



中华人民共和国国家标准

GB/T 1232.4—2017/ISO 289-4:2003

未硫化橡胶 用圆盘剪切黏度计进行测定 第4部分：门尼应力松弛率的测定

Rubber, unvulcanized—Determinations using a shearing-disc viscometer—
Part 4: Determination of the Mooney stress-relaxation rate

(ISO 289-4:2003, IDT)

2017-07-12 发布

2018-02-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

GB/T 1232《未硫化橡胶 用圆盘剪切黏度计进行测定》拟分为以下四个部分：

- 第1部分：门尼黏度的测定；
- 第2部分：初期硫化特性的测定；
- 第3部分：无填料的充油乳液聚合型丁苯橡胶 Delta 门尼值的测定；
- 第4部分：门尼应力松弛率的测定。

本部分为 GB/T 1232 的第4部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分使用翻译法等同采用 ISO 289-4:2003《未硫化橡胶 用圆盘剪切黏度计进行测定 第4部分：门尼应力松弛率的测定》。

本部分由中国石油和化学工业联合会提出。

本部分由全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会(SAC/TC 35)归口。

本部分起草单位：赛轮金宇集团股份有限公司、怡维怡橡胶研究院有限公司、朝阳浪马轮胎有限责任公司、中国石化集团资产经营管理有限公司巴陵石化分公司、风神轮胎股份有限公司、三角轮胎股份有限公司、山东玲珑轮胎股份有限公司、贵州轮胎股份有限公司、广州丰力橡胶轮胎有限公司、杭州朝阳橡胶有限公司、北京橡胶工业研究设计院、北京瑞达宇辰仪器有限公司、江苏明珠试验机械有限公司、江苏新真威试验机械有限公司、泰州市罡杨橡塑有限公司、上海法森检测技术有限公司、北京化工大学、东莞市科技咨询服务中心。

本部分主要起草人：杨文真、程洪方、朱毅、刘爱芹、李春香、苗亚芬、段青兵、李尚英、任绍文、麻天成、倪淑杰、许秋焕、栾德文、朱家顺、冯萍、杨向荣、葛红薇、陈家辉、纪雪华、谢君芳、李静、陈立芳、陈磊、包达飞、沈克会、阚智谦、孙志清、龚剑鸣、俞福熙、房志坚。

引 言

GB/T 1232.1—2016 中定义的门尼黏度,是被广泛采纳的橡胶特征参数之一。然而仅靠门尼黏度的结果还不能有效表征橡胶的其他流变性能。比如,门尼黏度不能反映生胶和未硫化橡胶的弹性特征^[2]。黏性和弹性的变化是相对独立的,因此,有必要研究一种可以包含两种特征参数测试的试验过程。

门尼黏度测试在特定的剪切速率下进行,并且胶料表现出与剪切速率相关的黏性。测试随剪切速率变化的橡胶门尼黏度所需的复杂测试设备已经具备。一般来讲,这类设备的操作复杂,测试结果解读困难,不适合作为当前的标准质量控制工具。

正如文献[3]所述,在未硫化橡胶流变学中,门尼应力松弛与弹性效应相关。门尼应力松弛相对容易测量,且只需在标准门尼黏度测试结束后额外增加几秒钟的时间就能测得。门尼应力松弛率参数与门尼黏度相互独立。

门尼应力松弛结合常规的门尼黏度,可以更好地描述未混炼及混炼的未硫化橡胶的黏-弹特性^[14]。门尼应力松弛测试已被推荐为质量控制工具^{[4][9]}。

本部分所描述的门尼应力松弛短时间间隔测量方法是经过改进的评估程序。使用短时间间隔评估相比长时间间隔评估具有更好的再现性。

用短时间间隔方法,可以在门尼应力松弛试验中获得橡胶流变性能的一个主要参数——门尼应力松弛速率(MSR),即转矩随时间的衰减率^{[16][17][18][19]}。

门尼应力松弛率也曾被称做“斜率”,而“斜率”有时呈正值也有时呈负值。本部分所述方法使用一个特定的评估区间,参数结果始终为正值,并采用特定名称^{[6][7][8][15]}。

