

聚丙烯溶液比浓黏度测定的影响因素

胡廷芳^{1,2}, 杨帆^{1,2}, 谌基国^{1,2}

(1. 中国石油天然气股份有限公司 独山子石化公司研究院, 克拉玛依 833699;

2. 新疆橡塑材料实验室, 克拉玛依 833699)

摘要:采用全自动毛细管黏度计测定聚丙烯溶液的比浓黏度, 考察了溶液质量浓度、搅拌时间、搅拌转速、在空气中暴露的静置时间对聚丙烯溶液比浓黏度测定结果的影响。结果表明: 聚丙烯溶液的质量浓度对比浓黏度的影响较大, 选择 $0.001\sim0.005\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的质量浓度来测定比浓黏度较为合适; 当搅拌时间为 2 h、搅拌转速为 $1200\text{ r}\cdot\text{h}^{-1}$ 时, 聚丙烯溶液完全溶解为均相体系; 聚丙烯溶液在空气中短时间静置, 比浓黏度的变化较小, 长时间静置则会导致溶液分相, 比浓黏度下降。

关键词:全自动毛细管黏度计; 聚丙烯; 比浓黏度; 影响因素

中图分类号: TG115.2 文献标志码: A 文章编号: 1001-4012(2017)01-0010-04

Influence Factors of Measuring Results of Viscosity of Polypropylene Solution

HU Ting-fang^{1,2}, YANG Fan^{1,2}, CHEN Ji-guo^{1,2}

(1. Research Institute of Petrochina Dushanzi Petrochemical Company, Karamay 833699, China;

2. Xinjiang Laboratory of Rubber-Plastic Materials, Karamay 833699, China)

Abstract: The reduced viscosity of polypropylene solution was measured by automatic capillary viscometer. The influence of mass concentration, mixing time, rotating speed and exposed time in the air on the measuring results of reduced viscosity of polypropylene solution was investigated. The results show that: the mass concentration of polypropylene solution affected its reduced viscosity greatly, and the solution whose mass concentration was between $0.001\sim0.005\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ was suitable to measure the reduced viscosity; when the mixing time was 2 h and the rotating speed was $1200\text{ r}\cdot\text{h}^{-1}$, the polypropylene solution dissolved into homogeneous system completely; the reduced viscosity had small change after the polypropylene solution exposed in the air for a short time, and the phase separation happened to the solution after the polypropylene solution exposed in the air for a long time, and then the reduced viscosity decreased.

Keywords: automatic capillary viscometer; polypropylene; reduced viscosity; influence factor

流体黏度是区分非牛顿流体与牛顿流体的重要参数, 黏度测试用于表征高聚物黏均分子量^[1]。聚丙烯溶液的黏度是评价其流动性能的指标, 是流体内部阻碍其相对流动的一种特性^[2]。一般情况下, 精密的毛细管黏度计的测试误差在 1% 左右, 甚至更小, 是所有测定黏度的工具中精度相对较高的一种测定仪器。由于毛细管黏度计在设计制造上比较简单, 试验操作布置以及试验温度较易控制^[3], 能够

进行绝对的测定, 测定结果也比较准确, 因此在测定非牛顿流体的黏度中得到广泛的应用。为了获取流体黏度更为精准的测定结果, 笔者通过试验对聚丙烯树脂溶液比浓黏度测定结果的影响因素进行了研究。

1 试验材料与试验方法

1.1 试验材料

试验材料有: 均聚聚丙烯粒料, 独山子石化公司乙烯厂 Innovene 气相工艺生产, 熔融指数为 $2.3\sim3.7\text{ g}\cdot10\text{ min}^{-1}$ ($230\text{ }^\circ\text{C}$, 2.16 kg); 质量分数为 99.5% 的十氢萘, 分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ 。

