要考虑因素。

## 2.4 橡胶的应力松弛过程

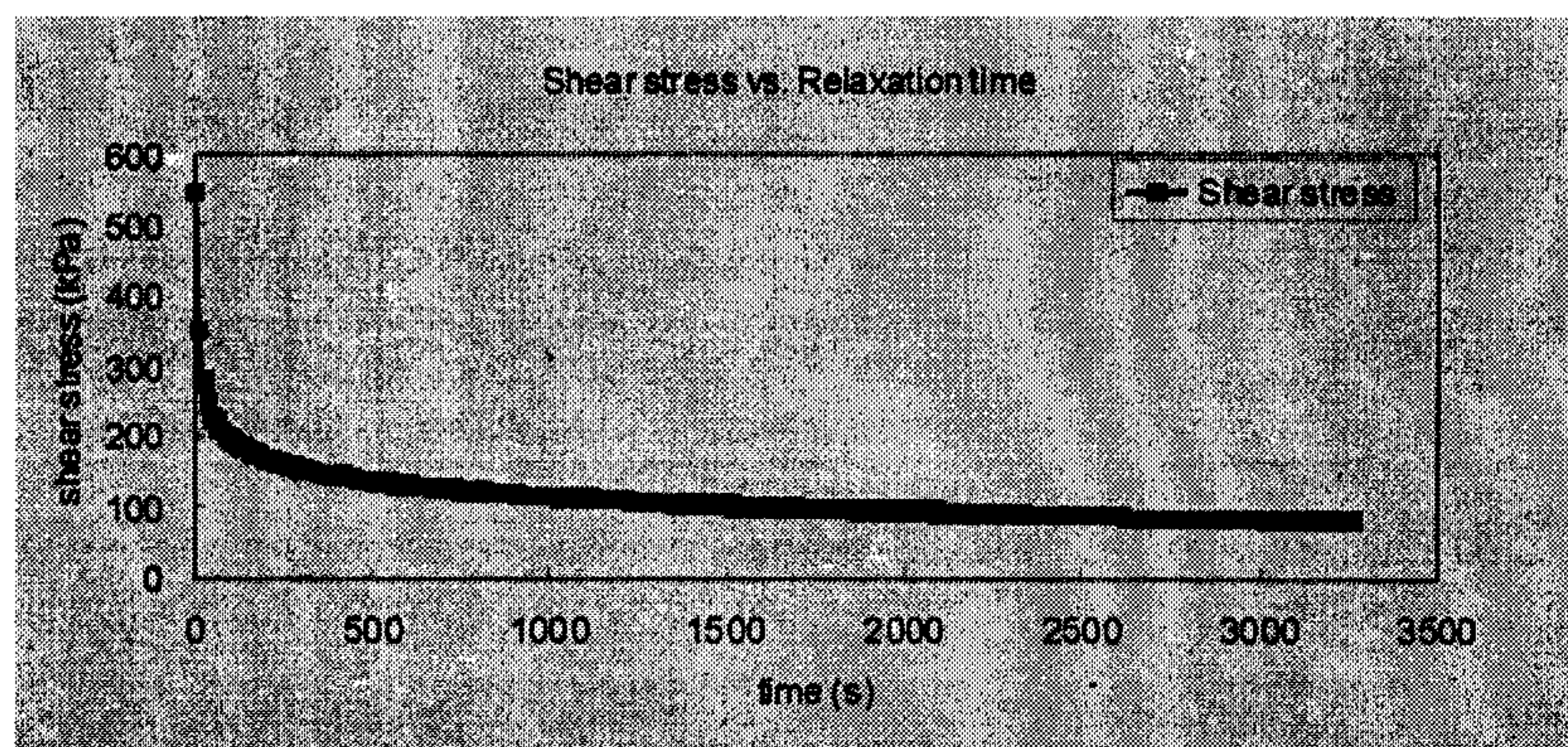


图2.4 样品A的应力松弛曲线

在初始剪切应力为545.88kPa条件下，测试样品A的应力松弛过程，结果如图4所示。由上图可知，样品A的应力衰减呈指数衰减，在刚开始的40s内，应力即可以衰减到原始应力的50%，但是由于橡胶本身的高弹性，其后期内部应力衰减过程很慢，而在实际实验中不可能衰减到零。

