

中华人民共和国国家标准

GB/T 40384—2021

塑料 聚合物熔体瞬态拉伸黏度的测定

Plastics—Determination of the transient extensional viscosity of polymer melts

(ISO 20965:2005, MOD)

2021-08-20 发布

2022-03-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件使用重新起草法修改采用 ISO 20965:2005《塑料 聚合物熔体瞬态拉伸黏度的测定》。

本文件与 ISO 20965:2005 相比，除编辑性修改外主要技术性差异及其原因如下：

——关于规范性引用文件，本文件做了具有技术性差异的调整，以适应我国的技术条件，调整的情况集中反映在第2章“规范性引用文件”中，具体调整如下：

- 用等同采用国际标准的 GB/T 2035 代替 ISO 472(见第3章)。

——将 3.4 中“拉伸应力增长系数”修改为“瞬态拉伸黏度”，并在全文只使用“瞬态拉伸黏度”；

——提高温度传感器分辨率的要求(见 5.3)。

本文件还做了下列编辑性修改：

——将 ISO 20965:2005 中包含要求条款的注改为段，将部分段改为注；

——修改了 3.3 和 3.5 术语的定义，将表述方法改为内涵定义的形式。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国塑料标准化技术委员会(SAC/TC 15)归口。

本文件起草单位：中国石油化工股份有限公司北京化工研究院、中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院、上海金发科技发展有限公司、链行走新材料科技(广州)有限公司、山东道恩高分子材料股份有限公司、中国科学院化学研究所、中广核俊尔(浙江)新材料有限公司、浙江华峰热塑性聚氨酯有限公司、中蓝晨光化工有限公司、安东帕商贸(上海)有限公司、深圳市中安测标准技术有限公司、东莞市中标科技有限公司、中华人民共和国青岛大港海关、广东泰强化工实业有限公司、吉林省产品质量监督检验院、广州威科环保科技有限公司。

本文件主要起草人：郭若海、者东梅、王帆、袁绍彦、施信波、田洪池、刘琛阳、王浩、范东风、刘力荣、刘玉春、刘廷福、朱伟豪、郑建棠、高建国、李满林、李尚禹、王景、杜斌、陈商涛、郭迎迎。

塑料 聚合物熔体瞬态拉伸黏度的测定

1 范围

本文件描述了在恒定应变速率和恒温条件下测定单轴拉伸的聚合物熔体瞬态拉伸黏度的方法。

本文件适用于 Hencky 应变速率在 $0.01 \text{ s}^{-1} \sim 1 \text{ s}^{-1}$ 之间、Hencky 应变最大至 4、温度最高至 $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (见注 1 和注 2)、测量值在 $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s} \sim 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 之间(见注 3)的聚合物熔体瞬态拉伸黏度的测定。

注 1: 使用 Hencky 应变和应变速率(见第 3 章)。

注 2: 应变、应变速率和温度可能超出这些限制值。

注 3: 对于可测量的最小瞬态拉伸黏度,仪器的工作极限是由多种因素共同决定的,包括试样在测试过程中保持其形状的能力以及仪器的分辨率。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;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 2035 塑料术语及其定义(GB/T 2035—2008,ISO 472:1999,IDT)

3 术语和定义

GB/T 2035 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

注: 3.1~3.5 中应变和应变速率的定义由 Whorlow^[1] 给出,恒定 Hencky 应变速率下单轴拉伸的启动流定义由流变学会命名委员会给出^[2]。

3.1

Hencky 应变 Hencky strain

ϵ

伸长率的自然对数,见公式(1):

$$\epsilon = \ln(l/l_0) \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

l ——试样长度,单位为米(m);

l_0 ——试样初始长度,单位为米(m)。

注 1: ϵ 也被称为自然应变或真实应变。

注 2: ϵ 为无量纲的物理量。

3.2

Hencky 应变速率 Hencky strain rate

$\dot{\epsilon}$

Hencky 应变随时间变化的速率,见公式(2):

$$\dot{\epsilon} = 1/l \times \partial l / \partial t \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

t ——时间,单位为秒(s)。

注 1: $\dot{\epsilon}$ 与试样初始长度 l_0 无关。

注 2: $\dot{\epsilon}$ 以秒的倒数(s^{-1})为单位。

3.3

净拉伸应力 net tensile stress

σ_E

单轴拉伸时平行拉伸方向的正应力与垂直拉伸方向的正应力之差,见公式(3):

$$\sigma_E = \sigma_{11} - \sigma_{22} = \sigma_{11} - \sigma_{33} = \sigma_{xx} - \sigma_{yy} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

σ_{ii} ——直角坐标系或轴对称坐标系下的应力张量,单位为帕斯卡(Pa)。

注 1: 拉伸应力增长函数由 σ_E^+ 表示,其中“+”表示启动流。

注 2: σ_E 以帕斯卡(Pa)为单位。

3.4

瞬态拉伸黏度 transient extensional viscosity

η_E^+

单轴拉伸时净拉伸应力和 Hencky 应变速率的比值,见公式(4):

$$\eta_E^+(t, \dot{\epsilon}) = \sigma_E / \dot{\epsilon} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

t ——时间,单位为秒(s);