收稿日期: 2016-03-01

作者简介: 胡廷芳(1979—), 女, 工程师, 硕士, 主要从事专用树脂的开发及研究, hutingfang@petrochina.com.cn。

1.2 试验仪器

试验仪器为一组德国优莱博全自动毛细管黏度计(图1~3),毛细管内径为(0.63±0.01) mm,毛细管



图1 黏度计示意图

Fig.1 Schematic diagram of the viscometer

黏度计由排空管、测量管、进样管、加样球泡、分离球泡、毛细管、测量球泡、缓冲球泡、加样刻线和测量标记线等组成。此次试验使用双位黏度计进行测量。



图2 JULABO VISCO-370型黏度测定系统

Fig.2 JULABO VISCO-370 type viscosity measurement system

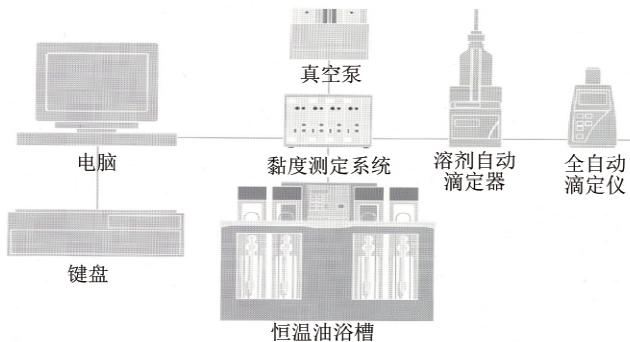


图3 黏度测定系统连接图

Fig.3 The link diagram of viscosity measurement system

1.3 试验步骤

(1) 称量:在100 mL容量瓶中加入定量的聚丙烯粒料,再加入一定体积的十氢萘溶液,配制成不同质量浓度的聚合物溶液。

(2) 搅拌溶解:将配置好的装有聚丙烯溶液的磨口瓶放到磁力搅拌器上,恒温至(150±1) °C,在不同转速和时间下搅拌溶解,考察搅拌转速和时间对聚合物溶液比浓黏度的影响。

(3) 恒温试样:将黏度计浸入恒温油浴中,并用夹子将黏度计固定在支架上,将黏度计毛细管调整到垂直位置。恒温浴温度为(135±0.01) °C,保持恒温15 min。启动电脑上VISCO-370测试模块,先用溶剂清洗毛细管黏度计,将15 mL十氢萘溶剂加入毛细管黏度计中,启动测试模块,十氢萘在毛细管中流动时间的3次测试值分别为 t_{01} , t_{02} , t_{03} ,3个数值相差大于1 s时需重新测试,取相近的3次流动时间求平均值得 $t_0=(t_{01}+t_{02}+t_{03})/3$ 。再将完全溶解的一定体积的聚丙烯溶液不经过滤加入到毛细管黏度计中,启动程序软件开始自动测试溶液流动时间 t ,测试方法和 t_0 相同,溶液流

动时间平行测试3次,取相近的3个测试值的平均值。

(4) 模块计算:溶液流动时间 t 测试完成后,软件自动计算得到运动黏度、相对黏度、增比黏度、比浓黏度和特性黏度等数值^[4]。

(5) 清洗:测试完成后,用定量的十氢萘溶液自动清洗毛细管黏度计3次。

1.4 比浓黏度测定原理

聚丙烯溶液和十氢萘溶剂在流动时,在其分子间产生内摩擦的性质,称为液体的黏性,黏性的大小用黏度表示。在恒定的温度下,测定一定体积的液体在重力作用下流过一个经标定的玻璃毛细管黏度计的时间,可通过以下公式计算聚丙烯溶液的各种黏度^[4]。

(1) 相对黏度 η_r

相对黏度为溶液黏度与纯溶剂黏度的比值。

$$\eta_r = \eta / \eta_0 = t / t_0 \quad (1)$$

式中: η_r 为相对黏度; η 为溶液黏度; η_0 为纯溶剂黏度; t 为溶液在毛细管黏度计中的流经时间,s; t_0 为纯溶剂通过同一黏度计的流经时间,s。

