

前 言

本标准等同采用国际标准 ISO 3417:1991。

1977 年国际标准化组织发布了 ISO 3417:1977《橡胶——用摆动圆盘硫化仪测定橡胶的硫化特性》。1991 年国际标准化组织对 ISO 3417—1977 进行了修定,并发布了修定后的标准 ISO 3417:1991。修定后的标准在技术内容上对注释和试验报告有较大修改,并且增加了附录 A。附录 A 是对试验的精密密度计算作了概述(本附录 A 仅供参考)。

本标准修订原国家标准 GB/T 9869—88《橡胶用摆动圆盘硫化仪测定橡胶的硫化特性》。

本标准从生效之日起,同时代替 GB/T 9869—88。

本标准的附录 A 是提示的附录。

本标准由中华人民共和国化学工业部提出。

本标准由化学工业部北京橡胶工业研究设计院归口。

本标准起草单位:上海轮胎橡胶(集团)股份有限公司大中华橡胶厂。

本标准起草人:狄琛,黄晓华。

本标准 1988 年 7 月首次发布。

本标准委托化工部北京橡胶工业研究设计院负责解释。

ISO 前言

ISO(国际标准化组织)是一个世界性的各国家标准团体(ISO 成员团体)的联合机构。制定国际标准的工作通常由 ISO 各技术委员会进行。凡对已建立技术委员会的某专业感兴趣的每个成员团体,都有权参加该委员会。与 ISO 有联系的各政府的或非政府的国际组织,也可参加这一工作。

经技术委员会采纳的国际标准草案,在由 ISO 理事会批准为国际标准之前,要先发给各成员团体通过。

国际标准 ISO 3417 由 ISO/TC 45“橡胶和橡胶制品”技术委员会制定。

第二版取消和代替了第一版(ISO 3417—1977),在这版上加入了一个有关特殊方法精密度的附录(这个国际标准附录 A 只是作为参考)。

中华人民共和国国家标准

橡胶胶料硫化特性的测定 (圆盘振荡硫化仪法)

GB/T 9869—1997
idt ISO 3417:1991

代替 GB/T 9869—88

Rubber—Measurement of vulcanization
characteristics with the oscillating
disc curemeter

1 范围

本标准规定了用圆盘振荡硫化仪测定胶料的方法。
本标准适用于用圆盘振荡硫化仪测定胶料硫化特性。

2 原理

2.1 将胶料试样放入具有规定初始压力并保持硫化温度的密闭试验模腔内。一个埋入试样中的双圆锥圆盘以一个小的摆动振幅振荡。圆盘振荡使试样产生剪切应变,测定试样对圆盘的反作用力(转矩),此力取决于胶料的刚度(剪切模量)。

在一般情况下,转矩与胶料的刚度成正比,但在高转矩的情况下,圆盘轴与传动装置会产生弹性变形,因此不可能在所有的试验条件下转矩与刚度都成正比。此外,在小振幅变形条件下,应变中会有相当大的弹性成分,对常规检验来说,可不必进行校正。

2.2 随着硫化开始,胶料试样的刚度增大。当记录仪的转矩上升到稳定值或最大值时,便得到一条时间与转矩的关系曲线,即硫化曲线(见图1)。曲线的形状与试验温度和胶料特性有关。

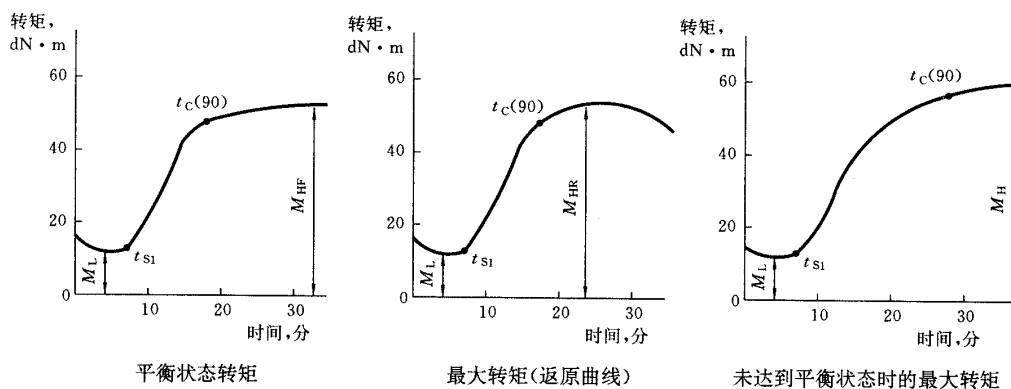


图1 硫化曲线类型

2.3 从硫化曲线上可以得到如下测量值:

M_L : 最小转矩。

t_{Sx} : 超过 M_L 之后,转矩增加 x 单位的时间。

$t_C(y)$: 达到最大转矩的 $y\%$ 的硫化时间。

国家技术监督局 1997-09-26 批准

1998-04-01 实施

M_{HF} :平衡状态的转矩。

M_{HR} :最大转矩(返原曲线)。

M_H :经规定时间后,在没有获得平衡值或最高值的曲线上所达到的最大转矩。

最小转矩 M_L 取决于胶料在低剪切速率下的刚度和粘度。硫化起始时间 t_{S_0} 是衡量加工安全性的标准。正硫化时间 $t_c(y)$ 是根据最大转矩的某一百分比来测定的。而最大转矩是试验温度下充分硫化的硫化胶刚度的量度。硫化速度指数是硫化曲线上升的斜率。

3 仪器

3.1 硫化仪

硫化仪是由温度受控制的模腔和腔内的双圆锥圆盘组成,圆盘轴被紧固在传动轴上,并以一个小的摆动振幅振荡。作用到圆盘的转矩表示胶料对圆盘的阻力,通过记录仪便得到一条转矩对时间的曲线。

模型与圆盘的关系,如图 2 所示。

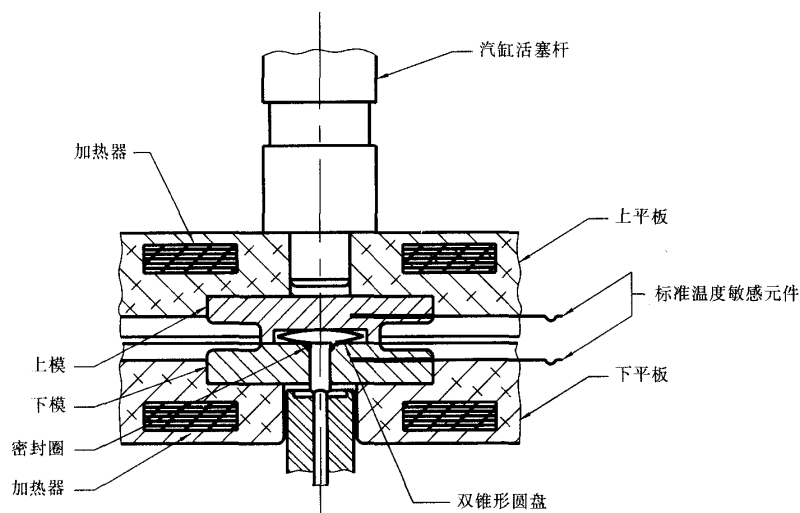


图 2 硫化仪组件

3.2 模腔

3.2.1 模型应由硬度不低于 HRC50 的不变形工具钢制成。它的几何图形如图 3 和图 4 所示。可以减少圆盘和橡胶之间的打滑现象的适宜方法是按模型的设计使用,或在整个试验过程中加稳定压力。按照图 3 和图 4 中给出的尺寸,在上、下模上都钻孔,以便能插入温度敏感元件。模腔表面应每隔 20° 刻有矩形沟槽,以使滑动减至最小。图 3 中给出了下模尺寸。上模应当刻有相同的沟槽,图 4 中给出了上模的尺寸。