“+”——表示启动流。

注 1: η_E^+ 也被称为“拉伸应力增长系数(tensile stress growth coefficient)”。

注 2: η_E^+ 是一个瞬态的物理量。

注 3: η_E^+ 以帕斯卡秒(Pa·s)为单位。

3.5

拉伸黏度 tensile viscosity

η_E

瞬态拉伸黏度的极限值,见公式(5):

$$\eta_E(t, \dot{\epsilon}) = \lim_{t \rightarrow \infty} [\eta_E^+(t, \dot{\epsilon})] \dots\dots\dots (5)$$

注 1: 如果能得到稳定的值,则该值表示平衡拉伸黏度。不表现出稳态行为的材料不适用于此类“平衡拉伸黏度”。

注 2: η_E 以帕斯卡秒(Pa·s)为单位。

4 通则

在描述和模拟塑料加工过程时,宜使用 Hencky 应变。本文件中的应变和应变速率均应采用 Hencky 值。

使用拉伸流动方法可获得聚合物熔体拉伸黏弹性定量准确的数据。在采用恒定应变速率法进行拉伸流动测量时,应变速率在整个试样上应是均匀的,并随时间保持恒定。

注 1: 流体单元的 Hencky 应变速率与其初始长度无关,只由该单元内的速度场确定,是一种更合适的流体特征参数。

注 2: 剪切流动的研究一般只涉及稳态行为,与此相反,拉伸流动通常需要描述成瞬态行为。在恒定拉伸应变速率下,材料可能表现出无边界的应力增长行为,即应力随着应变增大而不断增加直到材料失效,也可能应力随着应变增大而达到某个稳定值,从而产生平衡拉伸黏度。后者通常发生在大应变的情况下。因此,平衡拉伸

黏度取决于应变速率,而与应变或时间无关。通常,拉伸黏度是应变、应变速率和温度的函数。

注3: 拉伸流动方法的基本原理是使试样受拉伸变形,通过测量试样上的力和变形,可确定应力、应变以及应变速率,进而计算得到在这一过程中试样瞬态拉伸黏度的变化曲线。

注4: 通常有4种方法进行拉伸流动测量:恒定应变速率法、恒定应力法、恒定力法和恒定速度法。本文件仅描述了第一种方法。

5 设备

5.1 概述

测量装置应包含下列类型之一的夹具(夹具类型决定了仪器结构),示意图见图1~图4,图中使用的符号见8.1:

——A型,双旋转夹具。每个夹具应由单个旋转元件或一对旋转元件组成,图中仅显示成对旋转元件的仪器结构。施加在试样上的力可在固定端或旋转端进行测量。

注: 在固定的夹具上对力进行测量比在移动的夹具上更容易也更精确,避免夹具的振动和惯性将噪声和误差引入力信号中。

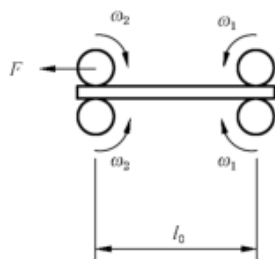


图1 A型测试仪器示意图

——B型,一个旋转夹具和一个固定夹具。旋转夹具应由单个旋转元件或一对旋转元件组成。施加在试样上的力通常在固定端进行测量。

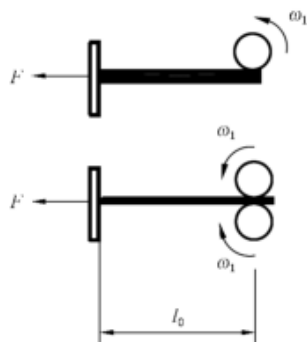


图2 B型测试仪器示意图

——C型,双平移(非旋转)夹具。

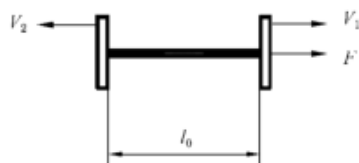


图3 C型测试仪器示意图

——D 型,单平移(非旋转)夹具。

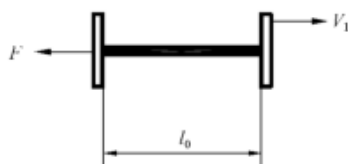


图4 D型测试仪器示意图

在A型、B型、C型或D型仪器结构中,试样均应安装在夹具间并受单轴拉伸。设备应允许在恒温 and 恒定应变速率下,测量或确定施加在试样上的力以及试样的应变和应变速率。试样的应变和应变速率应由夹具的位移和/或速度计算出,或直接通过测量试样的尺寸和/或局部速度得到。

5.2 硅油浴、温控箱

可将试样放置在硅油浴中或带有强制通风的温控箱中来加热。

当用强制通风加热时,可在环绕试样的腔体中使用某种气体来提供所需的测试环境,如氮气以提供惰性气氛。

注1:使用硅油浴时,试样加热速度可能更快。

对于低黏度材料,应使试样在加热和测试过程中得到适当支撑,以避免试样在重力影响下下垂。

注2:使用硅油浴时,试样由于硅油的浮力而获得支撑,特别是当测试温度下硅油和试样的密度相匹配时。使用强制通风的温控箱时,试样能通过气体提供的缓冲作用获得支撑。

部分聚合物可能会吸收硅油。宜通过改变浸入时间,核查浸入时间是否会影响所测的聚合物性能,参见附录A。当需要定量结果时,应进行该项检查。

即便硅油不影响瞬态拉伸黏度对应变(或时间)曲线的形状,也可能会影响材料的失效点。评估硅油对所测聚合物性能的影响时宜同时考虑这两个方面的影响。

可使用替代方法来检查浸入硅油对试样的影响,包括对试样浸入硅油前后的质量或尺寸进行测量,来判断试样是否发生变化,参见附录A。

5.3 温度测量和控制

温度测量装置宜安装在靠近试样的位置,装置不应与试样接触。至少应在两个位置安装温度传感器,以监测沿试样长度方向的温度均匀性。

注:沿试样长度方向的温度均匀性对于测量聚合物熔体的瞬态拉伸流动性质是至关重要的。局部的热点将导致这些区域的应变过大,可能使材料过早失效。特别是对于不具有高应变硬化的材料来说,这种效应更为显著。