(2) 增比黏度 η_s

$$\eta_s = (t - t_0)/t_0 = \eta_r - 1 \quad (2)$$

(3) 比浓黏度 I

$$I = (t - t_0)/(t_0 C) \quad (3)$$

式中: C 为溶液质量浓度, $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。(4) 比浓对数黏度 η_{\ln}

$$\eta_{\ln} = \ln(t/t_0)/C \quad (4)$$

(5) 特性黏度 η

测量同一种聚合物的不同质量浓度溶液的黏度,以质量浓度为横坐标,比浓黏度和比浓对数黏度为纵坐标作图,两条直线在纵坐标截距点处的值即为特性黏度,由 Mark-Houwink 公式^[5]来计算聚合物的黏均分子量。

$$\eta = KM^a \quad (5)$$

式中: K 为 Mark-Houwink 比例常数; M 为黏均分子量; a 为 Mark-Houwink 系数, 是与分子形状有关的经验参数。

2 试验结果与讨论

2.1 质量浓度对聚丙烯溶液比浓黏度的影响

在相同的溶解条件下将聚丙烯粒料分别配制成 $0.0002, 0.001, 0.003, 0.005 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的均相溶液, 在同一条件下测试聚丙烯溶液的比浓黏度, 结果如图 4 所示。

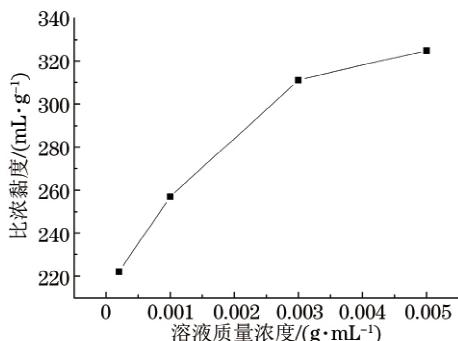


图 4 质量浓度对聚丙烯溶液比浓黏度的影响

Fig.4 Effect of mass concentration on the reduced viscosity of polypropylene solution

由图 4 可以看出, 聚丙烯溶液的比浓黏度随着溶液质量浓度的增加而增加。这是因为聚丙烯分子的溶解过程要经历两个阶段, 先是溶剂分子渗入聚合物内部, 使聚合物体积膨胀, 然后才是高分子均匀分散在溶剂中, 形成完全溶解的、分子分散的均相体系。聚丙烯属于线型高分子, 线型大分子链在稀溶液中一般为线团状, 存在链段与链段之间以及线团与溶剂之间的相互作用; 不同链段之间为次价力, 线

团链段与溶剂之间为溶剂化作用力^[6-7]。溶液质量浓度为 $0.0002 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时, 链段与链段之间的作用占主导, 线团趋于收缩、紧缩、卷曲, 线团密度大, 因此聚丙烯溶液的比浓黏度较小。当溶液质量浓度为 0.001 和 $0.003 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时, 随着聚丙烯质量浓度的提高, 孤立收缩的线团分子开始相互接触, 继而交叠, 溶液中链段分布均一, 此时线团链段与溶剂之间的作用占主导, 线团趋向伸展、松散, 线团密度下降, 因此聚丙烯溶液的比浓黏度上升。当溶液质量浓度达到某临界值时, 线团分子的伸展和交叠使溶解的分子相关长度增加, 高分子在溶液中已处于密堆积的程度, 交叠伸展的大分子易粘附毛细管, 或由范德华力交联形成冻胶, 造成测试值不稳定。如表 1 所示, 当聚丙烯溶液的质量浓度为 $0.005 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时, 测试值不稳定, 重复性不好, 偏差太大, 不适合选择来测试比浓黏度。因此测试比浓黏度的溶液质量浓度选择在 $0.001 \sim 0.005 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 较为适宜。

表 1 质量浓度为 $0.005 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的聚丙烯溶液的流动时间

Tab.1 Flow time of polypropylene solution (mass

concentration: $0.005 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$)

测试次数	1	2	3	4	5	6	7	8	s
聚丙烯溶液	1.00	167.87	166.9	180.55	163.56	176.80	175.46	1.00	
流动时间									

2.2 搅拌时间对聚丙烯溶液比浓黏度的影响

选取聚丙烯颗粒, 配制质量浓度为 $0.001 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的溶液, 用同一溶剂瓶中的溶液, 考察不同搅拌时间对聚合物比浓黏度的影响, 结果如图 5 所示。