3.2.2 下模中心开一圆孔,以便插入圆盘轴杆。为了防止胶料在试验过程泄漏,孔中应装配一个稳定的低摩擦力的密封圈。

3.3 模腔闭合

使用具有 (11.0 ± 0.5) kN 压力的气缸闭合模型,在整个试验过程中模腔应保持在密合状态。

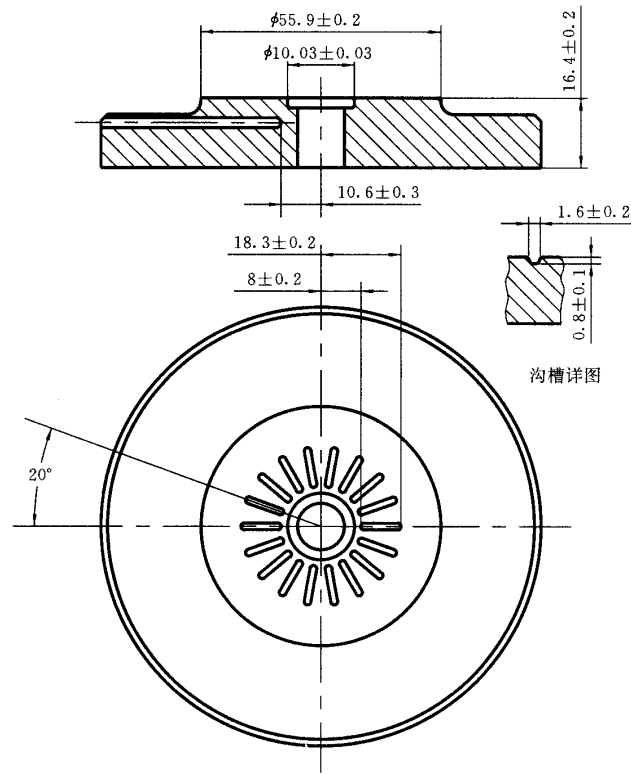


图 3 下模

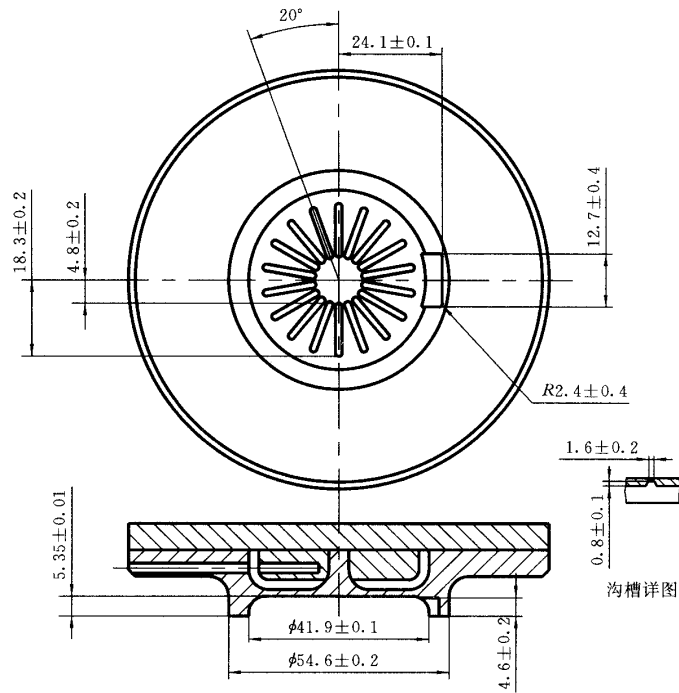


图 4 上模

3.4 圆盘

双锥形圆盘用硬度不低于 HRC 50 的不变形的工具钢制成。圆盘的形状如图 5 所示,表 1 列出了圆盘的主要尺寸。

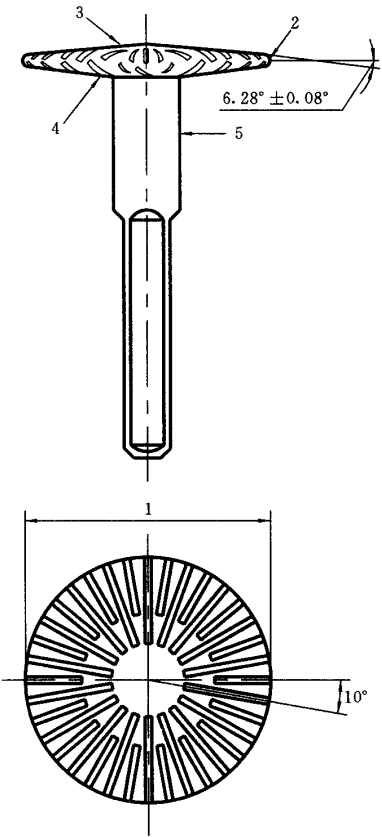


图 5 双圆锥圆盘

表 1 圆盘尺寸 mm

代 号	名 称	尺 寸	公 差
S	直径	35.55	±0.01
T	半径	0.80	±0.03
V ¹⁾	沟槽宽度	0.80	±0.05
	沟槽深度	0.8	±0.1
	沟槽长度	最小 7.5	
		最小 12.5	
W ¹⁾	沟槽宽度	0.80	±0.05
	沟槽深度	0.8	±0.1
	沟槽长度	最小 7.5	
		最小 9.5	
X	直径	9.51	±0.01
	圆盘轴杆圆形		
	部分长度	20.0	±0.5
	圆盘轴杆方形		
	部分长度	35.0	±0.5