不同位置的温度差异应在 $\pm 0.75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内。

温度随时间的变化应在设定温度的 $\pm 1.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内。

温度传感器的分辨率应为 $0.05\text{ }^{\circ}\text{C}$ 或更优,并应使用精度在 $\pm 0.05\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内的装置进行校准。

5.4 应变和应变速率测量

试样的应变和应变速率应通过测量夹具的位移和/或速度来确定,或直接测量试样的尺寸和/或局部速度得到。

可使用光学法或切割法测量测试过程中试样的直径,以得到应变和应变速率,并评估变形的均匀性。

注:使用切割法时,一旦实施切割测试就停止了,因此无法获得材料失效时的数据。

试样局部的速度可用光学法进行测量。

可对试样在夹具上的滑动进行修正。测试时通过其他方法测量试样的直径或局部速度并得到试样

的应变,以获得修正数据。

设备测量应变的精度应在测量值的 $\pm 3\%$ 范围内。

设备测量应变速率的精度应在测量值的 $\pm 3\%$ 范围内。

5.5 力的测量

对于试样在测试过程中受到的力,应根据力的大小选择合适的方法进行测量,例如使用板簧装置。

注 1: 测试聚乙烯时,对于直径约 3 mm 的试样,测得的力的峰值最大约 1 N。

力值测量装置的分辨率不宜大于满量程值的 0.1%。

设备测量力值的精度应在满量程值的 $\pm 2\%$ 范围内。

注 2: 力值测量装置的精度宜在测量值的 $\pm 2\%$ 范围内(特别是在力值较小的情况下要进行精确测量时),但该要求在力传感器量程范围的小力值区域可能难以实现。

5.6 校准

应定期对流变仪的力、位移、位移速率和温度等值进行校准。

由于测量值(特别是力的测量值)可能对温度敏感,因此宜在测试温度下进行校准。

注: 无已知的可证标准物质用于检查这类仪器的校准。

在使用某些参考物质检查仪器的校准时,参考物质的瞬态拉伸黏度以及试样的尺寸宜与仪器正常操作期间使用的接近。

6 取样和试样制备

6.1 取样

取样方法,包括任何特殊的试样制备和引入流变仪的方法,除另有约定外,应符合相关材料标准的规定。

当样品或试样具有吸湿性或含有挥发性成分时,应将其密封储存以防止或尽量减少对测量的影响。在制备试样之前可对样品进行干燥。

试样应能代表被采样的材料。重复测试可用于识别批次间或批次内产品的变化。

6.2 试样制备

试样横截面应为圆形或矩形。

圆柱形试样可由挤出、注塑、传递模塑或压塑制得。

条状试样可由挤出、注塑、压塑或从片材切割制得。

圆柱形试样的长径比宜大于 10。可测量长度或直径不同的试样,得到不同长径比下的测试数据,来评估末端效应的大小,并确定其对测量结果的影响。

注: 长径比大于 10 是为了降低末端效应,但是较长的试样会导致能达到的最大应变速率降低。

试样应不含有任何可见的杂质、空隙或气泡。试验前后,试样不应出现任何明显的变色。

对于圆柱形试样,应在沿长度方向至少 3 个位置上测量试样的直径 D 。将试样旋转 90° 后重复测量。根据这些测量值计算直径平均值。

对于矩形试样,应在沿长度方向至少 3 个位置上测量宽度和厚度,计算宽度 b 和厚度 h 的平均值。

根据以上测量值计算试样的横截面积。

试样的直径、宽度和厚度应均匀,偏差在其平均值的 $\pm 2\%$ 内。

6.3 试样安装

试样可由夹具夹住或用粘合剂固定在螺柱上,再夹在仪器上。

可使用合适的高温环氧粘合剂进行固定。将试样末端通过丁烷火焰进行处理,再浸入浓硫酸中 30 s。除了要粘合的部位外,应防止试样的其他部分暴露于火焰或酸中。将试样的末端浸入粘合剂中,然后粘在螺柱上。将试样连带螺柱放入烘箱中,在适宜的时间-温度条件下进行固化(例如 100 °C 持续 1 h)。测试前先冷却试样。

7 试验步骤

7.1 试样加载

将试样安装在流变仪中。

测量夹具间试样的长度,精确到测量值的 1%。

试样安装后,将其浸入硅油浴或放置在温控箱中(见 5.2)。为了减少试样升温和平衡所需的时间,尽可能在放入试样前将油浴或温控箱的温度升到测试温度。使试样和设备在测试温度下达到热平衡,该时间记为平衡时间。

可改变试样在测试前处于油浴或温控箱里的时间,得到不同平衡时间下的数据,来检查试样是否达到热平衡,以及硅油、降解、交联和其他时间依赖效应对试样的影响,以评估平衡时间对测量结果的影响。