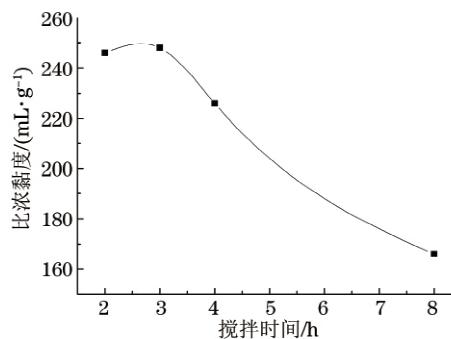


图 5 搅拌时间对聚丙烯溶液比浓黏度的影响

Fig.5 Effect of mixing time on the reduced viscosity of polypropylene solution

聚丙烯溶解在溶剂中, 应得到没有微粒凝胶和缔合大分子的均相体系, 尽量减少聚合物的降解^[4]。聚丙烯粒料在搅拌 1 h 时未充分溶解, 因此选取 2, 3, 4, 8 h 作为考察点。从图 5 可以看出, 搅拌时间

为2 h和3 h时,聚丙烯溶液已经完全溶解,此时线团链段与溶剂之间的作用占主导,线团趋向伸展、松散,线团密度下降,比浓黏度上升;搅拌4 h和8 h后,因为长时间的高温搅拌,拆散范德华力交联,大分子受剪切作用促使微观缠绕团聚解开,利于溶液流动,因此聚丙烯溶液的比浓黏度减小。

根据测定得到的聚丙烯溶液特性黏度值,由式(5)来计算聚合物的黏均分子量。按照经验,取 $K=1.3\times10^{-4}$, $\alpha=0.78$ 来计算不同搅拌时间后聚丙烯溶液的黏均分子量^[5,8],结果如表2所示。

从表2可以看出:搅拌时间为2 h和3 h时,聚丙烯溶液的黏均分子量变化较小;搅拌4 h后,黏均分子量开始下降;搅拌8 h后,黏均分子量明显下降,说明经过长时间高温搅拌,聚丙烯溶液有降解现象。

表2 搅拌时间对聚丙烯分子量的影响

Tab.2 Effect of mixing time on the polypropylene molecular weight

搅拌时间/h	相对黏度 η_r	增比黏度 η_s	比浓黏度 I		特性黏度 η	分子量
			(0.001 g·mL ⁻¹)	(mL·g ⁻¹)		
2	1.245 7	0.245 7	246	2.259 8	272 935	
3	1.247 7	0.247 7	248	2.276 9	275 582	
4	1.225 6	0.225 6	226	2.087 7	251 009	
8	1.166 3	0.166 3	166	1.568 0	170 829	

2.3 搅拌转速对聚丙烯溶液比浓黏度的影响

对同一溶剂瓶中的聚丙烯溶液,考察搅拌2 h的条件下,不同搅拌转速对聚合物比浓黏度的影响,结果如表3所示。

从表3可看出,搅拌转速对聚丙烯溶液的比浓黏度也有影响。初始搅拌过程中,线团链段与溶剂作用占优势,孤立收缩的线团分子开始相互接触,继而交叠,线团趋向疏松、伸展、体积变大,线团密度下降,比浓黏度上升。溶液中链段分布均一后,搅拌转速继续加大,链段与链段之间的作用占主导,线团趋于收缩、紧缩、卷曲,线团密度增加,比浓黏度下降。

表3 搅拌转速对聚丙烯溶液比浓黏度的影响

Tab.3 Effect of rotating speed on the reduced viscosity of polypropylene solution

搅拌转速/(r·h ⁻¹)	相对黏度 η_r	增比黏度 η_s	比浓黏度 I		特性黏度 η	分子量
			(0.001 g·mL ⁻¹)	(mL·g ⁻¹)		
800	1.235 0	0.235 0	235	2.168 5	258 879	
1 000	1.240 6	0.240 6	241	2.240	252 088	
1 200	1.256 6	0.256 6	257	2.352 3	287 340	
1 600	1.229 3	0.229 3	229	2.119 6	251 419	