1) 上下表面沟槽应错位 5°

3.5 圆盘振荡

圆盘振荡频率为 $1.7\text{ Hz} \pm 0.1\text{ Hz}$ ，在特殊用途中，允许使用 $0.05\text{ Hz} \sim 2\text{ Hz}$ 的其他频率。空模腔时，圆盘围绕中心位置的最大角位移量应为 $1.00^\circ \pm 0.02^\circ$ （总振幅为 2° ）。空模腔时，圆盘振幅必须保持在 $1.00^\circ \pm 0.02^\circ$ 不变。但是因转矩的增加而引起振荡角度的减小，其值必须保持一个线性的关系，其斜率应小于 $0.05^\circ/\text{N} \cdot \text{m} \pm 0.002^\circ/\text{N} \cdot \text{m}$ 。必须配备既能检验振荡初始振幅，又能检验随着施加转矩而引起振幅下降的适宜的检验装置。

在特殊用途中，也可采用其他和振幅，采用不同的频率或振幅得到的结果不同。

注：为了防止试样与模腔或圆盘之间打滑，应定期清洗圆盘和模腔（见 7.2.3）。如用于生产质量控制，可采用 3° 的初始振幅，这样可以提高试验的灵敏度。

3.6 转矩测量系统

3.6.1 测量

使用能与振荡圆盘所需转矩成正比的转矩传感器，测定圆盘的转矩。

3.6.2 记录

记录仪对转矩满量程偏转的响应速度不得超过 1 s 。记录精度应为扭矩满量程的 $\pm 0.5\%$ 。记录仪应有 $0 \sim 2.5\text{ N} \cdot \text{m}$ ， $0 \sim 5.0\text{ N} \cdot \text{m}$ ， $0 \sim 10.0\text{ N} \cdot \text{m}$ 三个转矩量程。

3.7 温度测量

3.7.1 模腔温度测量系统其控制精度为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。使用插入模腔内的热电偶或其它适宜的温度传感器定期检查和校准模腔温度。

3.7.2 模型应装在电热铝平板之间，用温度控制器控制每块平板的温度，使之在稳态下的温度波动不超过 $\pm 0.3^\circ\text{C}$ ，如果模腔温度调至 $(150 \pm 0.3)^\circ\text{C}$ ，则将 $(23 \pm 5)^\circ\text{C}$ 的试样置入模腔 2 min 后，热传导作用使恢复温度与初始温度的差应在 1°C 以内。

4 转矩传感器和记录仪的校准

4.1 应对记录仪和转矩传感器进行校验，一种方法是在转矩测量电路中加入一个电阻，以模拟所施加的特定转矩值。

4.2 另一种方法是采用砝码或校准过的扭力弹簧来校准转矩测量系统。

4.3 为了检测硫化仪之间的差异或单台硫化仪在使用中出现的变化，用标准胶料进行试验检查是有益的。该胶料的剪切模量应与正常试验的生产胶料的剪切模量相等或者稍大，标准胶料应该是均匀稳定的，在正常的条件，用校准过的硫化仪做若干个试验，并确定标准胶料的中位数曲线。硫化仪在使用时的微小变化或者硫化仪之间存在的微小差异，均可由转矩控制装置中的微调来补偿，使用标准胶料以后的试验能与所确定的中位数曲线相符合，如果观察到与中位数曲线有大的偏差，应视为不正常结果，应该查找产生偏差的原因和对硫化仪进行必要的维修和保养。

5 试样

5.1 试样为直径约 30 mm ，厚度约 12.5 mm 的圆片，或体积约为 8 cm^3 的试样最好，试样应从没有气泡的胶片上裁取。

注：实际上最佳尺寸的试样可以通过使用最佳体积的胶块来获得。

5.2 试样的体积不得过大或过小，试样过大溢胶量过多会使试验早期阶段模腔过度冷却，从而影响试验结果；试样过小充不满模腔，也会造成试验误差。

6 试验温度

推荐的试验温度为 $100^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ ，必要时也可使用其他温度。其温度的波动为 $\pm 0.3^\circ\text{C}$ 。

