



中华人民共和国国家标准

GB/T 25278—2010

塑料 用毛细管和狭缝口模流变仪测定 塑料的流动性

Plastics—Determination of the fluidity of plastics using capillary and
slit-die rheometers

(ISO 11443:2005, MOD)

2010-09-26 发布

2011-08-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

目次

前言 I

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 基本原理 4

5 仪器 4

6 取样 9

7 步骤 9

8 结果表示 11

9 精密度 17

10 试验报告 18

附录 A (资料性附录) 修正 H/B 对表观剪切速率影响的方法 20

附录 B (资料性附录) 测量误差 21

附录 C (资料性附录) 毛细管挤出流变试验剪切黏度的测量不确定度 22

附录 D (资料性附录) ISO 11443:2005 的精密度 26

参考文献 27

前 言

本标准修改采用 ISO 11443:2005《塑料 用毛细管和狭缝口模流变仪测定塑料的流动性》(英文版)。

本标准与 ISO 11443:2005 的主要技术性差异为:

——第 2 章增加了规范性引用文件:GB/T 6379.2—2004;

——第 9 章改为我国精密度数据,将 ISO 11443:2005 的精密度作为本标准的资料性附录 D。

为便于使用,本部分做了下列编辑性修改:

——删除了 ISO 11443:2005 的前言;

——增加了国家标准的前言;

——对 ISO 11443:2005 中引用的国际标准,用已被采用为我国的标准代替对应的国际标准,未被采用为我国标准的直接引用国际标准。

本标准的附录 A、附录 B、附录 C 和附录 D 为资料性附录。

本标准由中国石油化工集团公司提出。

本标准由全国塑料标准化技术委员会石化塑料树脂产品分会(SAC/TC 15/SC 1)归口。

本标准负责起草单位:中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司树脂应用研究所。

本标准参加起草单位:天津大学。

本标准主要起草人:郑慧琴、杨黎黎、李景庆、曾伟丽、王晓丽、李景清、王灵肖。

塑料 用毛细管和狭缝口模流变仪测定 塑料的流动性

1 范围

本标准规定了在塑料加工工艺的剪切速率和温度条件下,测定剪切应力作用下熔体流动性的方法。由于塑料熔体的流动性不仅依赖于温度,而且依赖于其他参数,尤其是剪切应力和剪切速率,因此建立该方法十分必要。

本标准适用于测定的熔体黏度范围为 $10 \text{ Pa} \cdot \text{s} \sim 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$,这依赖于压力和(或)力传感器的测量范围以及流变仪的机械及物理特性,挤出式流变仪产生的剪切速率范围为 $1 \text{ s}^{-1} \sim 10^6 \text{ s}^{-1}$ 。

口模入口的拉伸效应引起口模出口的挤出胀大,本标准也包括了评定挤出胀大的方法。

本标准所涉及的流变测试技术不只限于表征壁粘附的热塑性塑料,如有“壁滑移”效应的热塑性塑料^{[1],[2]},也能适用于热固性塑料的表征。本标准不适用于非壁粘附材料的剪切速率和剪切黏度测定,但能够用于表征此类流体在具有一定几何形状流道中的流变行为。

注:试验过程中不能发生固化反应。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 3505—2009 产品几何技术规范(GPS) 表面结构 轮廓法 术语、定义及结构参数 (ISO 4287:1997,IDT)

GB/T 3682—2000 热塑性塑料熔体质量流动速率和熔体体积流动速率的测定 (idt ISO 1133:1997)

GB/T 4340.1—2009 金属 维氏硬度试验 第1部分:试验方法 (ISO 6507-1:2005,MOD)

GB/T 6379.2—2004 测量方法与结果的准确度(正确度和精密度) 第2部分:测定标准测量方法重复性与再现性的基本方法 (ISO 5725-2:1994,IDT)

ISO 11403-2:2004 塑料 可比多点数据的获得和表示 第2部分:热性能和加工性能

3 术语和定义

下列术语及定义适用于本标准。

3.1

牛顿流体 Newtonian fluid

黏度不依赖于剪切速率和时间的流体。

3.2

非牛顿流体 non-Newtonian fluid

黏度随剪切速率和(或)时间变化而变化的流体。

注:本标准中定义的非牛顿流体仅指黏度随剪切速率变化的流体。

3.3

表观剪切应力 **apparent shear stress**

τ_{ap}

熔体在口模壁上受到的非真实剪切应力。

注：由口模截面积与壁表面积之比乘以试验压力计算得到。 τ_{ap} 用帕斯卡(Pa)表示。

3.4

表观剪切速率 **apparent shear rate**

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

假定熔体为牛顿流体,由体积流动速率得到的对应于口模壁上的非真实剪切速率。

注： $\dot{\gamma}_{ap}$ 用每秒(s^{-1})表示。

3.5

真实剪切应力 **true shear stress**

τ

熔体在管壁上受到的实际剪切应力。

注1：该值用经过入口和出口压力损失修正后的试验压力 p 估算；或者由流道中熔体的压力梯度确定。

注2：不带下角标的符号表示真实值。 τ 用帕斯卡(Pa)表示。

3.6

真实剪切速率 **true shear rate**

$\dot{\gamma}$

考虑熔体流动行为对牛顿流体的偏离程度,将表观剪切速率 $\dot{\gamma}_{ap}$ 进行修正(见 8.2.2 的注)得到的剪切速率。

注：不带下角标的符号表示真实值。 $\dot{\gamma}$ 用每秒(s^{-1})表示。

3.7

黏度 **viscosity**

η

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

注： η 用帕斯卡秒($Pa \cdot s$)表示。

3.8

表观黏度 **apparent viscosity**

η_{ap}

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

注： η_{ap} 用帕斯卡秒($Pa \cdot s$)表示。

3.9

Bagley 修正的表观黏度 **Bagley corrected apparent viscosity**

η_{apB}

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

注： η_{apB} 用帕斯卡秒($Pa \cdot s$)表示。

3.10

Rabinowitsch 修正的表观黏度 **Rabinowitsch corrected apparent viscosity**

η_{apR}

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

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。 η_{spR} 用帕斯卡秒(Pa·s)表示。

3.11

体积流动速率 volume flow rate

Q

单位时间内流经口模的熔体体积。

注： Q 用立方毫米每秒(mm³/s)表示。

3.12

室温下的胀大比 swell ratio at room temperature

S_a

在室温下测量的挤出物直径与毛细管口模直径之比。

3.13

试验温度下的胀大比 swell ratio at test temperature

S_T

在试验温度下测量的挤出物直径与毛细管口模直径之比。

3.14

室温下的胀大率 percent swell at room temperature

s_a

在室温下测量的挤出物直径与毛细管口模直径之差与毛细管口模直径的百分比。

3.15

试验温度下的胀大率 percent swell at test temperature

s_T

在试验温度下测量的挤出物直径与毛细管口模直径之差与毛细管口模直径的百分比。

注：可根据挤出物胀大厚度和相应的狭缝口模厚度，推导出等同的狭缝口模挤出物胀大术语。

3.16

预热时间 preheating time

完成料筒加料到开始测量之间的时间间隔。

3.17

停留时间 dwell time

完成料筒加料到结束测量之间的时间间隔。

注：某些特定情况下，用一筒料进行多次测量时，有可能需要在每次测量结束后记录停留时间。

3.18

挤出时间 extrusion time

在某一给定剪切速率下进行测量的相应时间。

3.19

临界剪切应力 critical shear stress

τ_c

出现下列任一情况时口模壁上的剪切应力值：

——在剪切应力与流动速率或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： τ_c 用帕斯卡(Pa)表示。

3.20

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： $\dot{\gamma}_c$ 用每秒(s⁻¹)表示。

4 基本原理

塑料熔体被挤压通过已知尺寸的毛细管口模或狭缝口模,能够使用以下两种主要方法:

——方法 1:规定试验压力 p ,测定体积流动速率 Q ;

——方法 2:规定体积流动速率 Q ,测定试验压力 p 。

这些方法均能用于毛细管口模(方法 A)和狭缝口模(方法 B)。试验方法的完整命名见表 1。

表 1 试验方法的命名

口模截面	预定参数	
	压力 p	体积流动速率 Q
圆形(毛细管口模)	A1	A2
矩形(狭缝口模)	B1	B2

使用预定参数范围值进行测定(设定方法 1 的试验压力或者设定方法 2 的体积流动速率)。

若使用狭缝口模,沿口模长度方向安装压力传感器,并且传感器的排序方向与口模入口方向相逆,能够测得入口和出口的压力降;若使用半径相同但长度不同的毛细管口模,能测得入口和出口压力降之和。

沿口模长度方向装有压力传感器的狭缝口模特别适用于在线计算机评价的自动测量。

试验采用的毛细管口模尺寸、流动速率和温度的推荐值见以下相关条款或 ISO 11403-2:2004。

注:使用狭缝口模时,其厚度 H 与宽度 B 之比 H/B 要小,否则需要修正(见附录 A),修正值受修正公式假设条件的影响,与弹性效应无关。

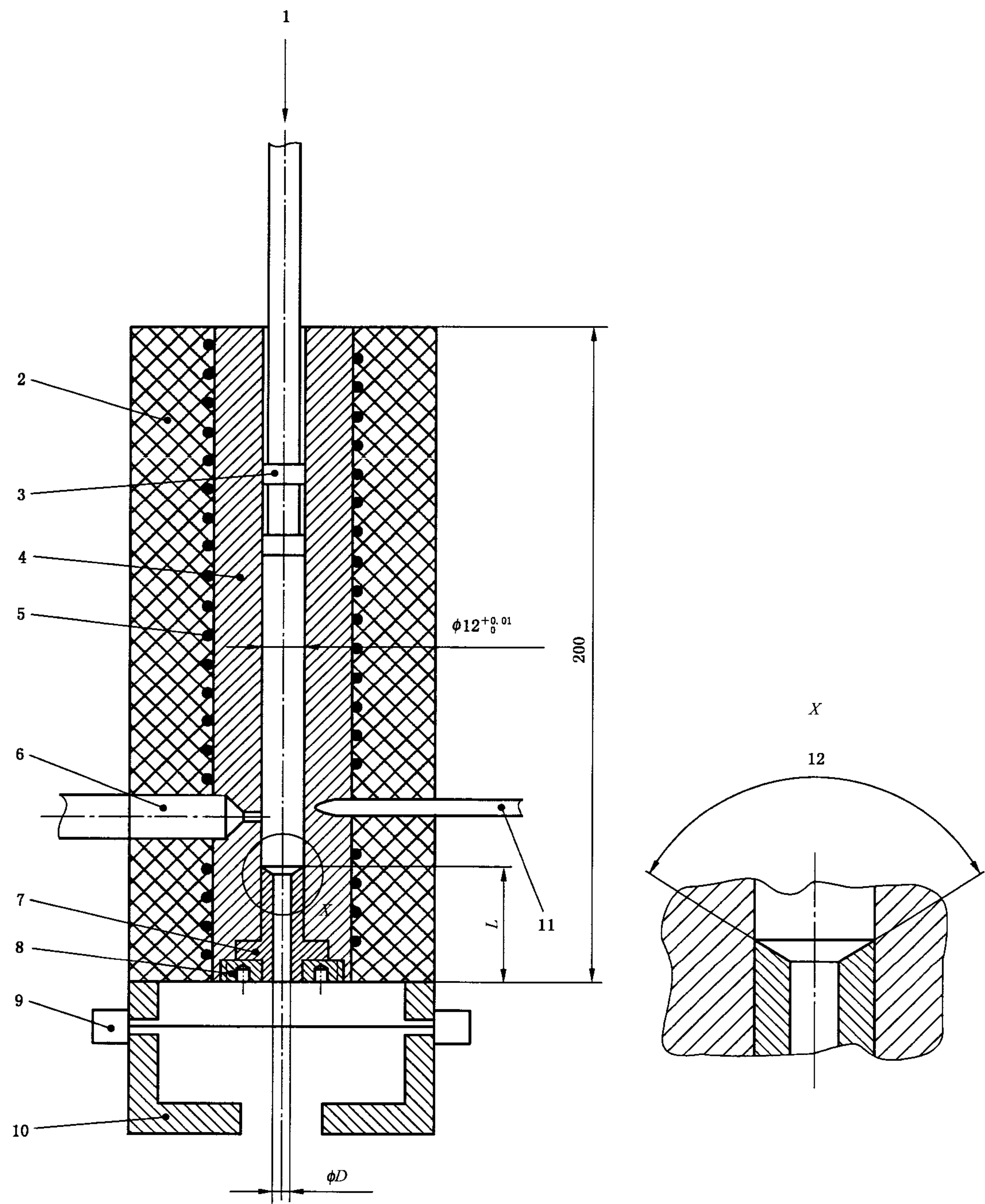
5 仪器

5.1 试验仪器

5.1.1 概述

试验仪器应由加热料筒组成,其内膛底部用可互换的毛细管口模和狭缝口模封住。试验压力应通过柱塞、螺杆或使用气压施加到料筒内的熔体上。图 1 和图 2 为典型示例,允许有其他尺寸。