数据表明,尽管使用短时间评估间隔,本方法仍然可以区分具有不同高分子量组分的聚合物(EPDM)。

未硫化橡胶 用圆盘剪切黏度计进行测定

第4部分:门尼应力松弛率的测定

1 范围

GB/T 1232 的本部分规定了使用圆盘剪切黏度计测量生胶或未硫化混炼胶的应力松弛率(MSR)的方法,本方法通过门尼黏度的测量获得材料除黏性响应之外的弹性响应特征。

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 1232.1—2016 未硫化橡胶 用圆盘剪切黏度计进行测定 第1部分:门尼黏度的测定(ISO 289-1:2014,IDT)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

门尼应力松弛率 Mooney stress-relaxation rate

MSR

门尼黏度测试结束时转子停转后,在规定的时间内,转矩和时间的对数线性回归曲线斜率的绝对值。

注:门尼应力松弛率测试是一种时间跨度很宽的应力松弛测试,本测试在规定的松弛时间间隔内对聚合物的结构敏感。

4 原理

本试验是在门尼黏度测试结束后立刻进行门尼转矩衰减的测试。门尼黏度测试结束后转子突然停止旋转,记录转矩随时间的衰减关系。按照理论假设的幂律定律有效性,在短时间间隔内评估转矩的变化率。

5 设备

使用 GB/T 1232.1—2016 规定和校准的设备。此外,该设备圆盘应能在 0.1 s 的时间内停止旋转,为静止转子重置转矩零点至静态零点,并在转子停转之后至少每 0.2 s 记录一次转矩值。

注1:转子静止和旋转时的转矩零点不同。建议每次测量前将旋转转子的转矩零点重置。这也会导致在预热时出现负的转矩信号,如图1。

注2:推荐使用隔离膜。隔离膜聚合物的类型和厚度对结果是有影响的。本部分是基于使用 20 μm 、DSC 峰值温度为 161 $^{\circ}\text{C}$ (第二次加热曲线)的聚丙烯薄膜。

6 试样制备

按照 GB/T 1232.1—2016 中规定进行试样制备。

7 测试温度和时间

使用 GB/T 1232.1—2016 中规定的测试条件。

8 测试步骤

紧接着 GB/T 1232.1—2016 第 7 章所述的步骤进行以下测试。

如果测试时设备不能连续地记录门尼黏度值,需按照 GB/T 1232.1—2016 的规定绘制曲线图。

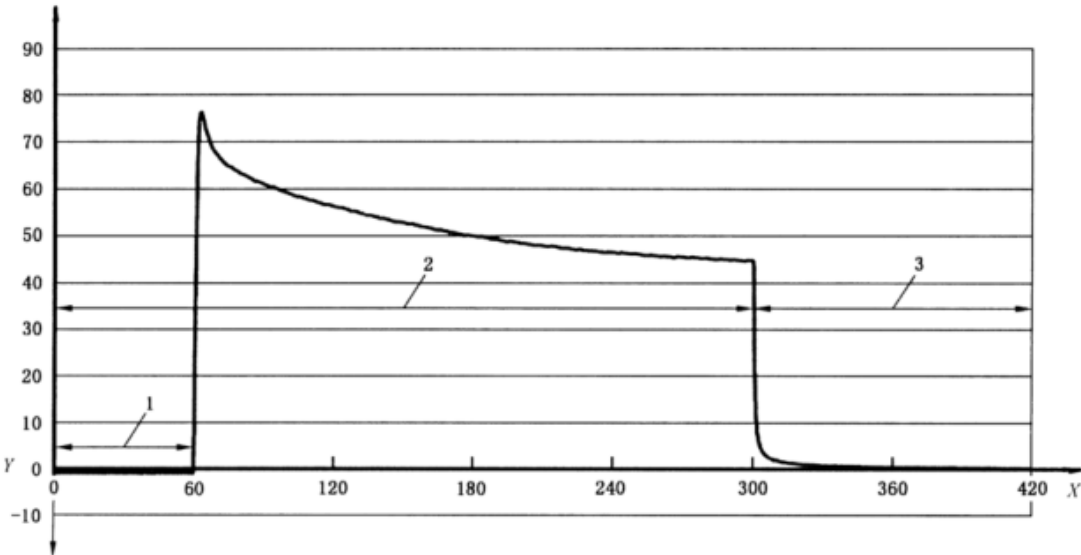
注 1: 强烈推荐使用自动记录仪。推荐使用专门的数据采集软件,以实现自动化计算。