7 试验步骤

7.1 试验准备

把装有圆盘的模腔加热到试验温度。然后将记录仪上的记录笔调至记录纸指示的零转矩和零时间的位置上,并选好转矩量程。

7.2 装试样

7.2.1 打开模腔,将试样放在圆盘顶部,在5 s内使模腔完全闭合。

当试验粘性较强胶料时,可在圆盘下面和试样上面衬垫合适的薄膜材料,以防胶料粘在模腔上。

7.2.2 从模型闭合的瞬间起计算时间,圆盘可在零时间处开始启动,也可在零时以后开始启动,但圆盘开始启动时间不得超过模腔闭合后1 min。

7.2.3 试验过程中,部分胶料的沉积物,可能粘附在圆盘和模腔上,这样会影响最终的转矩值,建议每天试验一些稳定的胶料,以检查这种情况,如果圆盘和模腔粘着胶料较多,可以用一种柔软磨料轻轻磨去,但这项操作必须特别小心,以保持沟槽的锐角及其尺寸。为了避免磨损可用超声波清洗,也可用无腐蚀性的清洗剂把沉积物除去。如果用溶剂或清洗剂时,清洗后的最初两组试验结果应作废。

8 试验结果表示

从硫化曲线上取得下列值:

8.1 剪切值

M_L :最小转矩,用 $N \cdot m$ 表示。

M_{HF} :平衡状态的转矩,用 $N \cdot m$ 表示。

M_{HR} :最大转矩(返原曲线),用 $N \cdot m$ 表示。

M_H :经规定时间后,在没有获得平稳值或最高值的曲线上所达到的最大转矩值,用 $N \cdot m$ 表示。

8.2 时间值

t_{Sr} :超过 M_L 之后,转矩增加 x 单位的时间,用 min 表示。

$t_c(y)$:达到最大转矩的 $y\%$ 的硫化时间(见 8.4),用 min 表示。

$t'_c(y)$:转矩增加到 $M_L + 0.01y(M_H - M_L)$ 的硫化时间(见 8.3),用 min 表示。

8.3 不同百分比的硫化时间

除非另有规定,建议使用下列参数。

t_{S1} :超过 M_L 之后,转矩增加 $0.1 N \cdot m$ 的时间,用 min 表示。

$t'_c(50)$:转矩达到 $[M_L + 0.5(M_H - M_L)]$ 的时间,用 min 表示。

$t'_c(90)$:转矩达到 $[M_L + 0.9(M_H - M_L)]$ 的时间,用 min 表示。

如果用 3° 的振幅来代替 1° 标准振幅,那么应用 t_{S2} 取代 t_{S1} ;即超过 M_L 之后,转矩增加 $0.2 N \cdot m$ 的时间,用 min 表示。

8.4 硫化速度指数

$100/[t_c(y) - t_{Sr}]$,它与硫化速度曲线在陡峭区域内的平均斜率成正比。

9 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- a) 样品说明:
 - (1) 一个对样品及其橡胶类别的详细描述;
 - (2) 配方的说明。
- b) 试验方法和试验说明:
 - (1) 对国际标准的参考;

- (2) 硫化仪使用的说明；
 - (3) 模腔尺寸；
 - (4) 规定的振荡幅度,报告上应为总位移的一半。例如,当总位移为 2° 时,报告上写 1° ；
 - (5) 振荡频率如果不是优选值,用 Hz 表示；
 - (6) 所选择的转矩量程,用 $N \cdot m$ 表示；
 - (7) 记录仪的进纸速度,用 mm/min 表示；
 - (8) 预热时间,用 min 表示；
 - (9) 硫化温度,用 $^\circ C$ 表示。
- c) 从硫化曲线上得到的试验结果: M_L , M_{HR} 或 M_{HF} 或 M_H , t_{Sx} , $t_C(y)$ 。
- d) 试验日期。
- e) 试验人。

附录 A

(提示的附录)

精 密 度

A1 概述

本附件中精密度计算方法是根据 ISO/TR 9272:1986 制定的,此计算方法可以表示重复性 $r, (r)$ 和再现性 $R, (R)$ 。该标准名为:《橡胶和橡胶制品——测试方法标准精密度的测定》,可以用来对精密度概念和学术名称进行鉴定。

1984 年后期拟定了一个实验室测试的方法(ITP)。在实验室中制备并混炼 4 种带不同硫化时间的胶料,密封在金属箔的口袋中,再分发给欧亚和南北美洲的 19 个国家中的实验室。1985 年 1 月底和 2 月初进行了试验。