注 1: 对于直径约 3 mm 的试样,在测试温度为 150 °C 的硅油中进行测试时,平衡时间约 5 min。

可能需要对加热过程中试样的热膨胀进行修正;如果在温度平衡时没有夹住试样,可能也需要对试样应力松弛产生的影响进行修正。这两种效应都会导致试样尺寸(即厚度和宽度,或直径)的变化,需要考虑在内。

注 2: 如,对 PE-HD 的测量结果表明,从 25 °C 加热到 100 °C 时其密度降低了 20%,对于圆柱形试样,如果仅考虑直径变化,则试样直径增加约 10%。此外,对于挤出试样,如果在热平衡时不夹住试样,则试样应力松弛可能导致其长度恢复(收缩),试样尺寸(例如直径)则相应增加。

7.2 试样预处理

可在测试前施加已知确定的应变来预处理试样,并在进行测试之前使应力松弛至零。

7.3 试验

使试样在恒定应变速率下拉伸,直到试样失效或达到设定的应变值。

记录力、夹具速度、应变和应变速率等数据随时间的变化。

使用第 8 章中适用的公式分析数据。需要时,可对机器柔量、末端效应、应变和应变速率误差以及试样的热膨胀或应力松弛等效应进行修正。

可能需要检查材料是否降解或交联,特别是在低应变速率下测试时间较长的情况下。同时检查试样是否过早失效、在夹具处断裂或滑脱。

可通过改变试样在测试前和测试过程中浸入油浴或在温控箱中的时间,来检查降解、交联和硅油对试样的影响,然后评估这些效应对测量结果的影响。

8 拉伸流动测量分析

8.1 符号

在 8.2 中使用的符号含义如下：

- v —— 试样末端瞬态分离速度,单位为米每秒(m/s);
- V —— 试样末端的速度(仅用于 C 型和 D 型仪器),单位为米每秒(m/s);
- ω —— 旋转夹具的角速度,单位为弧度每秒(rad/s);
- r —— 旋转夹具的半径,单位为米(m);
- t —— 时间,单位为秒(s);
- l_0 —— 试样初始长度,单位为米(m);
- l —— 时间 t 时的试样长度,单位为米(m);
- A_0 —— 试样初始横截面积,单位为平方米(m²);
- A —— 时间 t 时的试样横截面积,单位为平方米(m²);
- F —— 力,单位为牛顿(N);
- ϵ —— Hencky 应变,无量纲;
- $\dot{\epsilon}$ —— Hencky 应变速率,单位为秒的倒数(s⁻¹);
- σ_E —— 净拉伸应力,单位为帕斯卡(Pa);
- η_E^+ —— 瞬态拉伸黏度,单位为帕斯卡秒(Pa·s)。

8.2 拉伸流动分析

8.2.1 概述

重新排列 Hencky 应变方程,时间 t 时的试样长度由公式(6)计算:

$$l = l_0 e^{\epsilon} \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中:

- l_0 —— 试样初始长度;
- l —— 时间 t 时的试样长度;
- ϵ —— Hencky 应变。

在恒定 Hencky 应变速率 $\dot{\epsilon}$ 下, Hencky 应变由公式(7)计算:

$$\epsilon = \dot{\epsilon} t \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中:

t —— 时间。

时间 t 时的试样长度可由公式(8)计算:

$$l = l_0 e^{\dot{\epsilon} t} \quad \dots\dots\dots (8)$$

假设试样的体积不变,则

$$l_0 A_0 = l A \quad \dots\dots\dots (9)$$

式中:

- A_0 —— 试样初始横截面积;
- A —— 时间 t 时的试样横截面积。

净拉伸应力 σ_E ,表示为施加到试样上的力 F 与横截面积 A 的比值,由公式(10)表示:

$$\sigma_E = \frac{F}{A} \quad \dots\dots\dots (10)$$

代入公式(8)和公式(9)得到:

$$\sigma_E = \frac{F e^{\dot{\epsilon} t}}{A_0} \quad \dots\dots\dots (11)$$

瞬态拉伸黏度,即净拉伸应力和 Hencky 应变的比值,由公式(12)计算:

$$\eta_E^+ = \frac{F e^{\dot{\epsilon} t}}{A_0 \dot{\epsilon}} \quad \dots\dots\dots (12)$$

8.2.2 A 型和 B 型仪器的分析(旋转夹具)

对于 A 型仪器,试样的有效长度等于试样接触旋转夹具的切线点之间的距离。对于 B 型仪器,试样的有效长度等于固定夹具与试样接触旋转夹具的切线点之间的距离。试样的有效长度由图 1 和图 2 中的 l_0 表示。由于试样卷绕在旋转夹具上,试样有效长度 l_0 在试验期间保持不变。试样有效末端瞬态分离速度 v 由公式(13)计算:

$$v = (\omega_1 + \omega_2) r \quad \dots\dots\dots (13)$$

式中:

ω_1, ω_2 ——旋转夹具的角速度;

r ——旋转夹具的半径。

公式(13)假设了试样在旋转夹具中没有滑移。对于 B 型仪器,有 $\omega_2 = 0$ 。

注 1: 对于 A 型仪器,角速度 ω_1 和 ω_2 不需要相等。

分离速度也可由公式(14)计算:

$$v = \partial l / \partial t \quad \dots\dots\dots (14)$$

使用公式(2)中 Hencky 应变速率的定义,有效长度为 l_0 的试样的应变速率由公式(15)计算:

$$\dot{\epsilon} = \frac{(\omega_1 + \omega_2) r}{l_0} \quad \dots\dots\dots (15)$$