单位为毫米



- | | | |
|------------|------------|-----------|
| 1——施加力或恒速； | 5——加热圈； | 9——光学传感器； |
| 2——绝热层； | 6——压力传感器； | 10——控温室； |
| 3——柱塞； | 7——毛细管口模； | 11——温度计； |
| 4——料筒； | 8——口模锁紧螺母； | 12——入口角。 |

图 1 毛细管口模挤出流变仪的典型示例

单位为毫米

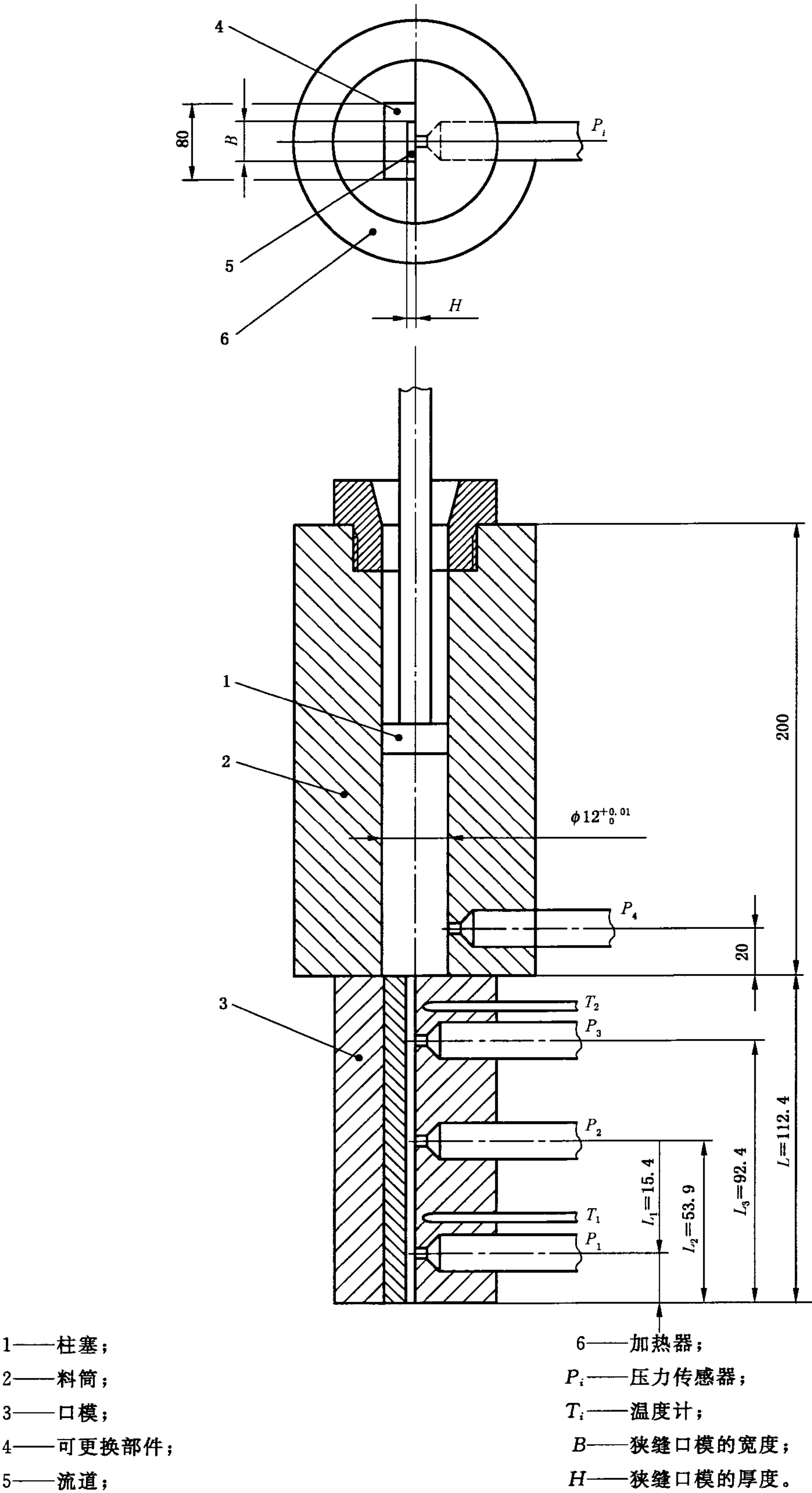


图 2 狭缝口模挤出流变仪的典型示例

5.1.2 流变仪的料筒

料筒应由能够在加热系统的最高温度下抗磨损和抗腐蚀的材料制成。

料筒内靠近口模入口处可有一侧孔,以插入熔体压力传感器。

料筒整个长度上平均内膛直径的允许偏差应少于 ± 0.007 mm。

料筒应使用维氏硬度至少为 800 HV 30 的材料进行加工(见 GB/T 4340.1—2009 和注 1),并且表面粗糙度 R_a 小于 $0.25\ \mu\text{m}$ (算术平均偏差,见 GB/T 3505—2009)。

注 1: 氮化钢材料适于高达 $400\ ^\circ\text{C}$ 的温度。硬度值虽然低于规定值,但足以抗腐蚀和磨损的材料,同样可用于制作料筒和口模组件。

注 2: 料筒内膛直径的增大,增加了单个料筒试验能够测量的次数以及增大了仪器的剪切速率范围。但较大内膛直径的料筒需用的样品量大,且样品达到温度平衡所需的时间长。商业化流变仪的料筒内膛直径范围为 $6.35\ \text{mm}\sim 25\ \text{mm}$ 。

5.1.3 毛细管口模(方法 A)

5.1.3.1 毛细管口模壁的整个长度上直径(D)的机加工精度应为 ± 0.007 mm,长度(L)的机加工精度应为 ± 0.025 mm(见图 1)。

毛细管口模应使用维氏硬度至少为 800 HV 30 的材料进行加工(见 GB/T 4340.1—2009 和 5.1.2 中的注 1),并且表面粗糙度 R_a 小于 $0.25\ \mu\text{m}$ (算术平均偏差,见 GB/T 3505—2009)。

毛细管孔不应有明显的机械加工痕迹和偏心。

注 1: 通常使用的毛细管口模直径范围为 $0.5\ \text{mm}\sim 2\ \text{mm}$,使用不同的口模长度来获得所要求的长径比 L/D 。测定填充材料可能需要较大直径的口模。

注 2: 最常用的口模材料为硬化钢、碳化钨、钨铬钴合金和硬化不锈钢。

注 3: 能够测得的毛细管尺寸的精度取决于毛细管的半径和长度。对直径小于 $1.25\ \text{mm}$ 的毛细管,难以得到规定的精度($\pm 0.007\ \text{mm}$)。由于流动数据对毛细管尺寸极其敏感,对已知的或测量的毛细管尺寸及其精度,有必要在试验报告中加以说明,这同样也适用于狭缝口模的尺寸(厚度、宽度和长度)(见 5.1.4)。

5.1.3.2 用单个毛细管口模测定表观剪切速率 $\dot{\gamma}_{\text{ap}}$ 和表观剪切应力 τ_{ap} ,其长径比 L/D 至少应为 16,入口角为 180° ,除非相关标准另有规定。使用入口角($\pm 1^\circ$)、长度($\pm 0.025\ \text{mm}$)和直径($\pm 0.007\ \text{mm}$)均相同的毛细管获得的数据才有可比性。入口角的定义见图 1。

推荐使用长度 $16\ \text{mm}$ 或 $20\ \text{mm}$ 、直径 $1\ \text{mm}$ 、入口角 180° 的口模(见注 1)。当推荐值不适合时,例如对高填充材料,允许选择直径为 $0.5\ \text{mm}$ 、 $2\ \text{mm}$ 或 $4\ \text{mm}$ 的口模。对直径不是 $1\ \text{mm}$ 的口模,如有可能,推荐长径比(L/D)应与 $1\ \text{mm}$ 口模的长径比相同。

注 1: 最常用的口模长度是 $16\ \text{mm}$ 和 $20\ \text{mm}$,其选择常依赖并受限于仪器的设计。

注 2: 对某一给定表观剪切速率,使用较小直径的毛细管口模会减少熔体剪切热的影响。

5.1.3.3 测定真实剪切速率 $\dot{\gamma}$ 和真实剪切应力 τ 时,要求用相同直径($\pm 0.007\ \text{mm}$)、相同入口角($\pm 1^\circ$)的毛细管口模,从推荐系列 L/D 为 0.25 、 1 、 5 、 10 、 16 、 20 、 30 和 40 中至少选两个不同长径比的口模(见 8.4.2),并满足下列条件。

当用附加口模(见 8.4)对每一类别样品预先确定了试验条件,并且在这样的条件下获得的 Bagley 作图结果基本为线性(不是显著的非线性)时,允许只使用两个直径($\pm 0.007\ \text{mm}$)和入口角($\pm 1^\circ$)均相同、 L/D 小于或等于 5 和 L/D 大于或等于 16 的口模,并且两个口模的长径比之差应至少为 15。

当只使用两个口模测定修正了入口压力降效应的剪切黏度时,推荐使用短口模长径比范围为 $0.25\sim 1$,长口模长径比范围为 $16\sim 20$,口模直径均为 $1\ \text{mm}$,入口角 180° 。当 $1\ \text{mm}$ 的推荐值不适合时,例如对高填充材料,应允许选择直径为 $0.5\ \text{mm}$ 、 $2\ \text{mm}$ 或 $4\ \text{mm}$ 的口模。对直径不是 $1\ \text{mm}$ 的口模,如有可能,推荐长径比(L/D)应与 $1\ \text{mm}$ 口模的长径比相同。

注: 修正入口压力降效应(见 8.4)的方法是把数据外推到口模长度为零,而不是采用短口模上产生的入口压力降做近似值。

5.1.4 狭缝口模(方法 B)