这四种胶料的配方列在表 A1 中。对类型 1 精密度进行了测定(在任一指定的实验室里循环的胶料无需加工操作)。重复性和再现性的时间以天来计算。

测试结果(测试值)是从任一温度下的测量值中获得的。总共有 50 家实验室参加了实验室测试方案(ITP)的第一部分工作,45 家实验室除了参加第一部分的工作外还参加了第二部分工作。

A2 精密度结果

A2.1 对第一部分和第二部分的精密度结果列出了五种硫化参数,它们是:

A2.1.1 M_L :最小扭矩,以 $N \cdot m$ 计;

A2.1.2 M_{HF} :平坦扭矩,以 $N \cdot m$ 计;

A2.1.3 t_{Sr} :焦烧时间,以 min 计;

A2.1.4 $t'_c(50)$:50%硫化的时间,以 min 计;

A2.1.5 $t'_c(90)$:90%硫化的时间,以 min 计;

A2.2 第一部分,160℃时,精密度结果列在表 A2。

A2.3 第二部分,150℃时,精密度结果列在表 A3。

A2.4 对于测试比较使用精密度的详情见 A3 条。

A3 精密度的应用

应用精密度结果的一般程序如下,符号 $|X_1 - X_2|$ 表示正误差,即无标志。

A3.1 选择用以作出决定的硫化参数,在表 A2(160℃)或表 A3(150℃)中找出这一参数的部分,如果考虑的测试和数据不在 150℃或 160℃,则选择最接近实际测试温度的那一组的精密度加以考虑。

A3.2 将表 A2 或表 A3 处于平均材料值并最接近测试平均数据的选择的部分加以考虑。这将获得适用的 $r, (r)$ 和 $R, (R)$ 以便在作出决定时使用。

a) 重复性

用这些 r 和 (r) 值,可以用下列总的重复性说明来作出结论。

对于绝对误差:在正常和正确的操作条件下在(设定的)相同的胶料样品上发现的两个测定参数值之间的误差 $(X_1 - X_2)$,超过平均表列的重复性 r 20 次中不多于 1 次。

对于百分比误差:在正常和正确的操作条件下在(设定的)相同的胶料样品上发现的两个测定参数值之间的百分比误差为:

$$\frac{2|X_1 - X_2|}{X_1 + X_2} \times 100 \quad \dots\dots\dots (A1)$$

超过平均的表列的重复性(r)20次中不应多于1次。

b) 再现性

用这些 R 和 (R) 值, 可以用下列总的再现性说明来作出结论。

对于绝对误差: 在相同的测试胶料样品上使用正常和正确的操作程序的两个实验室中发现的两个独立测定的参数值之间的误差 $|X_1 - X_2|$, 超过表列的再现性 R 20次中不应多于1次。

对于百分比误差: 在相同的胶料样品上使用正常和正确的操作程序的两个实验室中发现的两个独立测定的参数值之间的百分比误差为:

$$\frac{2|X_1 - X_2|}{X_1 + X_2} \times 100 \quad \dots\dots\dots (A2)$$

超过平均的表列的再现性(R)20次中不多于1次。

表 A1 胶料配方

原 料 名 称	配 方			
	A	B	C	D
SBR 1502	100.0	—	—	100.0
SBR 1712 ¹⁾	—	68.8	137.5	—
BR(CB 441) ²⁾	—	68.8	—	—
氧化锌	5.0	5.0	5.0	5.0
硬脂酸	1.0	1.5	1.5	1.5
IRB No. 5 ³⁾	—	80.0	60.0	—
N 330	45.0	—	—	—
操作油 ⁴⁾	—	8.8	5.0	5.0
DPPD ⁵⁾	—	1.5	1.5	1.5
抗臭氧剂 ⁶⁾	—	1.5	1.5	1.5
TBBS ⁷⁾	—	1.2	1.0	1.0
TMTD ⁸⁾	3.0	—	—	—
硫黄	—	2.0	2.0	2.0
密度(mg/m ³)	1.13	1.16	1.16	0.98
1) 37.5份充油丁苯橡胶。 2) 37.5份充油丁二烯橡胶。 3) ASTM D24, 工业参考炭黑 No. 5。 4) 操作油。 5) 4010 NA。 6) 抗臭氧剂 AW。 7) 促进剂 NS。 8) 四甲基秋兰姆二硫化物。				