门尼黏度测试结束时,在 0.1 s 内圆盘停止旋转,重置静止转子的转矩零点至静态零点,并至少每 0.2 s 记录一次转矩值。

注 2: 重置转矩至静态零点是必要的,这是因为在圆盘静止状态下,材料一旦完全松弛,则用于门尼黏度测试时的动态零点将会产生负转矩值。转子停转后大多数聚合物的转矩松弛非常迅速,因此必须自动进行零点重置和松弛转矩值记录。

松弛数据在转子停转 1.6 s 后开始收集,持续到停转后 5.0 s。通常会得到 18 个数据点。典型的门尼黏度试验和随后的应力松弛试验曲线如图 1 所示。

注 3: 使用不同的评估时间间隔或者不同的数据采集方案会导致不同的门尼应力松弛率结果。因为随着松弛时间的延长信噪比信号会降低,所以评估时间间隔越长,误差可能越大。在本部分中大部分试验都是基于 EPDM。对于其他的聚合物,不同的评估时间间隔和/或数据采集方式可能更合适。与本部分的差异宜经过供应商和客户的认可,通常应在测试报告中说明。



说明:

1 —— 预热时间;

2 —— 门尼黏度部分;

3 —— 应力松弛部分;

X —— 时间 t , 单位为秒(s);

Y —— 转矩 T , 门尼单位。

图 1 包含门尼应力松弛部分的门尼黏度曲线

9 结果计算和表示

对门尼应力松弛率数据(转矩随时间变化的数据)的分析包括:

- a) 绘制转矩(门尼单位)对时间(s)的 lg-lg 的双对数变化曲线,如图 2 所示;
- b) 计算材料响应的幂律模型常数,按式(1)进行计算:

$$T = k(t)^{\alpha} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

T ——应力松弛试验中测得的门尼值(转矩);

k ——为常数,等于转子停转后 1 s 时的转矩值(门尼单位);

t ——转子停转后的时间,单位为秒(s);

α ——是确定应力松弛率的一个指数。

对式(1)两侧进行对数变换,就得到式(2):

$$\lg T = \alpha(\lg t) + \lg k \quad \dots\dots\dots (2)$$

这是一个以 α 为斜率的线性回归方程, $\lg k$ 等于截距, $\lg T$ 和 $\lg t$ 分别为因变量和自变量。 $\lg T$ 和 $\lg t$ 的曲线图见图 2, 图中曲线的斜率($\lg T / \lg t$)等于 α 。将斜率的绝对值 $|\alpha|$ 四舍五入取小数点后 3 位就得到了门尼应力松弛率。

按如下格式表示试验结果:

$$\text{MSR} = 0.941 \pm 0.006$$

注:在这个表达式中值 0.006 代表了该回归分析的标准误差,它是计算 MSR 值的随机误差的估计值。其计算式如下:

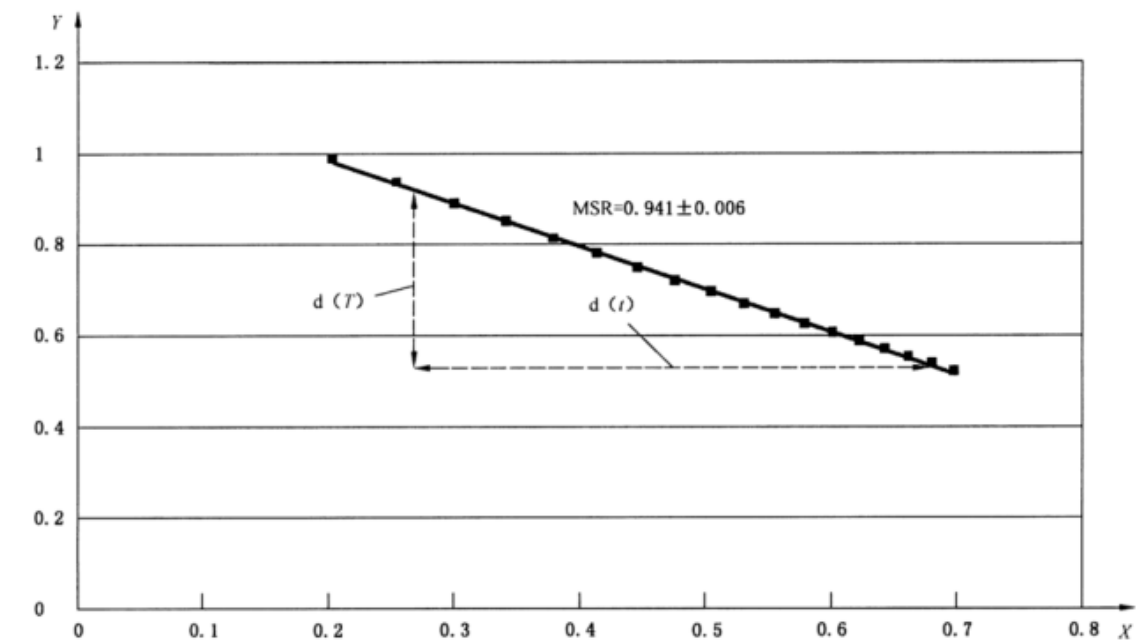
$$\sqrt{\frac{\frac{1}{n-2} \sum e_i^2}{\sum (X_i - \bar{X})^2}} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

n ——测量次数;

e_i ——测量值与基于线性回归所得估计值的差值,即残差。

MSR 结果宜始终与门尼黏度结果一起进行报告。



$y = -0.9414x + 1.1724; R^2 = 0.9994; \text{标准偏差} = 0.0059$

说明：

X —— $\lg(t)$ ；

Y —— $\lg(T)$ 。

图 2 门尼应力松弛率参数

10 试验报告

试验报告应包括以下内容：

- a) GB/T 1232.1—2016 第 10 章所描述的所有信息；
- b) 本部分名称及编号；
- c) 所用门尼黏度试验机的生产厂家和型号；
- d) 所用的松弛时间间隔(如果不同于第 8 章中的规定)；
- e) 门尼应力松弛率(MSR),精确至小数点后 3 位；
- f) MSR 的标准误差(用于回归分析的部分计算),精确至小数点后 3 位；
- g) 任何不包括在本部分内的或视为可选的操作。

附 录 A
(资料性附录)
精密度说明

A.1 测试程序

在 2001 年进行了用于评估门尼应力松弛率试验精密度的多试验室测试项目 (ITP), 采用了 ISO/TR 9272 中描述的规则和步骤。

本次 ITP 使用了 14 种聚合物, 1~6 号聚合物为三元乙丙橡胶, 7~14 号聚合物为非三元乙丙橡胶。这些聚合物的详情见表 A.1。6 个实验室参与了本次 ITP, 本次试验以 1 型精密度进行评价, 在两周内每隔 3 天进行一次试验。