5.1.4.1 狭缝口模整个长度上厚度的机加工精度应为 ± 0.007 mm,宽度的机加工精度应为

±0.01 mm,长度的机加工精度应为±0.025 mm。各压力传感器中心与出口平面之间的距离应测量至±0.05 mm(见 5.1.3.1 的注 3)。

口模应使用维氏硬度至少为 800 HV 30 的材料进行加工(见 GB/T 4340.1—2009 和 5.1.2 中的注 1),并且表面粗糙度 R_a 小于 0.25 μm (算术平均偏差,见 GB/T 3505—2009)。

注:狭缝口模使用的材料见 5.1.2 中的注 1 和 5.1.3.1 中的注 2。

5.1.4.2 测定表观剪切速率 $\dot{\gamma}_{\text{ap}}$ 和表观剪切应力 τ_{ap} 时,狭缝口模的厚度 H 与宽度 B 之比 H/B 应不超过 0.1,且入口角应为 180° ,除非相关标准另有规定。使用入口角($\pm 1^\circ$)、厚度($\pm 0.007\text{ mm}$)、宽度($\pm 0.01\text{ mm}$)和长度($\pm 0.025\text{ mm}$)均相同的狭缝口模获得的数据才有可比性。

5.1.4.3 测定真实剪切速率 $\dot{\gamma}$ 和真实剪切应力 τ 时,对符合 5.1.4.1 和 5.1.4.2 规定的狭缝口模,可使用与毛细管口模一致的方法,即使用对应修改的 Bagley 修正方法(见 8.4)。沿狭缝口模流道长度方向安装压力传感器也能够测得真实剪切应力值。

5.1.5 柱塞

如果使用柱塞,其直径应比料筒内膛直径小 $0.040\text{ mm} \pm 0.005\text{ mm}$ 。为减少熔体在柱塞上的回流,可安装断开的或完整的密封圈。柱塞的硬度应比料筒的低,但不应低于 375 HV 30(见 GB/T 4340.1—2009)。

5.2 温度的控制

对于任何设定的料筒温度,在整个试验过程中,从毛细管口模或狭缝口模到可允许加料高度整个范围内的温度都应得到有效控制,在筒壁所测温度的差异和变化不得超过表 2 规定的范围。

表 2 随距离和时间变化的最大允许温差

试验温度 θ ℃	随距离的温差 ^a ℃	随时间的温差 ^a ℃
≤ 200	± 1.0	± 0.5
$200 < \theta \leq 300$	± 1.5	± 1.0
> 300	± 2.0	± 1.5
^a 在整个试验过程中,从毛细管口模或狭缝口模到可允许加料高度整个范围内的所有位置。		

试验仪器应设计能以 $1\text{ }^\circ\text{C}$ 或更小的间隔设置试验温度。

5.3 温度的测量和校准

5.3.1 试验温度

5.3.1.1 方法 A:毛细管口模

使用毛细管口模时,试验温度应是料筒中毛细管入口附近熔体的温度,若不可能,则用毛细管入口附近料筒壁的温度,最好在口模入口上方不大于 10 mm 的位置进行测定(见 5.3.2)。

5.3.1.2 方法 B:狭缝口模

使用狭缝口模时,应测量口模壁的温度作为试验温度。在表 2 规定的与距离和时间相关的温度允差范围内,这一温度应相当于料筒中测到的温度(见 5.3.1.1 和 5.3.2)。

5.3.2 试验温度的测定

温度测量装置的顶端应与熔体接触,若不可能,则与料筒的金属部分或距离熔体流道小于 1.5 mm 的口模壁接触。温度计中可使用热传导流体来更好地提高传导,温度计最好是热电偶或者铂电阻传感器,可按图 1 和图 2 进行安装。

5.3.3 温度的校准

试验中使用的温度测量装置应读至 $0.1\text{ }^\circ\text{C}$ 内,并通过误差限度为 $\pm 0.1\text{ }^\circ\text{C}$ 的标准温度计进行校准。校准时该温度计应遵照规定浸入一定的深度,为此,料筒可用低黏度熔体填满。

校准时应使用不污染口模、料筒或影响随后测量的流体做导热介质,如硅油。

5.4 压力的测量和校准

5.4.1 试验压力

试验压力应是熔体上的压力降,试验中测量的是熔体进入毛细管口模或狭缝口模前的压力和出口压力之差。如有可能,试验压力应使用安放在毛细管口模入口附近的熔体压力传感器测量,在所有试验的情况下,压力传感器到口模入口面之间的距离应保持不变,且最好不大于 20 mm(见注)。否则,试验压力应通过施加在熔体上的力来测量,如通过柱塞,其力通过柱塞上方的力值传感器测得(见附录 B 的 B.1)。

注:对于所有试验,口模入口面到压力传感器的距离保持恒定是很重要的,否则将影响压力降的测量。口模入口面上方的环流会引起压力波动,在口模入口面到料筒直径的等距离上使用压力传感器,测量压力时可减少这种波动。

如果试验在压力大于大气压的流道或容器中进行,应测量口模的出口压力,最好使用直接安装在口模出口下方的压力传感器测量。

力或压力测量装置应在其公称能力的 1%~95% 范围内使用。

5.4.2 沿狭缝口模长度方向上的压力降

使用狭缝口模时,应通过口模壁上与壁部平齐安装的熔体压力传感器来测量沿口模长度上的压力分布。

当使用未装熔体压力传感器的狭缝口模时,通过使用为狭缝口模修订的 Bagley 法来考虑进出口压力损失之和(见 8.4.3)。

5.4.3 校准

熔体压力传感器可用外部液压式试验仪进行校准,力值传感器应按照仪器厂家的使用说明书进行校准。压力传感器或负荷单元的读数最大允差均应小于或等于满量程的 1% 和小于或等于绝对值的 5%,熔体压力传感器的校准应最好在规定的试验温度下进行。

5.5 体积流动速率的测定

体积流动速率应由柱塞的喂料速率确定,或者通过称量一定测量时间内挤出的试样质量来确定。

如果进行称量,体积流动速率应采用常用试验温度下的熔体密度来换算。静压力对密度的影响可以忽略。

体积流动速率的测量误差应不超过 1%。

为提供可比较数据,试验中使用的表观剪切速率及流动速率,推荐在 ISO 11403-2:2004 中规定的真实剪切速率下通过插值法得到的数据。表观剪切速率应按平均分布设定,并且当使用对数作图时,每个数量级上应至少取两点。

注:只有满足了设想条件,其中之一就是柱塞和料筒间泄漏量足够少的要求,才能符合由柱塞喂料速率确定体积流动速率而规定的最大允许误差。经验表明,若料筒与柱塞间的间隙不超过 0.045 mm,则能够达到目的(见 5.1.5)。

6 取样

应从试验材料中取有代表性的样品作为试样。料筒中每次加料后能够测量的次数取决于试验条件下的模塑材料,并且相关方应协调一致。准备试样的温度应低于测试的温度。

7 步骤

7.1 试验仪器的清洗

试验前,确保料筒、必要时压力传感器的插入孔、柱塞和毛细管口模或狭缝口模上无粘附异物,目视检查其清洁度。

如果用溶剂清洗,确保其对料筒、柱塞、毛细管口模或狭缝口模不会造成可影响试验结果的污染。

注:经证明,用铜锌合金(黄铜)圆刷子或亚麻布可达到满意的清洗目的。而当测试聚乙烯和聚丙烯材料时,使用含铜的材料可能加速聚合物的降解。清洗也能用小心烧净的方式进行。用石墨涂在螺纹上,试验后便于松开。

警告——试验过程中选择的操作条件可能使材料部分分解,或排出有害挥发物,本标准的使用者应知道可能发生的危险,应采取适当的防护措施,避免或尽量把危险降至最低。

7.2 试验温度的选择

为给比对或建模提供数据,推荐获取三个温度下的数据(见 ISO 11403-2:2004)。对任一给定类型材料,所用温度之一应最好与适当的材料命名或规范标准中用于熔体流动速率试验的规定相一致(见 GB/T 3682—2000),其他两个温度建议采用 20 ℃ 的温度间隔(见注 1 和注 2)。另两个温度均可高于或低于熔体流动速率试验所使用的推荐温度(GB/T 3682—2000),或者一个高于另一个低于。而根据材料的特定牌号和所要求数据的实际应用,可以且最好使用其他温度。

- 注 1: 来自 CAMPUS 数据库的分析报告,测定剪切黏度使用的平均温度间隔范围为 10 ℃ ~ 30 ℃,与材料牌号有关。
- 注 2: 表 3 给出了几种材料的典型试验温度,仅作为信息列出。最有用的数据通常在材料的加工温度下获得,所用的剪切应力和剪切速率也应尽量接近实际加工过程。

表 3 典型的试验温度

材料	温度/℃	材料	温度/℃
聚缩醛	190~220	聚苯乙烯(PS)和苯乙烯共聚物	180~280
聚丙烯酸酯	140~300	聚氯乙烯(PVC)	170~210
丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)	200~280	聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)	245~270
纤维素酯	190	聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)	275~300
聚酰胺(PA66)	250~300	聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)及共聚物	180~300
聚酰胺(非 PA66)	190~300	聚偏二氟乙烯	195~240
聚三氟氯乙烯	265	聚偏二氯乙烯	150~170
聚乙烯(PE)、乙烯共聚物和三元共聚物	150~250	乙烯/乙烯醇共聚物	190~230
聚碳酸酯(PC)	260~300	聚醚酮	340~380
聚丙烯(PP)	190~260	聚醚砜	360

7.3 试样的准备

在熔体流动性受残留单体量、气体含量和(或)湿度等因素影响的情况下,依照参考标准和/或相关材料标准进行预处理或状态调节。

- 注: 可能有特殊准备要求的材料,如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯和聚碳酸酯。
- 适用时,对口模施加最终扭矩之前,让各部件在试验温度下达到热平衡,之后开始装料(见 7.1 的警告)。
- 将样品少量分次加入料筒,立即用柱塞压实以防止带入空气。装料至离料筒顶部约 12.5 mm,并在 2 min 内完成。

7.4 预热

加料后立即开始预热计时,在恒压下挤出少部分的筒料(方法 1),或在恒流动速率下挤出至有明显压力或负荷(方法 2),然后停止挤出或流动。除非相关标准另有规定,至少预热 5 min。检查所用预热时间能否使整筒试样充分达到热平衡,在恒定的试验条件下,对每种试验材料确保增加预热时间测量值(体积流动速率或试验压力)变化不超过±5%;或者将温度计插到料筒内的试样中,在规定的预热时间内,确保试样的温度不超过表 2 规定的与距离相关的允差范围。然后挤出少量试样,停止柱塞移动,1 min 后进行测量。

7.5 最大允许试验时间的测定

为了检验降解或其他作用不影响测量,在同一筒料的试验临近结束时,采用与试验开始相同的试验条件,进行一次重复测量。比较起始与最终的结果,数值不同则表示降解或其他作用对测试结果有影响。

或者对每个试样和试验温度,在实际试验前,使用几个不同的预热时间通过试验测定从把材料装入料筒后算起的整个时间作为最大允许的试验周期。包括在恒定的试验条件下测量数值(体积流动速率或试验压力)变化不超过 $\pm 5\%$ (见 7.4)。

如果在一次试验的最大允许试验时间内不可能测得所要求的试验压力或体积流动速率的全部数据,用同种样品装几次料来分段测量(见 7.8 的注 1)。

注:对不稳定材料,为减少测量变化的影响,建议采用剪切速率(或流动速率)由高到低的减速试验,试样的压紧程度也可影响其稳定性。

7.6 恒体积流动速率下试验压力的测定:方法 2

如果测定恒体积流动速率下的试验压力(见 5.4.1 和 7.8),使用下列方法之一(见表 1):

方法 A2,用毛细管口模;