表 A2 类型 1 精密度 160℃

最小扭矩 $M_L(N \cdot m)$					
胶料	平均	r	(r)	R	(R)
A	1.65	0.186	11.2	0.408	24.7
B	0.75	0.083	11.0	0.197	26.3
C	0.70	0.089	12.7	0.565	80.3
D	0.39	0.089	23.0	0.397	102.6
通用值	0.86	0.119	13.9	0.406	47.2

表 A2(完)

平稳状态扭矩 M_{HF} (N·m)					
胶料	平均	r	(r)	R	(R)
A	4.26	0.154	3.62	1.02	24.0
B	3.26	0.212	6.52	0.743	22.8
C	2.71	0.144	5.32	0.624	23.0
D	2.21	0.164	7.44	0.564	25.5
通用值	3.11	0.171	5.50	0.760	24.4
焦烧时间 t_{Sc} (min)					
胶料	平均	r	(r)	R	(R)
A	1.41	0.291	20.5	0.437	30.9
B	5.08	0.519	10.2	2.059	40.5
C	5.57	0.651	11.6	1.910	34.2
D	5.04	0.570	11.3	1.984	39.3
通用值	4.32	0.524	12.1	1.764	40.8
硫化时间 50% t'_c (50)(min)					
胶料	平均	r	(r)	R	(R)
A	3.52	0.346	9.84	0.660	18.7
B	7.92	0.679	8.57	1.21	15.3
C	9.76	0.605	6.20	2.00	20.5
D	10.0	0.747	7.45	1.77	17.6
通用值	7.83	0.614	7.84	1.53	19.5
硫化时间 90% t'_c (90)(min)					
胶料	平均	r	(r)	R	(R)
A	7.16	0.827	11.5	1.89	26.4
B	11.6	0.882	7.56	1.88	16.1
C	16.6	1.15	6.87	3.52	21.1
D	18.3	1.41	7.72	4.18	22.8
通用值	13.5	1.10	8.12	3.04	22.5
r :重复性=2.83×重复性误差的平方根。 (r) :重复性(作为材料平均值的百分比)。 R :再现性=2.83×再现性误差的平方根。 (R) :再现性(作为材料平均值的百分比)。					

表 A3 类型 1 精密度 150℃

最小扭矩 M_L (N·m)					
胶料	平均	r	(r)	R	(R)
A	1.74	0.146	8.39	0.457	26.2
B	0.77	0.073	9.51	0.210	27.3
C	0.69	0.114	16.4	0.290	41.7
D	0.40	0.084	21.0	0.363	90.1
通用值	0.90	0.108	12.1	0.345	38.5
平稳状态扭矩 M_{HF} (N·m)					
胶料	平均	r	(r)	R	(R)
A	4.34	0.222	5.13	0.697	16.0

表 A3(完)

平稳状态扭矩 M_{HF} (N·m)					
胶料	平均	r	(r)	R	(R)
B	3.39	0.181	5.35	0.751	22.1
C	2.82	0.193	6.86	0.687	24.3
D	2.31	0.091	3.96	0.549	23.7
通用值	3.20	0.179	5.59	0.678	21.1
焦烧时间 t_{Sz} (min)					
胶料	平均	r	(r)	R	(R)
A	1.99	0.323	16.2	0.699	35.2
B	8.61	1.39	16.2	3.55	41.3
C	9.73	0.915	9.40	3.91	40.2
D	8.77	0.714	8.14	1.89	21.6
通用值	7.31	0.924	12.6	2.79	38.2
硫化时间 50% t'_c (50) (min)					
胶料	平均	r	(r)	R	(R)
A	5.56	0.594	10.69	1.31	23.6
B	13.3	1.58	11.88	2.80	21.0
C	17.2	1.12	6.53	3.28	19.1
D	17.5	0.960	5.47	3.12	17.8
通用值	13.4	1.12	8.37	2.75	20.4
硫化时间 90% t'_c (90) (min)					
胶料	平均	r	(r)	R	(R)
A	11.9	1.96	16.5	3.58	30.1
B	19.9	1.99	10.0	3.99	20.0
C	30.0	1.80	6.01	5.94	19.7
D	33.5	2.76	8.26	7.20	21.5
通用值	23.9	2.17	9.08	5.40	22.5
r :重复性=2.83×重复性误差的平方根。 (r):重复性(作为材料平均值的百分比)。 R :再现性=2.83×再现性误差的平方根。 (R):再现性(作为材料平均值的百分比)。					