表 A.1 门尼应力松弛率的精密度结果

聚合物	门尼黏度	门尼应力松弛率							
	平均值	平均值	实验室内			实验室间			实验室数量
			s_r	r	(r)	s_R	R	(R)	
EPDM-1	76.9	0.393	0.001 3	0.003 7	0.95	0.004 9	0.013 7	3.49	6
EPDM-2	72.8	0.447	0.001 5	0.004 1	0.91	0.005 1	0.014 2	3.18	6
EPDM-3	80.2	0.538	0.002 4	0.006 8	1.26	0.006 4	0.017 6	3.31	6
EPDM-4	55.5	0.750	0.010 7	0.030 1	4.01	0.016 1	0.045 1	6.01	6
EPDM-5	24.5	0.750	0.012 6	0.035 2	4.69	0.042 5	0.119 1	15.88	6
EPDM-6	46.7	0.931	0.018 8	0.052 7	5.66	0.024 9	0.069 6	7.48	6
IIR-1	78.2	0.234	0.002 2	0.006 2	2.64	0.003 3	0.009 2	3.95	5
IIR-2	51.7	0.623	0.004 7	0.013 2	2.12	0.007 1	0.020 0	3.21	5
SBR1712	54.2	0.334	0.002 1	0.005 9	1.77	0.004 1	0.011 5	3.45	6
SBR1500	49.6	0.415	0.002 7	0.007 7	1.86	0.006 9	0.019 2	4.64	6
NBR-1	77.9	0.343	0.002 4	0.006 7	1.95	0.005 1	0.014 2	4.13	6
NBR-2	81.6	0.373	0.001 1	0.003 1	0.84	0.005 2	0.014 5	3.88	6
NBR-3	30.7	0.424	0.004 8	0.013 5	3.18	0.011 9	0.033 2	7.84	6
NBR-4	32.3	0.571	0.003 7	0.010 5	1.83	0.016 0	0.044 9	7.87	6
s_r —— 实验室内标准差(测量单位); r —— 重复性(测量单位); (r) —— 重复性(平均水平的百分比); s_R —— 实验室间标准差(总实验室间偏差,测量单位); R —— 再现性(测量单位); (R) —— 再现性(平均水平的百分比)。									

本次 ITP 确定的精密度结果不可用于接收或拒绝任何批次材料或产品的测试,除非有文件表明本次精密度评价结果确实适用于该测试产品或材料。

A.2 精密度结果

A.2.1 总述

表 A.1 给出了精密度结果,精密度数据以每种聚合物的应力松弛率平均值进行排序,其重复性和再现性陈述在 A.2.2 和 A.2.3 中给出。

A.2.2 重复性

本方法关于列表中聚合物的重复性,或本领域的精密度,已经在表 A.1 中给出。两个独立的测试结果(通过正确使用本部分获得的),超出列表中给出的 r (测量单位)和 $(r)(\%)$ 值的范围,是不可信的,那就是说有(结果)来自于其他的考察群体,如出现此类情况,需进行一些适当的调查行动。

重复性(r)一般在 $1\% \sim 6\%$ 的范围内。一般情况下,非 EPDM 的材料试验的重复性比 EPDM 稍好。

A.2.3 再现性

本方法关于列表中聚合物的再现性,全球领域的精密度,已经在表 A.1 中给出。两个独立的测试结果在不同的实验室获得(通过正确使用本部分),超出列表中给出的 R (测量单位)和 $(R)(\%)$ 值的范围,是不可信的,那就是说有(结果)来自于其他的考察群体,如出现此类情况,需进行一些适当的调查行动。

再现性(R)除 EPDM-5 值为 16% 外都在 $3\% \sim 8\%$ 的范围内。从整体情况来看,两类聚合物的再现性没有明显的差异。

A.3 实验室间协议

虽然所有实验室所得到的 14 种聚合物的平均斜率值有很好的 consistency (只有一个例外),仍有两个实验室几种聚合物的结果在计算实验室间标准偏差时产生了离群值(在 5% 显著水平上)。这些异常值按照 ISO/TR 9272 中所述使用特殊的修正值取代。对于 ITP 要求参与的实验室有一个最小的数目(6 个),离群值的剔除会减少实验结果精密度评估时的自由度,从而对最终的精密度产生严重的影响。因此一个对实验室参与个数有最小要求的 ITP,离群结果的替代选择是必要的。使用通过保持数据的分布特征的特殊过程获得的、会降低平均偏差和方差的替代值来代替离群值。