方法 B2,用狭缝口模。

7.7 恒试验压力下体积流动速率的测定:方法 1

作为 7.6 的另一选择,若测定给定试验压力下的体积流动速率,用下列方法之一(见表 1):

方法 A1,用毛细管口模;

方法 B1,用狭缝口模。

7.8 测量中的等待时间

每次测量应等待一段时间(如 15 s)使试验压力(方法 A2 或方法 B2)或体积流动速率(方法 A1 或方法 B1)达到恒定(如 $\pm 3\%$)。

注 1:在用一筒料的情况下一般可测得几组体积流动速率和试验压力的数据。

注 2:建议选择重复性好的测量来检查其重复性。

7.9 挤出胀大的测量

7.9.1 概述

在挤出过程中的试验温度下或在挤出料条冷却到室温下测定挤出胀大。

注:挤出物的直径与流动速率、试验温度、料条从口模挤出后的时间、冷却方式(对室温下的胀大率)、挤出物的长度、毛细管口模长度、直径、入口角度以及料筒直径有关,测量技术的细节对测量结果的影响显著。只有所有试验条件一致时,数据才有可比性。

下面给出了测量挤出胀大的步骤,也能用其他的方法。尽管所描述的步骤是针对毛细管口模,也可类推用于狭缝口模。

7.9.2 室温下的测量

挤出料条直径用测微计测量。为使重力影响最小,按以下步骤:

——尽可能靠近口模,切下毛细管口模上粘连的挤出物;

——挤出一段不超过 5 cm 的料条并切下,在起始端做标记;

——当切下一定长度的挤出料条时,用镊子夹住,让其悬在空气中充分冷却到室温;

——测量料条上靠近标记端的直径(避开因切除和作标记有变形的区域)。

7.9.3 试验温度下的测量

用摄像或光学方法测量,可避免与料条接触。为使重力影响最小,按以下步骤:

——尽可能靠近口模,切除毛细管口模上粘连的挤出物;

——挤出一段不超过 5 cm 的料条;

——在低于口模出口的一个固定点用摄像或光学技术测量料条的直径。

注:在测量挤出胀大时,为使挤出料条冷却速率最小,可以把料条挤出在一个有温控的空气箱中,如图 1 所示。

8 结果表示

8.1 体积流动速率

计算体积流动速率 $Q(\text{mm}^3/\text{s})$ 可用下面公式之一:

$$Q = Av$$

.....(1)

$$\text{或 } Q = \frac{\dot{m}}{\rho}$$

.....(2)

式中：
A——柱塞的横截面积，单位为平方毫米(mm²)；
v——柱塞的下降速度，单位为毫米每秒(mm/s)；
 $\dot{m}$ ——试样的质量流动速率，单位为克每秒(g/s)；
 ρ ——试样在试验温度下的密度，单位为克每立方毫米(g/mm³)。

8.2 表观剪切速率

8.2.1 概述

适用时，用式(3)和式(4)计算口模壁上的表观剪切速率 $\dot{\gamma}_{ap}$ ，用每秒(s⁻¹)表示。

8.2.2 方法 A：毛细管口模

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

.....(3)

式中：
D——口模直径，单位为毫米(mm)；
Q——体积流动速率，单位为立方毫米每秒 (mm³/s)(见 8.1)。
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。由于塑料熔体一般不遵从牛顿流体行为，此公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 8.5.1)。

8.2.3 方法 B：狭缝口模

$$\dot{\gamma}_{ap} = \frac{6Q}{BH^2}$$

.....(4)

式中：
B——口模宽度，单位为毫米(mm)；
H——口模厚度，单位为毫米(mm)；
Q——体积流动速率，单位为立方毫米每秒(mm³/s)(见 8.1)。
见 8.2.2 的注。
注：式(4)只对厚度、宽度之比(H/B)无限小的口模才严格适用，若 H/B<0.1，式(4)的计算结果比表观剪切速率高，但不超过 3%。与式(4)有关的近似值修正及详细分析的步骤见附录 A。

8.3 表观剪切应力

8.3.1 概述

用 8.3.2 或 8.3.3 给出的式(5)和式(6)计算口模壁的表观剪切应力 τ_{ap} (Pa)。

8.3.2 方法 A：毛细管口模

$$\tau_{ap} = \frac{pD}{4L}$$

.....(5)

式中：
p——试验压力，单位为帕斯卡(Pa)；
L——口模长度，单位为毫米(mm)；
D——口模直径，单位为毫米(mm)。

8.3.3 方法 B：狭缝口模

$$\tau_{ap} = \frac{HB}{2(H+B)} \times \frac{p}{L}$$

.....(6)

式中：
p——试验压力，单位为帕斯卡(Pa)；
L——口模长度，单位为毫米(mm)；

B ——口模宽度,单位为毫米(mm);
 H ——口模厚度,单位为毫米(mm)。

注:用式(5)和式(6)计算出的剪切应力是表观值,因为口模长度上的压力降低于试验压力 p 。试验压力 p 是口模入口、口模以及口模出口的总压力损失之和,通过近似修正试验压力 p 或口模长度 L 能够确定真实剪切应力(见 8.4)。

8.4 真实剪切应力

8.4.1 概述

真实剪切应力能够使用 Bagley 修正法获得^[3](见 8.4.2 或 8.4.3);或者用安装了压力传感器的狭缝口模(方法 B1 和 B2)直接测定(见 8.4.4)。

如果获得了非线性的 Bagley 图或者狭缝口模的压力降与距离的关系图,试验报告中应说明其影响。这些情况下应使用短口模,除非另有协议,应在试验报告中说明其步骤。

注:用毛细管或狭缝口模挤出式流变仪测量塑料的剪切黏度,黏性损耗以及黏度对压力的依赖性能够影响试验结果,结果可能是非线性的。

8.4.2 毛细管口模的 Bagley 修正(方法 A)

用下列方法测定入口压力和出口压力损失之和。

- a) 方法 A1,至少用两个、最好用多个直径和入口角度都相同但长径比 L/D 不同的口模如 $(L/D)_1 < (L/D)_2$,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)。
- b) 方法 A2,至少用两个、最好用多个直径和入口角度都相同但长径比 L/D 不同的口模如 $(L/D)_1 < (L/D)_2$,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表观剪切速率 $\dot{\gamma}_{ap}$ 时试验压力 p 作为不同长径比 L/D 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四倍。

当使用长毛细管口模时,如果由于压力对熔体黏度的影响或由于黏性损耗的影响使直线偏移,则使用短口模测量,除非协议另有规定,协议方法应在试验报告中说明(见 8.4.1 的注)。

注: Bagley 修正可用适当的计算机程序进行,不必再用上述数据画图法。然而,如果用计算机修正测量数据,输出的 Bagley 线图形能够使操作者估计一下所做假设的正确性(即检查 Bagley 线是否为直线)。

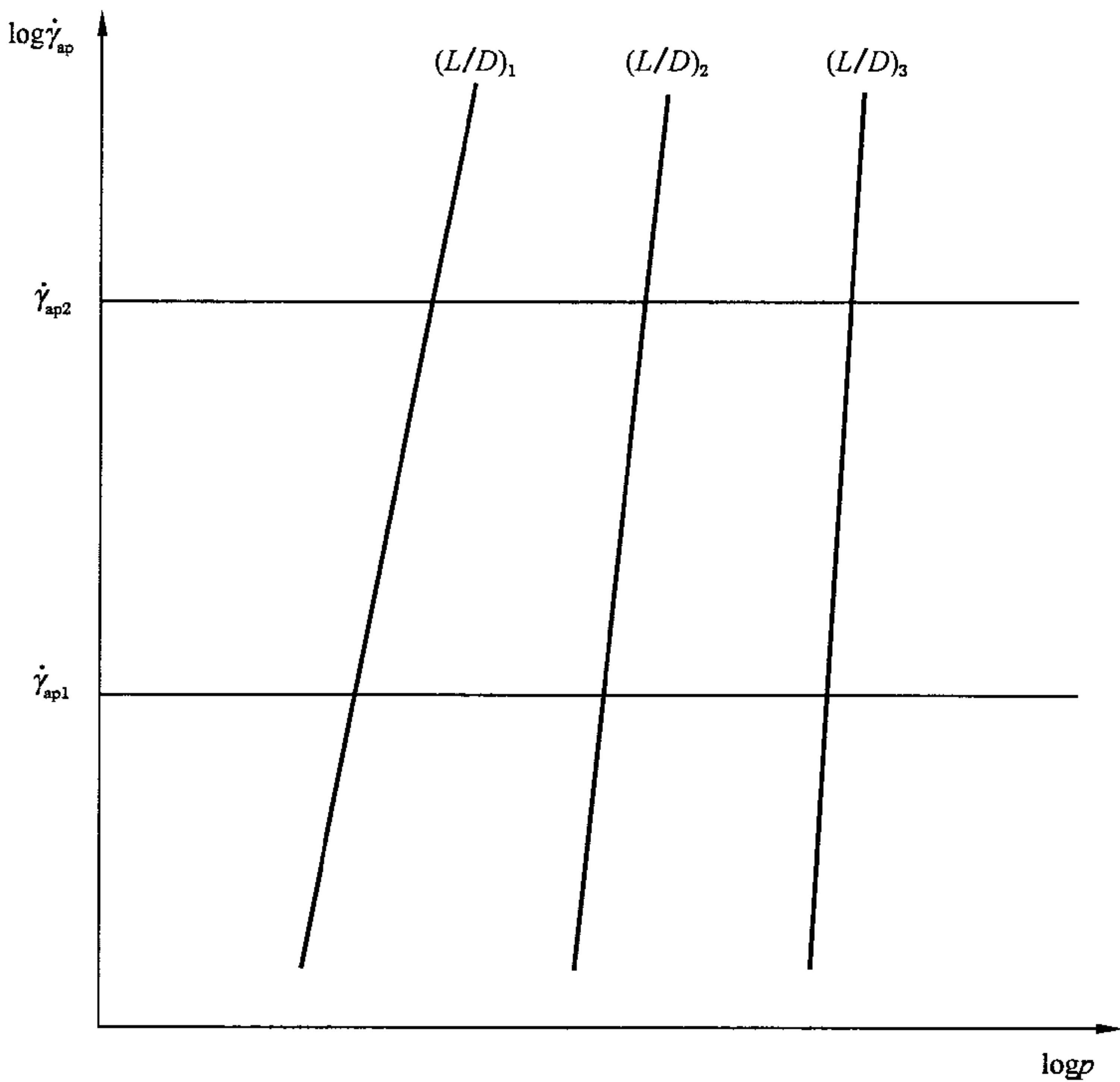
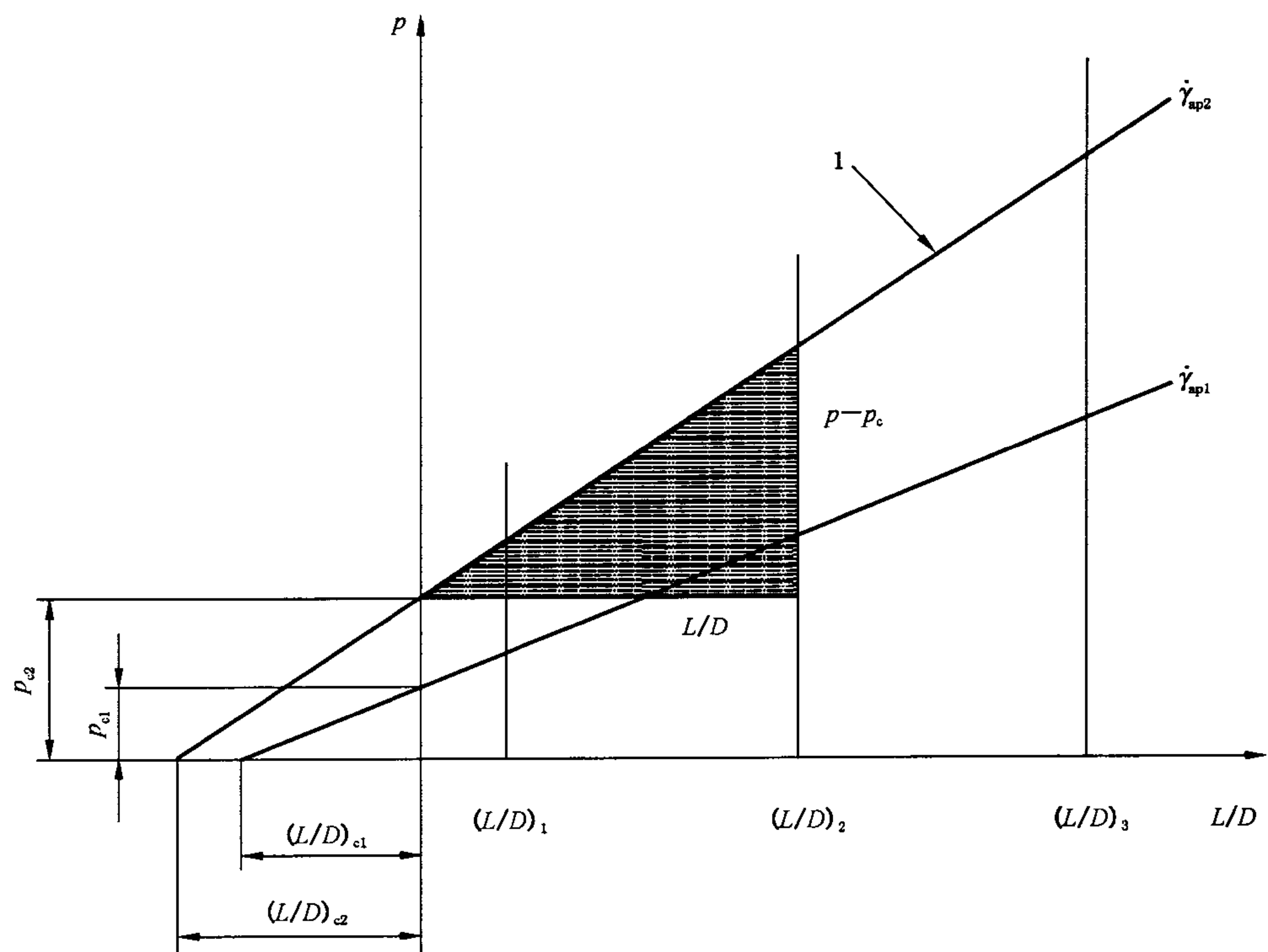