可以采用幂律模型来描述样品A的内部应力衰减过程，如下式2：

$$\sigma = K \cdot t^{-\tau_0}$$

式 2

- $\sigma$

—— 剪切应力，单位 Pa；
- $K$

—— 应力常数
- $t$





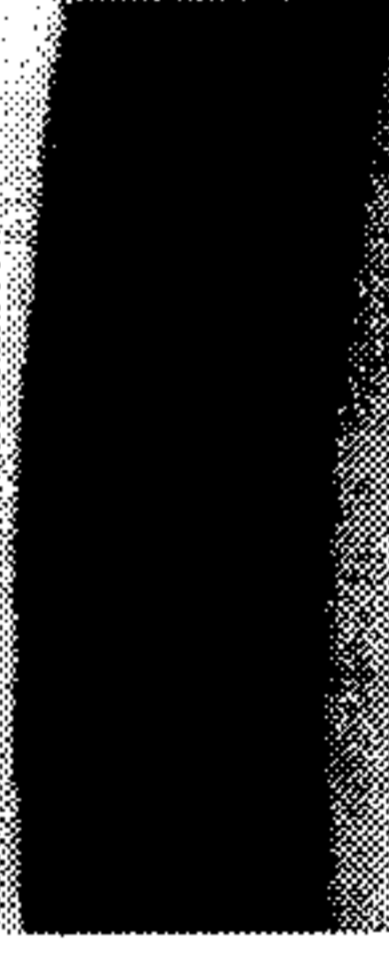


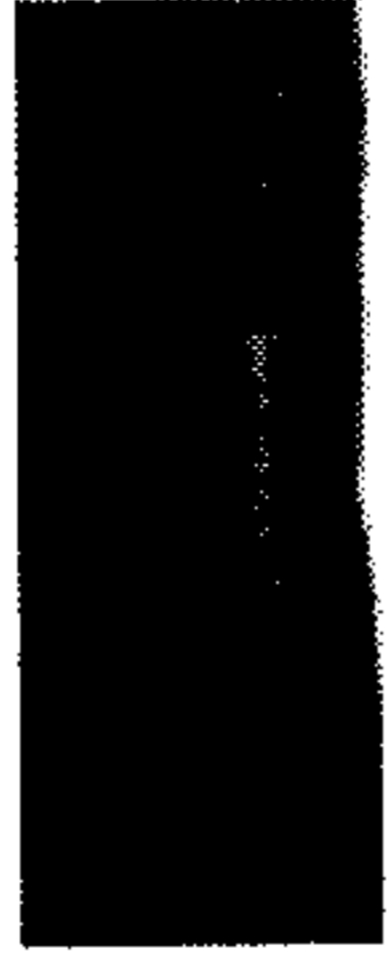










—— 松弛时间，单位 s
- $\tau_0$

—— 时间常数

对于样品A，其K值约为574.62，t0约为0.2371,拟合相关系数达到0.98。

2.5 橡胶的熔体破裂及壁面滑移

表2.5 不同长径比口模中，不同剪切速率下，样品A挤出物外观

Die swell ratio	Shear rate (s <sup>-1</sup> )					
	3	6.46	13.92	30	64.08	139.38
L/D = 0.17						
L/D = 10						
L/D = 16						

采用不同长径比的口模在剪切速率3~139.38s-1下测试样品A并得到挤出物的外观照片，如表5所示。由表5可知，在长径比较小的口模中，如长径比0.17，剪切速率从3。 增至139.38s-1挤出物的表面始终比较光滑，这是因为长径比较小使得样品

在口模中的停留时间非常短, 没有足够的时间来破裂。

在长径比较大的口模, 如长径比10、16的口模, 剪切速率从3增至30s<sup>-1</sup>时挤出物的表面由微弱粗糙过渡到比较粗糙, 但剪切速率从30s<sup>-1</sup>增至139.38s<sup>-1</sup>时, 挤出表面粗糙度开始下降。这说明, 剪切速率从3增至30s<sup>-1</sup>时, 样品A的熔体破裂现象随着剪切速率增大而显著, 但是当剪切速率增大到一定程度时, 样品A却又发生壁面滑移, 滑移的结果使得样品实际剪切速率下降, 滑移层使得样品表面更加光滑。

### 3. 结论

采用双料筒毛细管流变仪测试了含有天然橡胶的轮胎胎面的终炼胶, 对该橡胶在流场中的剪切粘度、拉伸粘度、模口膨胀比、应力松弛以及挤出物外观进行了研究, 结果表明:

- 1) 该样品A属于典型假塑性流体, 存在明显剪切变稀现象, 可以采用幂律模型描述该样品的流动行为。
- 2) 样品A的拉伸粘度可以反映其在加工流场中的弹性, 样品A的拉伸粘度-拉伸速率曲线表明, A的拉伸粘度随着拉伸速率升高而下降, 但当拉伸速率达到某一数值时, 其拉伸粘度不再有明显下降;
- 3) 对于长径比较小的口模, 其模口膨胀比随剪切速率增大而增大, 而对于长径比较大的口模, 达到一定剪切速率后, 其模口膨胀比受剪切速率影响较小;
- 4) 由于橡胶分子量很大, 有着显著的高弹性, 在应力松弛时, 应力松弛速度较慢, 长时间后依然有着较大的残留应力;
- 5) 对于长径比较小的口模, 在 3-139.38s<sup>-1</sup>下, 样品A表面没有明显破裂现象, 而对于长径比较大口模, 在 3-139.38s<sup>-1</sup>下样品A表面先变粗糙, 然后由于壁面滑移, 又变得平滑。

### 参考文献:

- [1]陈士朝, 王仰东. 橡胶技术与制造概论[B]. 北京, 中国石化出版社; 2002, P 2 -20;
- [2]周持兴, 俞炜. 聚合物加工理论[B]. 上海, 科学出版社, 2004, P1 6;
- [3]C. W. Macosko. Rheology Principles, Measurements and Applications[B]. Wiley-VCH, New York, 1994, P238 255;
- [4]赵建才. 橡胶的流变特性实验研究[J]. 弹性体, 2006, 16(4): 11-13;
- [5]周持兴. 聚合物流变实验与应用[B]. 上海, 上海交通大学出版社, 2003. P29 35;

## Tire rubber in the processing flow of the rheological properties

**Abstract:** By Rosand RH10 capillary rheometer for the rheological characterization of rubber, of rubber in each of the shear rate of mobility, access to shear viscosity - shear rate and extensional viscosity - stretching rate curve of the rubber samples at different shear rates, different aspect ratios under the model I die swell ratio, and observed extrudate melt fracture phenomenon of shear rate and melt fracture and die aspect ratio degree of relationship, in addition to the rubber samples were characterized by stress relaxation, the characterization of rheological data for the materials and provide reference data for later processing

**Keywords:** Rubber, shear viscosity, extensional viscosity, shear rate, die swell ratio mouth, melt fracture, wall slip