A.4 偏差

偏差是测试值和参考值或者真值之间的差值,因本测试方法没有参考值,所以无法确定偏差。

参 考 文 献

- [1] HEYRMAN, J., Quality requirements, increasing pressure on raw materials suppliers, Proceedings of the international conference—Various aspects of ethylene propylene based polymers, Leuven, April 16-17, 1991, pp. XXIV/6
- [2] BREEMHAAR, W., KOOPMANN, R., MARKERT, J. and NOORDERMEER, J., Comparative Evaluation of Various Processability Test Methods on Four Classes of Raw Rubber, *Kautschuk + Gummi-Kunststoffe*, 46 (1993) pp. 957-967
- [3] STRUIK, L.C.E., On Mooney Viscosity and Mooney Stress Relaxation I, *Journal of Applied Polymer Science*, 74 (1999) pp. 1207-1219
- [4] FRIEDERSDORF, C.B. and DUVDEVANI, I., The Application of Mooney Stress Relaxation to Quality Control of Elastomers, *Rubber World*, 211-4 (1995) pp. 30-34
- [5] VISSER, G.W. and AMERICA, R.J.H., Advances in Product Consistency. Mooney Stress Relaxation as a Quality Control Tool, 8th international seminar on elastomers, Le Mans, May 11th, 2001
- [6] KOOPMAN, R. and KRAMER, H., Improvement of Standard Rheological Test for Better Material Characterization, *Journal of Testing and Evaluation*, 12 (1984) pp. 407-414
- [7] BURHIN, H.G. and SPREUTELS, W., MV2000 Mooney Viscometer: Mooney Relaxation Measurements on Raw Polymers and Compounded Rubber Stocks, *Kautschuk + Gummi-Kunststoffe*, 43 (1990) pp. 431-436
- [8] DI MAURO, A., DE RUDDER, P.J. and ETIENNE, J.P., New rheometer and Mooney technology, *Rubber World*, January, 201-4 (1990) pp. 25-31 and 57
- [9] MOGHE, S. R., Dynamic Stress Relaxometer, a new Processability Instrument, *Rubber Chemistry and Technology*, 49 (1976) pp. 247-257
- [10] VENNEMANN, N. and LÜPFERT, S., Mooney-relaxationsprüfung mit FFT-Analyse, *Kautschuk + Gummi-Kunststoffe*, 44 (1991) pp. 270-282
- [11] For IIR see DUVDEVANI, I., Processability by Mooney Relaxation for Isobutylene Elastomers, *Rubber World*, 217-4 (1998) pp. 18-21
- [12] DRAPER, N.R. and SMITH, H., *Applied regression analysis*, second edition, ISBN 0-471-02995-5, John Wiley & Sons, New York, 1981, pp. 8-23
- [13] ISO/TR 9272: 1986, Rubber and rubber products—Determination of precision for test method standards
- [14] LEBLANC, J.L., Stress relaxation related to rubber processability, *European Rubber Journal*, February, 1980, pp. 20-28
- [15] MALE, F.J., Mooney stress testing for SBR processability, *Rubber World*, 215-2 (1996) pp. 39-42 MEIJERS, P.W.L.J., MAAG, L.R., BEELEN, H.J.H. and VAN DE VEN, P.M., Advances in EPDM Production Technology: Controlled long chain Branching as the key to improved product performance and consistency, *Kautschuk + Gummi-Kunststoffe*, 52 (1999) pp. 663-669
- [16] BEELEN, H.J.H., MAAG, L.R. and NOORDERMEER, J.W.M., Understanding the Influence of Polymer and Compounding Variations on the Extrusion Behaviour of EPDM Compounds, ACS Rubber Division Autumn Meeting, 1997 Cleveland, OH paper 61
- [17] BEELEN, H.J.H., High Performance EPDM Polymers Based on Controlled Long Chain

Branching High

Performance EPDM Polymers Based on Controlled Long Chain Branching, *Kautschuk + Gummi-Kunststoffe*, 52 (1999), pp. 406-412

[18] STELLA, G. and WOUTERS, G., The influence of EP polymer structure on production efficiency, IRC 2000 Helsinki