图 3 Bagley 修正法的应用^[3]——不同 L/D 的表观剪切速率 $\dot{\gamma}_{ap}$ 作为试验压力 p 的函数关系图



1——斜率=4 τ_0 。

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,熔体压力 p 作为相同直径的 L/D 的函数关系图)

每个表观剪切速率 $\dot{\gamma}_{ap}$ 下将 Bagley 线压力外推到零(见图 4),纵坐标上的截距 p_c 相当于对应的表观剪切速率 $\dot{\gamma}_{ap}$ 下的口模入口和出口压力损失之和。

计算表观剪切速率 $\dot{\gamma}_{ap}$ 下的真实剪切应力 τ 如式(7)或式(8)所示:

$$\tau = (p - p_c) \frac{D}{4L} \dots\dots\dots (7)$$

式中:

- p ——试验压力,单位为帕斯卡(Pa);
- p_c ——压力修正项,单位为帕斯卡(Pa);
- D ——口模直径,单位为毫米(mm);
- L ——口模长度,单位为毫米(mm)。

由于口模直径 D 恒定,横坐标上的 $(L/D)_c$ 代表了口模长度的修正项。这样,计算表观剪切速率 $\dot{\gamma}_{ap}$ 下的真实剪切应力 τ 的式(7)可用式(8)替代。

$$\tau = \frac{p}{4[(L/D) + (L/D)_c]} \dots\dots\dots (8)$$

式中:

$(L/D)_c$ ——口模长度的修正项(无量纲)。

8.4.3 狭缝口模的 Bagley 修正(方法 B)

用下列方法测量进出口压力损失之和:

- a) 方法 B1,至少用两个,最好用多个入口角度、宽度、厚度都相同但长度却不同如 $L_1 < L_2$ 的狭缝口模,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。
- b) 方法 B2,至少用两个,最好用多个入口角度、宽度、厚度都相同但长度却不同如 $L_1 < L_2$ 的狭缝口模,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表观剪切速率 $\dot{\gamma}_{ap}$ 时试验压力 p 作为不同 $L(H+B)/(HB)$ 的函数关系图(见图 5)。这样的结果即所谓的 Bagley 线,其斜率为真实剪切应力的两倍。

当使用长狭缝口模时,如果由于压力对熔体黏度的影响或由于黏性损耗的影响使直线偏移,则使用短口模测量,除非协议另有规定,协议方法应在试验报告中说明(见 8.4.1 的注和 8.4.2 的注)。

每个表观剪切速率 $\dot{\gamma}_{ap}$ 下将 Bagley 线压力外推到零(见图 4),纵坐标上的截距 p_c 相当于对应的表观剪切速率 $\dot{\gamma}_{ap}$ 下的口模入口和出口压力损失之和。

可用式(9)或式(10)计算表观剪切速率 $\dot{\gamma}_{ap}$ 下的真实剪切应力 τ :

$$\tau = \frac{HB}{2(H+B)} \times \frac{(p - p_c)}{L} \dots\dots\dots (9)$$

式中:

H ——口模厚度,单位为毫米(mm);

B ——口模宽度,单位为毫米(mm);

p ——试验压力,单位为帕斯卡(Pa);

p_c ——压力修正项,单位为帕斯卡(Pa);

L ——口模长度,单位为毫米(mm)。

因口模的 H 和 B 为固定尺寸,横坐标上的截距 $L_c(H+B)/(HB)$ 代表口模长度的修正项,这样,可用式(10)替代式(9)计算表观剪切速率 $\dot{\gamma}_{ap}$ 下真实剪切应力 τ :

$$\tau = \frac{p}{2(L + L_c)} \times \frac{HB}{(H+B)} \dots\dots\dots (10)$$

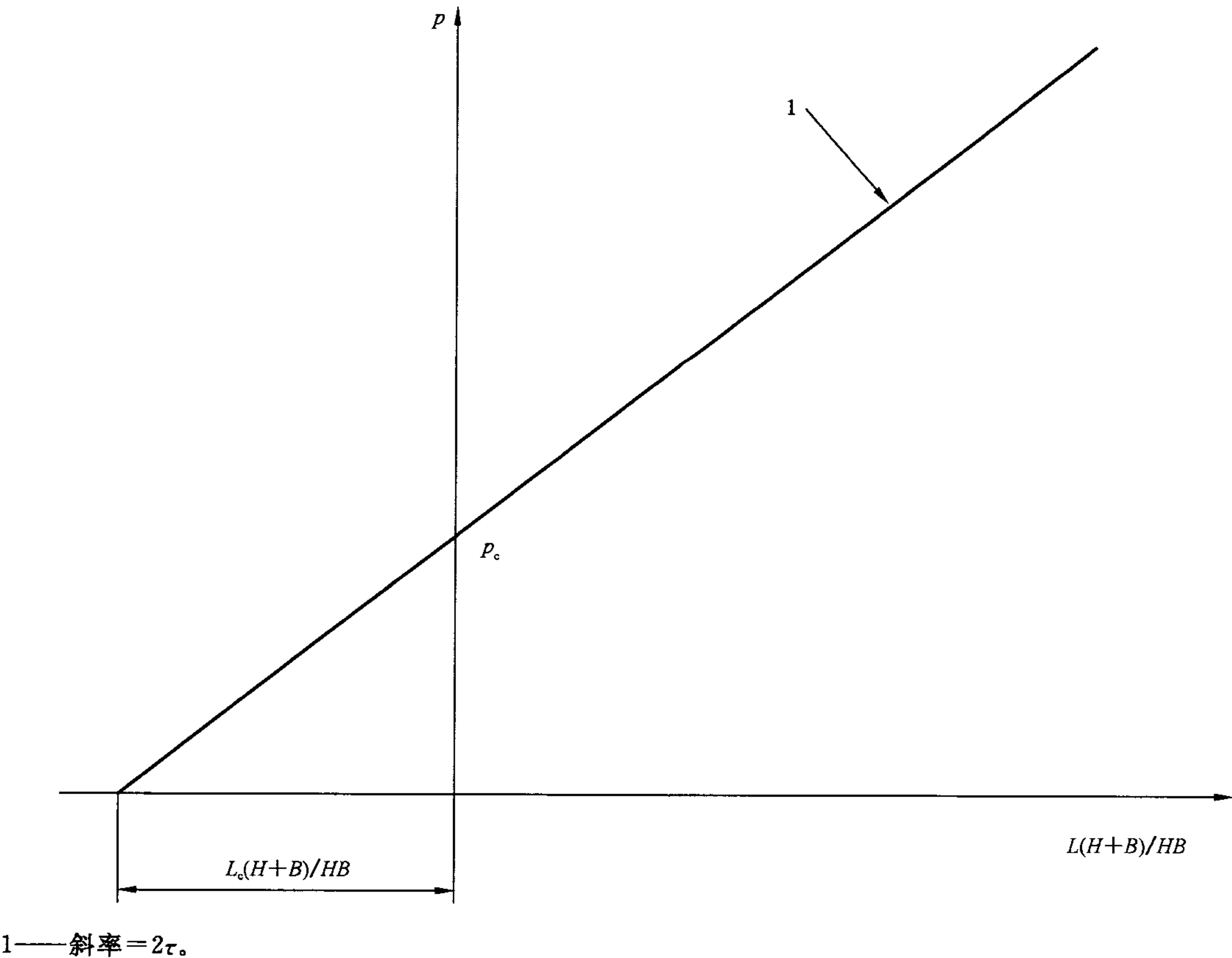


图 5 狭缝口模的 Bagley 线示意图

(单个表观剪切速率 $\dot{\gamma}_{ap}$ 下,试验压力 p 作为相同宽度 B 和厚度 H 口模的不同 $L(H+B)/HB$ 的函数关系图)

8.4.4 直接的狭缝口模测量(方法 B)

用沿狭缝口模长度方向上安装的压力传感器测量纵向的压力梯度 dp/dL ,然后用式(11)计算口模壁上的真实剪切应力 τ :

$$\tau = \frac{HB}{2(H+B)} \times \frac{dp}{dL} \dots\dots\dots(11)$$

式中:
 dp/dL ——纵向压力梯度,单位为帕斯卡每毫米(Pa/mm);
 B ——口模宽度,单位为毫米(mm);
 H ——口模厚度,单位为毫米(mm)。

8.5 真实剪切速率

8.5.1 概述

应用 Weissenberg-Rabinowitsch 修正方法,由表观剪切速率计算毛细管口模或狭缝口模壁上的真实剪切速率 $\dot{\gamma}^{[4]}$ 。方法 A 用式(12)(见 8.5.2)、方法 B 用式(13)(见 8.5.3)。

8.5.2 方法 A:毛细管口模

$$\gamma = \frac{\dot{\gamma}_{ap}}{4} \times \left(3 + \frac{d \log \dot{\gamma}_{ap}}{d \log \tau} \right) \dots\dots\dots(12)$$