对于具有以恒定角速度旋转的单夹具或双夹具的仪器,应变速率是恒定的。

注 2: 由于力传感器具有一定的柔量,试样长度可能随着力的大小而改变,从而影响应变速率的均匀性。

应变 ϵ 是应变速率相对于时间的积分,由于应变速率是恒定的,代入公式(7)得到:

$$\epsilon = \frac{(\omega_1 + \omega_2) r t}{l_0} \quad \dots\dots\dots (16)$$

净拉伸应力由公式(11)计算,瞬态拉伸黏度由公式(12)计算,视情况代入应变速率。

8.2.3 C 型和 D 型仪器的分析(平移夹具)

对于 C 型和 D 型仪器,试样末端(即夹具)的分离速度 v 由公式(17)计算:

$$v = V_1 + V_2 \quad \dots\dots\dots (17)$$

式中:

V_1, V_2 ——夹具的速度。

代入公式(8)和公式(14)得到,

$$V_1 + V_2 = l_0 \dot{\epsilon} e^{\dot{\epsilon} t} \quad \dots\dots\dots (18)$$

式中:

l_0 ——试样初始长度。

对于指定的恒定应变速率,夹具的速度之和是由公式(18)定义的关于时间的函数。对于指定的恒

定应变速率,应变由公式(7)计算,净拉伸应力由公式(11)计算,瞬态拉伸黏度由公式(12)计算。

在单个平移夹具(D型仪器)的情况下, $V_2=0$ 。

9 精密度

1998年^[3]6个实验室进行了关于拉伸流变方法的比对实验,结果表明,瞬态拉伸黏度的差别高达约 $\pm 60\%$ 。试验所用的应变速率在 0.01 s^{-1} 到 1 s^{-1} 之间,测得的瞬态拉伸黏度主要在 $5\times 10^4\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 到 $3\times 10^6\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 之间。瞬态拉伸黏度的峰值的差别高达约 $\pm 100\%$ 。比对实验所用材料是能在 $190\text{ }^\circ\text{C}$ 下稳定2 h以上的高密度聚乙烯,材料提供给各实验室后分别制备试样,测试温度为 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $190\text{ }^\circ\text{C}$ 。

注:此处的瞬态拉伸黏度的差别排除了短时间/低应变下的数据,在该区域下测量设备的分辨率不足以可靠地测量较低的力值,使得数据差别更大。这是因为测量误差与待测力的大小有较大关系,而力的大小又强烈依赖于应变。上述数值反映了参与比对实验的多种仪器的实验结果。

瞬态拉伸黏度测量的不确定度分析参见附录B。

10 试验报告

试验报告应包括以下信息:

- a) 标明采用本文件;
- b) 试验编号;
- c) 试验日期;
- d) 操作员标识;
- e) 受试材料的完整标识;
- f) 试样尺寸;
- g) 材料预处理以及试样制备和加载方法的详细信息;
- h) 所用仪器信息;
- i) 测试温度设定值,以摄氏度表示;
- j) 试样平衡时间和预处理情况;
- k) 热稳定持续时间,以秒表示;
- l) 测试持续时间,以秒表示;
- m) 夹具速度;
- n) 根据需要的下列测量值,以应变、应变速率、温度和时间的函数表示:
 - 净拉伸应力,以帕斯卡为单位,
 - 瞬态拉伸黏度,以帕斯卡秒为单位;
- o) 数据修正情况;
- p) 任何可目视观察到的试样过早失效或降解;
- q) 偏离本文件的任何商定的测试条件。

附录 A

(资料性)

检查浸入硅油或其他流体浴中的试样的溶胀

可通过改变试样浸入时间,来评估浸入时间对所测聚合物性能的影响。如果试样性能随着浸入时间的不同而发生变化,表明试样达到热平衡的时间不够,或者试样吸收了影响其性能的浸入液(例如硅油),又或者试样发生降解、交联或其他与时间相关的变化。

评估浸入对试样影响的方法还包括测量其质量和尺寸。但是这些方法不能用来确定浸入对试样拉伸性能的影响,质量和尺寸的变化只是表明试样性能可能受到影响。

根据所用方法,视情况测量试样在室温的质量或尺寸。然后将试样浸入测试温度下的硅油(或其他流体)中,持续相当于整个试验的时间,包括试样热平衡所需的时间。试样不进行拉伸,也不需要用夹具固定。之后将试样从硅油中取出并干燥。不宜使用溶剂从试样表面除去痕量的硅油,因为溶剂本身可能会影响试样。再次对试样的质量或尺寸进行测量。

但是,试样质量的增加可能只是由于表面残留的硅油,而非吸收的硅油。如有必要,对此进行检查和修正,称重一个类似的试样,放入冷硅油中并立即取出。然后使用与浸入完整试验时间的试样相同的方法将其干燥,并再次称重。此时质量的变化是由于试样上无法通过干燥除去的痕量硅油造成的,宜使用该值修正在测试温度浸入硅油中的试样质量的增加。

比较浸入前后质量和尺寸的变化,可评估浸入是否影响试样。当在测试温度下浸入硅油的试样的质量增加,则表明试样吸收了硅油,性能可能受影响。

当试样的尺寸变化导致了体积增大,则该尺寸变化也表明试样吸收了硅油。但是试样的尺寸容易因各种原因发生变化,如试样在制备过程中引入的应力发生了松弛。因此,只有试样的体积发生变化才能判断其吸收了硅油。宜确定试样尺寸和体积测量的不确定度,以评估体积变化是否显著。