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

注:应注意,使用这种修正方法,尤其是选择用于拟合 $\log \dot{\gamma}_{ap}$ 对 $\log \tau$ 数据的函数及由此确定的斜率,或用另一方法确定数据的斜率时,剪切速率的修正(真实)值以及真实剪切黏度的结果都会有很大的误差。特别在曲线的斜率很大或所选择的曲线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。

8.5.3 方法 B:狭缝口模

$$\gamma = \frac{\dot{\gamma}_{ap}}{3} \times \left(2 + \frac{d \log \dot{\gamma}_{ap}}{d \log \tau} \right) \dots\dots\dots(13)$$

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

见 8.5.2 的注。

8.6 黏度

黏度为剪切应力与剪切速率之比。

若不是通过真实剪切应力和剪切速率推导出的比值,得到的应该是一系列的表观黏度其中之一,这些表观黏度已在 3.8~3.10 的定义中被命名并用下脚标加以区分。

8.7 挤出胀大的测定

8.7.1 室温下的测定

用式(14)和式(15)计算室温下的挤出胀大比 S_a 和室温下的胀大率 s_a :

$$S_a = \frac{D_a}{D} \dots\dots\dots(14)$$

$$s_a = \frac{D_a - D}{D} \times 100\% \dots\dots\dots(15)$$

式中:
 D_a ——室温下测量的挤出物直径,单位为毫米(mm);
 D ——口模直径,单位为毫米(mm)。

8.7.2 试验温度下的测定

用式(16)和式(17)计算试验温度下的挤出胀大比 S_T 和试验温度下的胀大率 s_T :

$$S_T = \frac{D_m}{D_T}$$

.....(16)

$$s_T = \frac{D_m - D_T}{D_T} \times 100\%$$

.....(17)

式中：

D_m ——试验温度下测量的挤出物直径，单位为毫米(mm)；

D_T ——试验温度下测量的毛细管口模直径，单位为毫米(mm)。

注：当使用狭缝口模时，分别用挤出物的厚度(或宽度)、口模的厚度(或宽度)替代式(14)～式(17)中的挤出物的直径、毛细管口模的直径，便能够进行计算。挤出胀大可在宽度和厚度方向上不同，最好应在这两个方向上都测定。

9 精密度

9.1 2008 年在九个实验室对高密度聚乙烯、线型低密度聚乙烯和聚丙烯三个样品进行了精密度试验，使用了两种类型流变仪和相同的测量步骤：

- 测量毛细管入口挤出压力的流变仪(七个实验室)和测量柱塞力的流变仪(两个实验室)；
- 试验中所用剪切速率均按照数量级递增进行。

高密度聚乙烯和线型低密度聚乙烯的试验温度为 190 ℃、聚丙烯为 230 ℃，料筒直径与口模直径之比为 9.55～20。

对每个样品在几个不同剪切速率下测定的剪切黏度进行了精密度计算，结果见表 4、表 5 和表 6。

注 1：本方法的精密度按 GB/T 6379.2—2004 进行计算，用 r 和 R 表征。表 4 中数据只是有限的试验结果，并不能覆盖所有材料、批号、试验条件及实验室，因此，严格地说，不能将其视为判别接收或拒收的依据。

注 2：按本标准进行的毛细管挤出流变试验剪切黏度的测量不确定度见附录 C。

注 3：ISO 11443:2005 的精密度见附录 D。

表 4 高密度聚乙烯(MFR:5.6 g/10 min,密度:0.952 g/cm³)剪切黏度的精密度数据

剪切速率/s ⁻¹	15	30	60	150	300	600	900
平均值 X /(Pa·s)	3 338.7	2 331.4	1 604.9	921.7	594.7	378.1	286.0
重复性标准差 S_r /(Pa·s)	91.9	68.9	42.8	14.4	9.1	6.5	4.6
再现性标准差 S_R /(Pa·s)	200.8	151.9	89.0	59.7	42.2	26.2	19.8
重复性限 r /(Pa·s)	257.3	193.0	120.0	40.3	25.4	18.3	12.9
再现性限 R /(Pa·s)	562.3	425.4	249.1	167.1	118.0	73.4	55.3
$(r/X)/\%$	8	8	7	4	4	5	4
$(R/X)/\%$	17	18	16	18	20	19	19

表 5 线型低密度聚乙烯(MFR:2.0 g/10 min,密度:0.922 g/cm³)剪切黏度的精密度数据

剪切速率/s ⁻¹	20	50	100	200	500	1 000
平均值 X /(Pa·s)	2 339.9	1 771.7	1 369.9	982.2	576.6	372.4
S_r /(Pa·s)	66.1	31.1	29.4	21.5	11.0	11.3
S_R /(Pa·s)	179.1	122.6	117.8	86.0	43.3	30.7
r /(Pa·s)	185.0	87.1	82.5	60.3	30.9	31.5
R /(Pa·s)	501.6	343.3	329.8	240.9	121.3	86.0
$(r/X)/\%$	8	5	6	6	5	8
$(R/X)/\%$	21	19	24	25	21	23

表 6 聚丙烯(MFR:3.2 g/10 min,密度:0.905 g/cm³)剪切黏度的精密度数据

剪切速率/s ⁻¹	20	50	100	200	400	500
平均值 $X/(\text{Pa} \cdot \text{s})$	1 308.3	820.2	550.9	358.3	226.8	195.4
$S_r/(\text{Pa} \cdot \text{s})$	51.1	23.6	12.7	7.7	5.1	3.0
$S_R/(\text{Pa} \cdot \text{s})$	129.7	57.7	37.0	25.3	15.7	14.5
$r/(\text{Pa} \cdot \text{s})$	143.2	66.2	35.7	21.6	14.4	8.3
$R/(\text{Pa} \cdot \text{s})$	363.2	161.6	103.7	70.9	44.0	40.5
$(r/X)/\%$	11	8	6	6	6	4
$(R/X)/\%$	28	20	19	20	19	21

9.2 重复性限(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结果进行比较)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, $r=2.8 S_r$ 。

9.3 再现性限(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结果进行比较)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, $R=2.8 S_R$ 。

9.4 任何重复性和再现性的判定都有接近 95% 的置信概率。

10 试验报告

10.1 概述

试验报告应包括以下内容:

- a) 注明参照本标准 and 任何涉及标准;
- b) 10.2、10.3、10.4 中规定的信息;
- c) 试验日期。

10.2 试验条件

- a) 试验材料的说明;
- b) 任何状态调节、材料或样品的准备的详细说明,如干燥或混合;
- c) 采用的方法(A1、A2、B1 或 B2);
- d) 流变仪的说明及其料筒直径 D_b ;
- e) 毛细管口模的直径 D 、长度 L 和长径比 L/D 及其测量的精密度;
- f) 狭缝口模的厚度 H 、宽度 B 和长度 L 及其测量的精密度;
- g) 毛细管口模或狭缝口模入口角形状的说明;
- h) 测量挤出物胀大的方法(采用的技术说明);
- i) 试验温度;
- j) 在口模出口下面的挤出压力不同于大气压力时,说明测量该压力的方法及其测量的精密度,可行时;
- k) 样品的预热时间;
- l) 停留时间;
- m) 材料外观发生变化的停留时间;
- n) 最大允许的试验周期;
- o) 挤出时间;
- p) 任何偏离本标准的要求和可能影响试验结果的详细说明。

10.3 流动特性

10.3.1 概述

报告剪切速率、剪切应力和黏度的“表观”值或“真实”值。

若 Bagley 图或压力降与距离的关系图为非线性时,报告测定黏度的方法。

非壁粘附的塑料,结果以表观剪切应力 τ_{ap} 作为流动速率 Q 的函数关系图表示,反之亦可。

10.3.2 图形表示法

必要时包括下列图形:

- 剪切应力对剪切速率的双对数关系图,反之亦可;
- 黏度对剪切应力或者剪切速率的双对数关系图;
- 在恒剪切应力或恒剪切速率下的黏度对数对绝对温度倒数的关系图;
- 在恒剪切应力或恒剪切速率下的黏度对数对摄氏温度关系图;
- 发生外观变化时的临界剪切应力对数或临界剪切速率对数(见 3.19 和 3.20)对绝对温度倒数的关系图;
- 发生外观变化时的临界剪切应力对数或临界剪切速率对数(见 3.19 和 3.20)对摄氏温度的关系图;
- 体积流动速率对剪切应力的双对数关系图,反之亦可;
- 压力对口模长度的关系图;
- 压力对压力传感器到口模出口(狭缝口模)距离的关系图;
- 修正压力对剪切应力或剪切速率或体积流动速率的双对数关系图;
- 毛细管口模或狭缝口模进出口压力损失对剪切应力或剪切速率或体积流动速率的关系图;
- 室温或试验温度下的胀大比对剪切速率或体积流动速率的关系图;
- 室温或试验温度下的胀大率对剪切速率或体积流动速率的关系图。

亦可用剪切速率、剪切应力和黏度的表观值和/或真实值表示。

10.3.3 单点值

必要时对于规定的系列试验条件,可给出以下数值:

- 剪切应力, Pa;
- 剪切速率, s^{-1} ;
- 黏度, $Pa \cdot s$;
- 室温下胀大比;
- 室温下胀大率;
- 试验温度下的胀大比;
- 试验温度下的胀大率。

亦可用剪切速率、剪切应力和黏度的表观值和/或真实值表示。

10.4 目测

如果可能进行目测,报告挤出物表面的任何变化(如熔体破裂、挤出畸变),记录发生这些变化时的试验条件。

这些变化可能与临界剪切应力相关,在试验报告中记做临界剪切应力的“目测”值。

另外,若材料颜色发生变化,报告相应的停留时间。

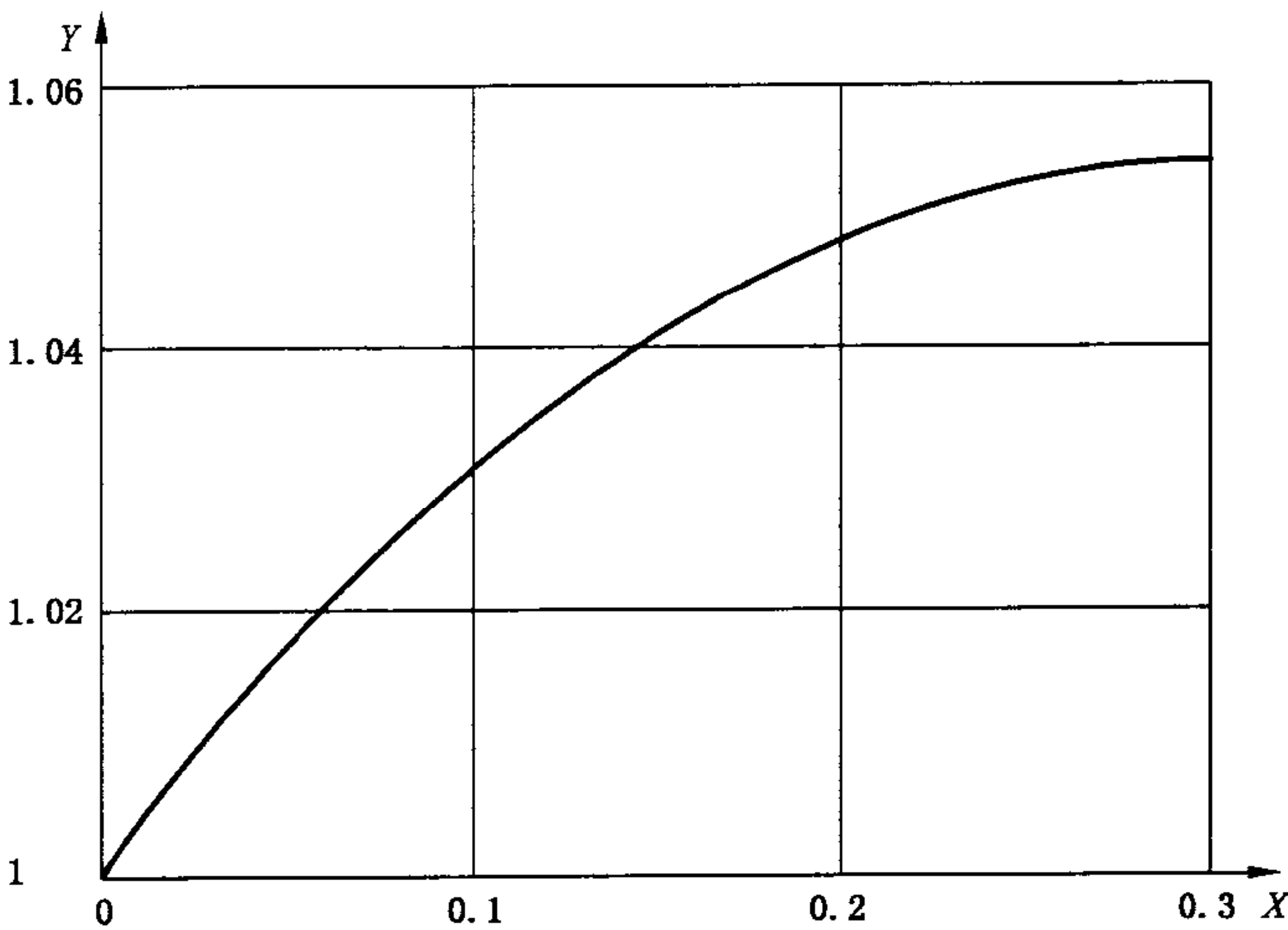
附录 A
(资料性附录)

修正 H/B 对表观剪切速率影响的方法

8.2.3 中给出的计算表观剪切速率的式(4)只对无限宽的狭缝口模有效,假设在口模宽度和厚度的方向不发生流动、宽度 B 上流过体积流动速率为 Q 时,该公式才成立。在限定的 H/B 下,式(4)仍近似适用,如图 A.1 所示。该图显示在相同体积流动速率 Q 下,由式(4)和式(A.1)中获得的表观剪切速率之比,参考文献[5]给出了修正公式。

$$\dot{\gamma}_{ap}^c = \frac{QBH}{2(B+H) \left[\frac{BH^3}{12} - \frac{16H^4}{5} \sum_{n=1}^5 \left(\frac{1}{n^5} \tanh \frac{n\pi B}{2H} \right) \right]} \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:
 n ——奇数;
 $\dot{\gamma}_{ap}^c$ ——修正了 H/B 影响的表观剪切速率。



X ——厚宽比 H/B ;
 Y ——剪切速率比 $\dot{\gamma}_{ap} / \dot{\gamma}_{ap}^c$ 。
图 A.1 剪切速率比 $\dot{\gamma}_{ap} / \dot{\gamma}_{ap}^c$ 对厚宽比 H/B 的关系图

用式(4)除以式(A.1)得到式(A.2):
$$\frac{\dot{\gamma}_{ap}}{\dot{\gamma}_{ap}^c} = \left(1 + \frac{H}{B}\right) \left[1 - 0.6274 \frac{H}{B} \sum_{n=1}^5 \left(\frac{1}{n^5} \tanh \frac{n\pi B}{2H} \right) \right] \dots\dots\dots (A.2)$$

式(A.2)表示修正前后的表观剪切速率之比是厚宽之比 H/B 的函数。
当 $H/B \leq 0.3$, 式(A.2)的加和项之和为 1.004 4, 管壁处的表观剪切速率的修正值可由式(A.3) [用式(4)和式(A.2)推导出] 计算:

$$\dot{\gamma}_{ap}^c = \frac{6Q}{BH^2} \left[\left(1 + \frac{H}{B}\right) \left(1 - 0.630 \frac{H}{B}\right) \right]^{-1} \dots\dots\dots (A.3)$$

对于厚度之比小于 0.1 的口模, 用式(4)代替式(A.3)所产生的误差小于 3%。

附 录 B
(资料性附录)
测 量 误 差

B.1 柱塞摩擦产生的误差

柱塞与料筒接触时产生摩擦,通常摩擦力的影响与作用在毛细管或狭缝口模上的压力降相比可以忽略不计,但应确认试验温度下空载运行时的摩擦力可忽略不计。

如果恒速下测量,用离口模入口很近的压力传感器测定压力,上述警示可以忽略。

B.2 材料回流产生的误差

柱塞头与料筒之间的缝隙会使得少量试样在柱塞上回流,而未流进毛细管或狭缝口模,造成测量的剪切速率低于由柱塞速度计算的结果,这种误差通常忽略不计。但在特定条件下,特别是当柱塞在高负荷下低速运行时,有必要进行修正。收集回流柱塞顶部的材料并称重,其质量与相同时间内挤出的质量相比,以测定回流产生的百分误差。

B.3 熔体可压缩性产生的误差

某些流体的可压缩性很大,由于口模壁处的剪切速率是由柱塞的下降速率计算而来,所以流体静压沿口模长度方向下降会产生误差(因此密度降低)。流体密度降低、流动速率增大,导致口模出口处的剪切速率增加。

B.4 口模壁处的流体速度不为零产生的误差

口模中与流动相关的计算是基于流体在口模壁处速度为零的假设。对于高黏性聚合物熔体,聚合物与口模壁之间可能发生滑移。

附录 C

(资料性附录)

毛细管挤出流变试验剪切黏度的测量不确定度

C.1 不确定度分析

被测量 y (被测的量) 的合成不确定度 $u_c(y)$ 能够从函数 $y=f(x_i)$ 的偏导数和参数 x_i 的不确定度 $u(x_i)$ 得到。假设各不确定度的来源互不相关, 合成不确定度 $u_c(y)$ 由和的平方根计算:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^m [c_i u(x_i)]^2} \dots\dots\dots (C.1)$$

式中:

c_i ——与 x_i 有关的灵敏系数(偏导数);

$u(x_i)$ —— x_i 的不确定度。

合成不确定度 $u_c(y)$ 与标准偏差一致, 其相关的置信水平约 68%。假设正态分布, 相当于 95% 的置信水平, 包含因子取 2, 得到扩展不确定度 U , 即合成不确定度的两倍。相对不确定度是某个参数的不确定度与参数值之比。

为测定不确定度, 必须从式(3)、式(7)和式(12)、条款 3.7 和以下公式中先推导出与剪切黏度相关的测量参数的表达式:

$$\gamma = \dot{\gamma}_{ap} \left[\frac{3n+1}{4n} \right] \dots\dots\dots (C.2)$$

$$n = \left[\frac{d \log \dot{\gamma}_{ap}}{d \log \tau} \right]^{-1} \dots\dots\dots (C.3)$$

$$\dot{\gamma}_{ap} = \frac{32Q}{\pi D^3} \dots\dots\dots (C.4)$$

$$Q = \frac{v \pi D_b^2}{4} \dots\dots\dots (C.5)$$

经入口压力降和非牛顿速度分布 (Weissenberg-Robinowitsch 修正) 修正的剪切黏度由式(C.6)给出:

$$\eta = \frac{D^4}{(32LvD_b^2)} \times \left(\frac{4n}{3n+1} \right) \times (p - p_c) \dots\dots\dots (C.6)$$

式中:

$\dot{\gamma}_{ap}$ ——表观剪切速率, 单位为每秒(s^{-1});

Q ——体积流动速率, 单位为立方毫米每秒(mm^3/s);

D ——毛细管直径, 单位为毫米(mm);

v ——柱塞速度, 单位为毫米每秒(mm/s);

D_b ——料筒直径, 单位为毫米(mm);

p ——挤出压力, 单位为帕斯卡(Pa);

p_c ——压力修正项, 单位为帕斯卡(Pa);

L ——毛细管长度, 单位为毫米(mm)。

因此, 用式(C.1)、式(C.2)和式(C.6)测定剪切黏度的合成不确定度 $u_c(\eta)$ 可由式(C.7)给出:

$$u_c(\eta) = \eta \sqrt{\left[\frac{4u(D)}{D} \right]^2 + \left[\frac{u(L)}{L} \right]^2 + \left[\frac{u(v)}{v} \right]^2 + \left[\frac{2u(D_b)}{D_b} \right]^2 + \left[\frac{u(p)^2 + u(p_c)^2}{(p - p_c)^2} \right] + \left[\frac{u(n)}{u(3n+1)} \right]^2} \dots\dots\dots (C.7)$$

剪切速率 $u_c(\dot{\gamma})$ 的合成不确定度由式(C. 8)给出：

$$u_c(\dot{\gamma}) = \dot{\gamma} \sqrt{\left[\frac{3u(D)}{D}\right]^2 + \left[\frac{u(v)}{v}\right]^2 + \left[\frac{2u(D_b)}{D_b}\right]^2 + \left[\frac{u(n)}{n(3n+1)}\right]^2} \dots\dots\dots (C. 8)$$

不确定度 $u(x_i)$ 与 x_i 之比为该参数的相对不确定度，即 $u(D)/D$ 是 D 的相对不确定度。

黏度的温度依赖性和降解的影响可作为附加项并入式(C. 7)中，这样：

$$u_c(\eta) = \eta \sqrt{\left[\frac{4u(D)}{D}\right]^2 + \left[\frac{u(L)}{L}\right]^2 + \left[\frac{u(v)}{v}\right]^2 + \left[\frac{2u(D_b)}{D_b}\right]^2 + \left[\frac{u(p)^2 + u(p_c)^2}{(p - p_c)^2}\right] + \left[\frac{u(n)}{n(3n+1)}\right]^2 + f(d)^2 + f(\theta)^2} \dots\dots\dots (C. 9)$$

式中：

$f(d)$ ——由降解产生的相对不确定度；

$f(\theta)$ ——由黏度的温度依赖性和试验温度误差的综合影响产生的相对不确定度。

$f(\theta)$ 可表示如式(C. 10)所示：

$$f(\theta) = \frac{\partial \eta}{\partial \theta} u(\theta) \dots\dots\dots (C. 10)$$

式(C. 9)用于给出了各分量不确定度值的测定剪切黏度不确定度的评定，式(C. 7)和式(C. 9)用于经修正入口效应和非牛顿速度分布(Weissenberg-Rabinowitsch)的真实剪切黏度的不确定度评定，式(C. 8)用于真实剪切速率的不确定度评定。从这些公式中去掉 n 和 $u(n)$ ，能够推导出表观剪切黏度和表观剪切速率的不确定度评定所用的公式[设定 $u(n)$ 为 0]，在式(C. 7)中用表观剪切黏度 η_{ap} 代替真实剪切黏度 η ，在式(C. 8)中用表观剪切速率 $\dot{\gamma}_{ap}$ 代替真实剪切速率 $\dot{\gamma}$ 。同样，去掉式(C. 7)中的 $u(p_c)$ 和 p_c 两项，能够得到未经修正入口效应的表观剪切黏度的不确定度评定[令 $u(p_c)$ 和 p_c 为 0]。

C.2 工作示例

对于特定样品，基于本标准规定的允差和假设，计算了测定剪切黏度不确定度的各种因素不确定度值，结果列于表 C. 1。为避免不确定度分析过度复杂，用两个口模的剪切黏度测量进行分析：一个 20 mm 的长口模和一个可以忽略长度的短口模，短口模用来确定入口压力降。