附录 B

(资料性)

瞬态拉伸黏度测试的不确定度

B.1 概述

在测试过程中试样通常会受较大的拉伸变形,特别是在高应变条件时,试样的横截面积明显下降,所测力值也相应大幅降低,测量的不确定度显著增加。要理解和量化所得结果的准确性置信水平,需要知道测量的不确定度,特别是与力值测量的准确性和分辨率相关的不确定度。

本附录介绍了对具有一个旋转夹具和一个固定夹具的拉伸流变仪(即 B 型仪器)的瞬态拉伸黏度测量的不确定度分析。给定每个测量组分的不确定度,可用文中的公式计算瞬态拉伸黏度的不确定度。根据所介绍的原理,也可对其他结构的仪器进行类似分析。更多详细信息可见参考文献^[5]。

B.2 不确定度分析总则

被测量 y (要测量的量)的组合不确定度 $u_c(y)$ 可由函数的偏导数和参数的不确定度来确定。假设各个不确定度来源不相关,组合不确定度 $u_c(y)$ 可由公式(B.1)计算:

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

式中:

c_i ——与输入量 x_i 相关的灵敏度系数(偏导数);

$u(x_i)$ ——输入量 x_i 的不确定度。

组合不确定度 $u_c(y)$ 对应于一个标准偏差,因此具有约 68% 的置信水平。假定其满足正态分布,则通过使用 2 倍的覆盖系数(即相当于 2 个标准偏差),可确定对应 95% 置信水平的扩展不确定度 U 。相对不确定度是不确定度与该量的值之比。

B.3 瞬态拉伸黏度测试的不确定度分析

给定瞬态拉伸黏度 η_E 的表达式,见公式(12),其中 $\omega_2 = 0$,为了清晰起见,省略掉 ω_1 的下标“1”,代入公式(16),得到公式(B.2):

$$\eta_E = \frac{Fl_0 e^{\left(\frac{\omega r}{l_0}\right)}}{A_0 \omega r} \quad \dots\dots\dots (\text{B.2})$$

灵敏度系数 c_i 由公式(B.3)~公式(B.8)计算:

$$\frac{\partial \eta_E}{\partial F} = \frac{l_0 e^{\left(\frac{\omega r}{l_0}\right)}}{A_0 \omega r} \quad \dots\dots\dots (\text{B.3})$$

$$\frac{\partial \eta_E}{\partial A_0} = \frac{-Fl_0 e^{\left(\frac{\omega r}{l_0}\right)}}{A_0^2 \omega r} \quad \dots\dots\dots (\text{B.4})$$

$$\frac{\partial \eta_E}{\partial r} = \frac{Fl_0}{A_0 \omega} \left[\frac{-e^{\left(\frac{\omega r}{l_0}\right)}}{r^2} + \frac{\omega t e^{\left(\frac{\omega r}{l_0}\right)}}{l_0 r} \right] \quad \dots\dots\dots (\text{B.5})$$

$$\frac{\partial \eta_E}{\partial \omega} = \frac{Fl_0}{A_0 r} \left[\frac{-e^{\left(\frac{\omega r}{l_0}\right)}}{\omega^2} + \frac{r t e^{\left(\frac{\omega r}{l_0}\right)}}{l_0 \omega} \right] \quad \dots\dots\dots (\text{B.6})$$

$$\frac{\partial \eta_E}{\partial l_0} = \frac{F}{A_0 \omega r} \left[e^{\left(\frac{\omega r}{l_0}\right)} - \frac{\omega t e^{\left(\frac{\omega r}{l_0}\right)}}{l_0} \right] \quad \dots\dots\dots (\text{B.7})$$

$$\frac{\partial \eta_E}{\partial t} = \frac{F e^{\left(\frac{\sigma}{t_0}\right)}}{A_0} \quad \dots\dots\dots (B.8)$$

瞬态拉伸黏度的组合相对不确定度由公式(B.9)计算:

$$\left(\frac{u_{\eta_E}}{\eta_E}\right)^2 = \left(\frac{\partial \eta_E}{\partial F} \frac{u_F}{\eta_E}\right)^2 + \left(\frac{\partial \eta_E}{\partial A_0} \frac{u_{A_0}}{\eta_E}\right)^2 + \left(\frac{\partial \eta_E}{\partial r} \frac{u_r}{\eta_E}\right)^2 + \left(\frac{\partial \eta_E}{\partial \omega} \frac{u_{\omega}}{\eta_E}\right)^2 + \dots\dots\dots (B.9)$$

$$\left(\frac{\partial \eta_E}{\partial l_0} \frac{u_{l_0}}{\eta_E}\right)^2 + \left(\frac{\partial \eta_E}{\partial t} \frac{u_t}{\eta_E}\right)^2$$

式中偏导数由公式(B.3)~公式(B.8)给出。

以类似的方式,应变速率的组合相对不确定度由公式(B.10)计算:

$$\left(\frac{u_{\dot{\epsilon}}}{\dot{\epsilon}}\right)^2 = \left(\frac{u_{\omega}}{\omega}\right)^2 + \left(\frac{u_r}{r}\right)^2 + \left(\frac{u_{l_0}}{l_0}\right)^2 \quad \dots\dots\dots (B.10)$$

应变的组合相对不确定度见公式(B.11):

$$\left(\frac{u_{\epsilon}}{\epsilon}\right)^2 = \left(\frac{u_{\omega}}{\omega}\right)^2 + \left(\frac{u_r}{r}\right)^2 + \left(\frac{u_t}{t}\right)^2 + \left(\frac{u_{l_0}}{l_0}\right)^2 \quad \dots\dots\dots (B.11)$$

注:上述不确定度公式中除力值外的参数值都相对容易确定。力值参数的难点在于,在高应变下力值大幅下降,因此随着测试的进行,力值的相对不确定度将显著增加。为了确定其在测量瞬态拉伸黏度时对组合不确定度的贡献,需要进一步分析。

试验中试样承受的力 F 由公式(B.12)计算:

$$F = \sigma_E A \quad \dots\dots\dots (B.12)$$

式中:

A —— 试样横截面积;

σ_E —— 净拉伸应力。

代入瞬态拉伸黏度 η_E^+ (见 3.4),则公式(B.12)变为公式(B.13):

$$F = \eta_E^+ \dot{\epsilon} A \quad \dots\dots\dots (B.13)$$

代入公式(6),公式(9)和公式(16)得到:

$$F = \eta_E^+ \dot{\epsilon} A_0 e^{\left(\frac{\sigma}{t_0}\right)} \quad \dots\dots\dots (B.14)$$

假定使用幂律模型可较好地拟合瞬态拉伸黏度与时间的函数(见图 B.1),数据拟合直线的方程式可由公式(B.15)计算:

$$\log(\eta_E^+) = m \log t + \log(\eta_{E,0}^+) \quad \dots\dots\dots (B.15)$$

当 $t = 1 \text{ s}$ 时, $\eta_E^+ = \eta_{E,0}^+$ 。公式(B.15)中 $\eta_{E,0}^+$ 和 m 为常数。

公式(B.15)可重写为公式(B.16):

$$\eta_E^+ = \eta_{E,0}^+ t^m \quad \dots\dots\dots (B.16)$$

测试时的力值可写成公式(B.17):

$$F = \eta_{E,0}^+ t^m \dot{\epsilon} A_0 e^{\left(\frac{\sigma}{t_0}\right)} \quad \dots\dots\dots (B.17)$$

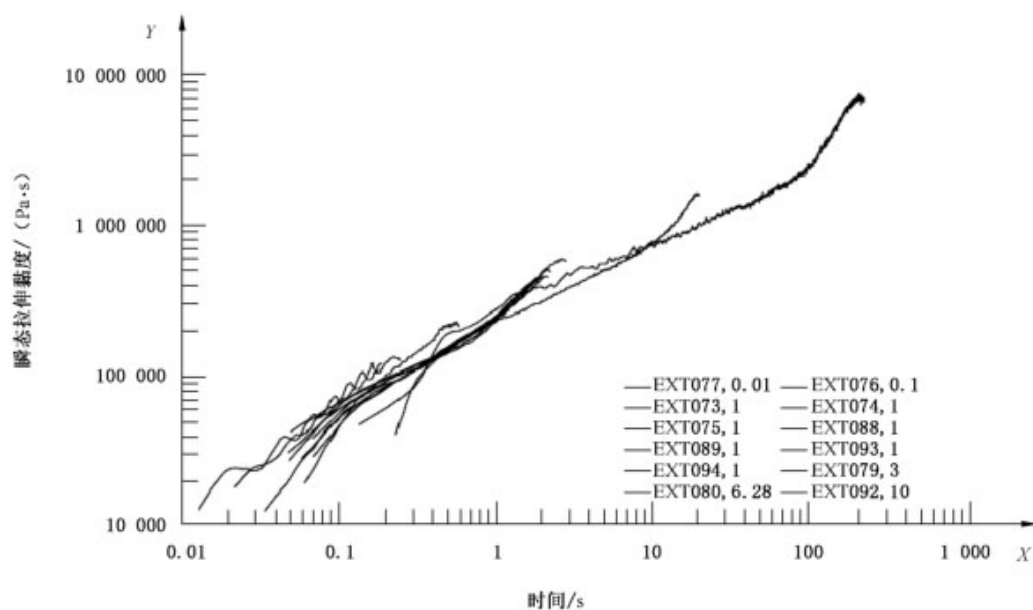
给定 $\eta_{E,0}^+$ 和 m 的值,力 F 为时间的函数,同时假定所有的应变速率数据都落在同一主曲线上,见图 B.1,忽略额外的应变硬化现象,力也是应变的函数。因此,在高应变力值减小的情况下,可较准确地确定力 F 的相对不确定度。