对特定仪器进行不确定度分析时，最好利用校准数据来确定实际量的范围，采用正态分布优于矩形分布。

表 C. 1 测定剪切黏度的不确定分量及其评定

分量、符号和单位	评定类型 ^a	概率分布 ^b	除数 ^c	分量的估计值, m	分量的置信区间 ^d	标准不确定度 $u(x)$ ^e	相对不确定度 $u(x)/m$
毛细管长度 L/mm	B	R	$\sqrt{3}$	20	± 0.025	0.014	0.000 7
毛细管直径 D/mm	B	R	$\sqrt{3}$	1	± 0.007	0.004	0.004 0
料筒直径 D_b/mm	B	R	$\sqrt{3}$	15	± 0.007	0.004	0.000 27
压力测量 p/Pa	B	R	$\sqrt{3}$	变化的	量程范围 $\pm 1\%$	—	0.005 8 ^f
压力校准 p_c/Pa	B	R	$\sqrt{3}$	变化的 (假设 $p_c = 0.2p$)	量程范围 $\pm 1\%$	—	0.005 8 ^f
流动速率测量 $Q/(\text{mm}^3/\text{s})$	B	R	$\sqrt{3}$	—	$\pm 1\%$	—	—
柱塞速度 $v/(\text{mm}/\text{s})$	B	R	$\sqrt{3}$	—	$\pm 1\%$ ^g	—	0.005 8 ^g

表 C.1 (续)

分量、符号和单位	评定类型 ^a	概率分布 ^b	除数 ^c	分量的估计值, <i>m</i>	分量的置信区间 ^d	标准不确定度 <i>u</i> (<i>x</i>) ^e	相对不确定度 <i>u</i> (<i>x</i>)/ <i>m</i>
$\log\tau/\log\dot{\gamma}_{sp}$ 斜率, <i>n</i>	A	N	1	0.4	0.03 ^h	0.03	0.075
温度 $\theta/^\circ\text{C}$ (对于 $\theta\leq 200^\circ\text{C}$)	B	R	$\sqrt{3}$	—	$\pm 1.5^\circ\text{C}$	0.87	0.008 7 ⁱ
温度 $\theta/^\circ\text{C}$ ($200^\circ\text{C} < \theta \leq 300^\circ\text{C}$)	B	R	$\sqrt{3}$	—	$\pm 2.5^\circ\text{C}$	1.4	0.014 ^j
温度 $\theta/^\circ\text{C}$ ($\theta > 300^\circ\text{C}$)	B	R	$\sqrt{3}$	—	$\pm 3.5^\circ\text{C}$	2.0	0.020 ^j
由于降解效应挤出压力 随时间的变化	B	R	$\sqrt{3}$	—	$\pm 5\%$	—	0.029 ^k
^{a, b} A类不确定度分量用统计分析的方法评定,基于观测值的变化并假设呈正态分布(N)。B类不确定度分量按本标准给出的允差进行评定。B类分量均按矩形分布(R)进行评定,即实际值落在提供的允差范围内有均等的几率。 ^{c, d, e} 标准不确定度是分量的置信区间(d)除以假设的概率分布(b)下的除数(c)。 ^f 提供的数值是在满量程使用压力传感器,当使用其低量程部分时,该值必须乘以一个系数,如在量程的50%,相对不确定度应为两倍(0.012)。挤出压力 <i>p</i> 和修正压力 <i>p_c</i> 的测量不确定度采用相同的值,规定为压力传感器满量程的1%,也可假设修正压力 <i>p_c</i> 的大小是长口模的挤出压力的五分之一,即 $p_c = 0.2p$。该假设意味着在每个长、短口模上用适当范围的不同传感器。两种情况下用相同的传感器, <i>p_c</i> 的不确定度会很大,用接近5的系数评定。 ^g 由于料筒直径的相对不确定度的贡献可忽略不计,柱塞速度的不确定度与流动速率的近似相同。 ^h 评估 <i>n</i> 分量的置信区间是一个标准偏差。 ^{i, j} 剪切速率的测量不确定度与测试样品的温度依赖性有关,对实验室间比对使用的高密度聚乙烯和玻纤填充聚丙烯样品,基于不同温度下的测量,剪切黏度的温度依赖性因子是1%/°C。对于温度的依赖性因子不同于此的聚合物,相对不确定度值须乘以一个系数,如对于一种温度依赖性为2%/°C的材料,在温度 $\theta \leq 200^\circ\text{C}$ 下,相对不确定度是0.028,假设分量的置信区间等于在空间和时间上温度变化的允差之和。 ^k 在测定可能发生降解的剪切黏度测量不确定度时,按照本标准,假设试验是在挤出压力(黏度)变化不超过5%的一段时间进行的。							

表 C.1 中规定了这些假设的数值,对于不同温差和温度依赖性、只利用压力传感器的部分量程、有和没有降解效应的贡献,分别计算得到的剪切黏度扩展不确定度见表 C.2。假设5%的降解效应,其计算值见括弧内。

表 C.2 测量真实剪切黏度的扩展不确定度

黏度的温度依赖性 %/°C	温度误差 °C	黏度测量的扩展不确定度(95%的置信水平) ^b %			
		用压力传感器 量程的100%	用压力传感器 量程的50%	用压力传感器 量程的20%	用压力传感器 量程的10%
0	—	7.9(9.7)	8.7(10.4)	11.1(12.6)	21.8(22.5)
1	± 1.5	8.1(9.9) ^a	8.8(10.6)	11.3(12.7)	21.9(22.6)
1	± 2.5	8.4(10.2)	9.1(10.8)	11.5(12.9)	22.0(22.7)
3	± 1.5	9.5(11.1)	10.0(11.6)	12.3(13.6)	22.4(23.1)
注:提供的数据用1位小数表示数据趋势,不作为该数据的精密度。					
^a 与表 C.1 列出的相对不确定度一致,温度的相对不确定度用0.008 7。					
^b 由于只使用压力传感器量程的一部分,不包括降解效应[括弧里的值包含了5%的降解效应, $f(d)=0.05$]					

计算出表观剪切速率的扩展不确定度(95%置信水平)约 2.7%,真实剪切速率的扩展不确定度约为 7%,由于对非牛顿速度分布进行 Weissenberg-Rabinowitsch 修正产生的差异以及不确定度均与此相关(通过斜率 n 即 $\log\tau/\log\dot{\gamma}_w$ 的不确定度)。该修正也是在 Weissenberg-Rabinowitsch 修正真实剪切黏度中对所有不确定度贡献显著的一个因素,以上例子中,这一因素单独规定了一个扩展不确定,为真实剪切黏度的 6.8%。

表 C.2 可明显看出,仅用压力传感器量程较低部分的重要影响,只在量程的 10%使用传感器时,不确定度能以 3 倍的系数增加。

不确定度值不考虑由于黏性热和黏度对压力的依赖性引起的误差。这些因素将增大测量不确定度和结果的再现性,特别是不同试验条件下得到的类似剪切速率下的黏度,例如用不同尺寸的口模。

附 录 D
(资料性附录)
ISO 11443:2005 的精密度

已经进行了两次实验室间的精密度试验。第一次于 1990 年完成,包括七个实验室、两种材料(PP 和 PVC)。

在第一次实验室间比对中,使用了两类仪器和两种测量步骤:

- 测量毛细管入口挤出压力的流变仪(四个实验室)和测量柱塞力的流变仪(两个实验室);
- 试验用剪切速率按照数量级递减(两个实验室)或递增(四个实验室)进行。

由两个实验室进行了重复性测验,结果表明测量毛细管入口处压力优于测量作用在柱塞上的力,并且在低剪切速率($<100\text{ s}^{-1}$)不及在高剪切速率($>100\text{ s}^{-1}$),估计重复性分别为 $\pm 10\%$ 和 $\pm 5\%$ 。若使用长口模($L/D>20$),入口角 $\geq 90^\circ$ 时,入口处几何形状的影响可忽略。

由七个实验室进行了方法再现性的评估,测量了 180 °C 和 190 °C 下 PVC 的黏度以及 210 °C 和 240 °C 下 PP 的黏度。结果表明低剪切速率的再现性较高剪切速率的再现性差,分别为 $\pm 20\%$ 和 $\pm 10\%$ 。

测验结果表明,再现性受以下因素影响:

- 在单次试验中被检不同剪切速率的顺序;
- 所用的压力传感器或力传感器的灵敏度:用相同的传感器在高压(高剪切速率)和低压(低剪切速率)下不能进行相同精密度的测量;
- 测定剪切应力的方法:优先在毛细管入口处测量压力,因为这种测量方法更准确。

试验中,毛细管清洁度对结果的影响尚未进行研究。

1996 年,由 20 个实验室使用聚乙烯(PE)和玻纤填充聚丙烯(GFPP)完成了第二次实验室间精密
度试验^[6]。测定挤出压力、入口压力降和剪切黏度的精密度数据见表 D. 1,其中剪切黏度经过了入口效
应和非牛顿流体速率分布两种修正。所示值为 95% 的置信水平、对标准偏差计算值取包含因子为其
2.8 倍而确定。

- 注 1: 收缩比定义为料筒直径与口模直径之比。
- 注 2: 根据参考文献[7]确定标准偏差、重复性限和再现性限(95% 置信水平)。
- 注 3: 见附录 A 至 C。

表 D. 1 挤出流变仪精密度数据

挤出压力的测量			
材料	PE		GFPP
试验温度/℃	190		230
重复性(95％置信水平)	20％		38％
剪切黏度的测量[经过入口压力降和非牛顿速度分布的修正(Weissenberg-Rabinowitsch 修正)]			
材料	PE		GFPP
试验温度/℃	190		230
重复性(95％置信水平)	20％		24％
再现性(95％置信水平)	28％		34％
入口压力降的测量			
材料	PE	PE	GFPP
试验温度/℃	190	190	230
收缩比	15	9.55～15.5	15
再现性(95％置信水平)	42％	50％	56％

参 考 文 献

- [1] CHUNG, B. , COHEN, C. Glass Fiber-Filled Thermoplastics, I. Wall and Processing Effects on Rheological Properties. Polym. Eng. Sci. [J], 1985, 25: 1001-1007.
- [2] LUPTON, J. M. , REGISTER, J. W. Free radical polymerization of methyl methacrylate at high temperatures. Polymer Engineering & science [J]. 1985; 25(4): 232-244.
- [3] BAGLEY, E. B. J. Appl. Physics, 1957, 28: 624.
- [4] EISENSCHITZ, R. , RABINOWITSCH, B. , WEISSENBERG, K. Mitt. Dtsch. Mat. -Prf. -Anst. (Bulletin of German Materials—Testing Institution), Sonderheft 9, 1929: 91.
- [5] MCKELVEY, J. M. Polymer Processing. John Wiley and Sons, New York/London, 1962.
- [6] RIDES, M. , ALLEN, C. R. G. Capillary extrusion rheometry intercomparison using polyethylene and glass-fibre filled polypropylene melts; measurement of shear viscosity and entrance pressure drop, NPL Report CMMT (A) 25, May 1996, National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex, United Kingdom, TW11 0LW.
- [7] ISO document TC 61/SC 5/WG 21 N18 E 14, Determination of the precision of a test method—Practical guide.
-

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
塑料 用毛细管和狭缝口模流变仪测定
塑料的流动性
GB/T 25278—2010

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 2 字数 52 千字
2010年12月第一版 2010年12月第一次印刷

*

书号: 155066 • 1-40807

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533



GB/T 25278-2010