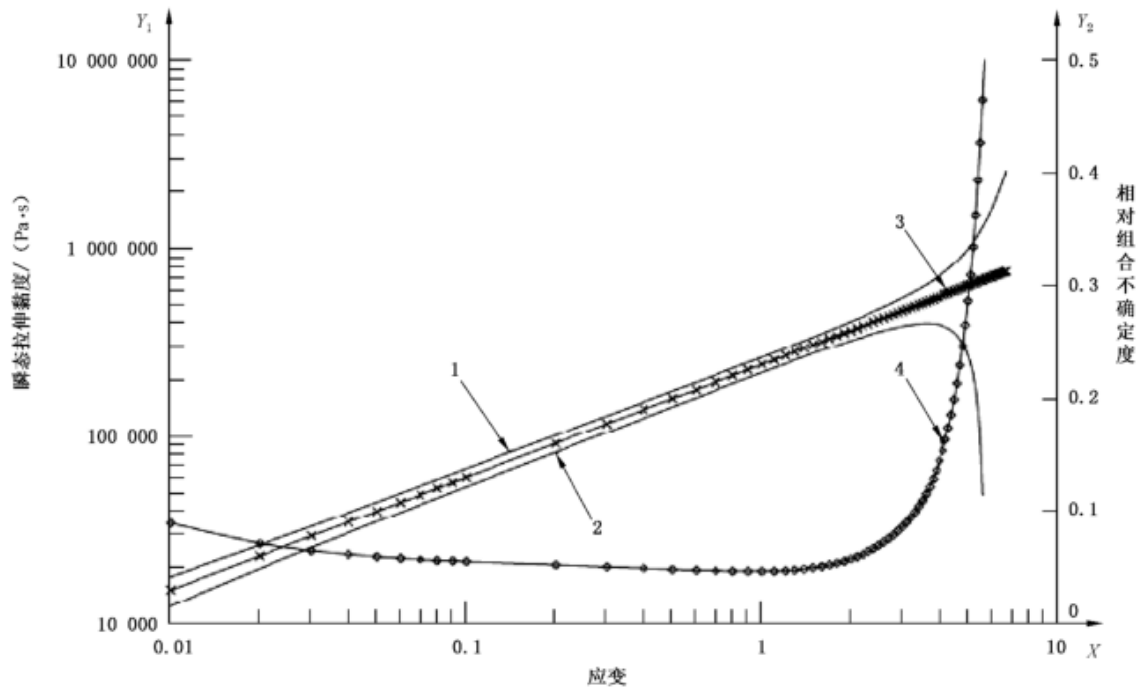
表 B.1 给出了高密度聚乙烯(PE-HD)在 150°C 和应变速率约 1 s^{-1} 情况下的不确定度分析。将瞬态拉伸黏度以及使用公式(B.9)和 2 倍覆盖系数计算的 95% 置信区间进行作图,见图 B.2。图中曲线清楚地显示了在高应变下测量不确定度显著增加,主要原因是在高应变下试样横截面积大幅降低,导致力值测量不确定度增加。代表 95% 置信区间的扩展不确定度在应变 3.3 时约为 $\pm 20\%$,应变 4.8 时约为 $\pm 50\%$,应变 5.7 时约为 $\pm 100\%$ 。

表 B.1 拉伸试验各参数的值和不确定度示例

[PE-HD(HGH000)在 150 °C 和应变速率约 1 s^{-1} 时,估计 $\eta_{E,0}^+ = 2.4 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}, m = 0.6$]

参数量	符号	单位	类型	概率分布	除数	值, x	范围, $\pm$	标准不确定度, u_x	相对不确定度, u_x/x
力	F	N	B	均匀分布	$\sqrt{3}$	变量	0.016	0.009 2	变量
试样有效长度	l_0	m	B	均匀分布	$\sqrt{3}$	0.1	0.003	0.001 7	0.017
角速度	ω	rad/s	B	均匀分布	$\sqrt{3}$	5.0	0.015	0.008 7	0.001 7
旋转半径	r	m	B	均匀分布	$\sqrt{3}$	0.02	0.000 75	0.000 43	0.022
时间	t	s	B	均匀分布	$\sqrt{3}$	变量	0.024	0.014	变量
初始面积 ^a	A_0	m^2	B	正态分布	1	8.6×10^{-6}	3.7×10^{-7}	3.7×10^{-7}	0.043
注: 标准不确定度由量的范围除以除数得到。									
^a 计算值基于试样独立正交测量的假设。									

图 B.1 在 150 °C 下应变速率从 0.01 s^{-1} 到 10 s^{-1} 对 PE-HD 拉伸行为的影响^[4]



标引序号说明:

- 1——95%置信区间上限;
- 2——95%置信区间下限;
- 3——瞬态拉伸黏度;
- 4——相对组合不确定度。

图 B.2 对 PE-HD 在 150 °C 和应变速率 1 s⁻¹ 时瞬态拉伸黏度的不确定度分析, 得到 95% 的上下置信带
[显示的是关于一个标准偏差的相对组合不确定度值(右侧 Y 轴)]

参 考 文 献

- [1] Whorlow, R.W., Rheological Techniques, Ellis Horwood, London, 1992
 - [2] Dealy, J.M., J. Rheology, 39(1), January/February 1995, pp. 253-265
 - [3] Rides, M., Allen, C.R.G., and Chakravorty, S., Intercomparison of extensional flow characterisation techniques for polymer melts: tensile stretching and converging flow methods, NPL Report CMMT(A)171, April 1999, National Physical Laboratory, UK
 - [4] Rides, M. and Allen, C. R. G., Extensional flow properties of polymer melts using stretching flow methods, Measurement Good Practice Guide No. 18, May 1999, National Physical Laboratory, UK
 - [5] Rides, M., Determination of the uncertainties in transient extensional viscosity testing, NPL Report CMMT(A)303, November 2000
-

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
塑料 聚合物熔体瞬态拉伸黏度的测定
GB/T 40384—2021

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址: www.spc.org.cn

服务热线: 400-168-0010

2021年8月第一版

*

书号: 155066 · 1-67934

版权专有 侵权必究



GB/T 40384-2021