2.4 空气中的静置时间对聚丙烯溶液比浓黏度的影响

配制好0.001 g·mL⁻¹的聚丙烯溶后,将容量瓶从150 °C的磁力加热搅拌器上取下,在空气中分别暴露放置2,3,5,23,40,60 min,考察在空气中的静置时间对聚丙烯溶液比浓黏度的影响,结果如图6所示。

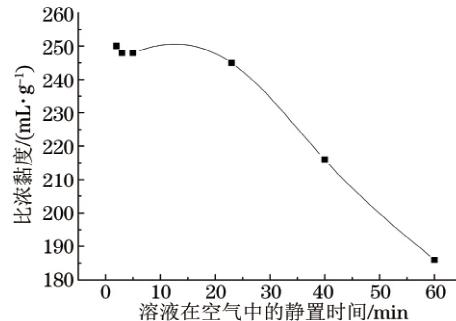


图6 空气中的静置时间对聚丙烯溶液比浓黏度的影响

Fig.6 Effect of exposed time in the air on the reduced viscosity of polypropylene solution

从图6可以看出,经过短时间(2,3,5 min)放置,聚丙烯溶液的比浓黏度缓慢下降,但经过较长时间(23,40,60 min)放置后,聚丙烯溶液的比浓黏度开始出现较大幅度的下降。高分子溶液作用聚合物和溶剂组成的二元体系,在一定条件下可分为两相,一相为含聚合物较少的“稀相”,另一相为含聚合物较多的“浓相”。对于一定的聚合物-溶剂体系,是否发生相分离与温度有关^[6-7]。聚丙烯溶液长时间放置在空气中,在温度下降到某一特定温度以下,溶液出现相分离现象,倒入毛细管黏度计中的溶液为稀相,线团趋于收缩、紧缩、卷曲,线团密度大,因此聚丙烯溶液的比浓黏度降低。

3 结论

(1) 在聚丙烯溶液比浓黏度的测定过程中,聚丙烯溶液的质量浓度、配置过程的搅拌时间和搅拌转速、配置后在空气中的静置时间均对比浓黏度的测定结果有不同程度的影响。

(2) 聚丙烯溶液的质量浓度对其比浓黏度的影响较大,选择质量浓度为0.001~0.005 g·mL⁻¹的聚丙烯溶液来测试其比浓黏度较为适宜。

(3) 当配置溶液的搅拌时间为2 h、转速为1 200 r·h⁻¹时,聚丙烯完全溶解为均相体系。

(4) 聚丙烯溶液短时间暴露放置在空气中,其比浓黏度的变化较小;长时间暴露放置在空气中,溶液温度下降使溶液分相,造成比浓黏度明显下降。

(下转第28页)

硬度,由于时效温度不同(1号试样480℃时效,2号试样560℃时效),因此维氏硬度也不同,各区的硬度同样随时效温度的提高而下降,也就是时效温度对焊接各区域硬度的影响规律完全符合对母材的影响规律。

从Q235A钢的维氏硬度试验结果可以看出,焊缝区域的维氏硬度最高,平均值在170HV10以上;母材的维氏硬度最低,平均值接近但不超过160HV10;热影响区的硬度介于焊缝和母材之间,熔合线的硬度非常均匀,在164~166HV10,10个测试点的硬度几乎没有区别,平均值低于焊缝的、高于左侧热影响区的但低于右侧热影响区的。虽然硬度有上述变化规律,但总体来看各区域硬度差别不大,硬度分布均匀,也就是说焊接效果良好。

4 结论

(1) FV520B马氏体沉淀硬化不锈钢应用焊条手工电弧焊进行焊接,其焊接接头的维氏硬度试验结果显示,焊接接头的焊缝、热影响区以及母材的维氏硬度差别不大,硬度分布比较均匀,焊接效果满意。

(2) Q235A钢板材应用CO₂气体保护焊进行焊接,其焊接接头的维氏硬度试验结果显示,焊接接头的焊缝、熔合线、热影响区及母材的维氏硬度差别比FV520B钢焊接接头的更小,硬度分布更加均匀,

焊接效果更好。

(3) 该试验使用没有x-y轴移动装置的HV-120型维氏硬度计,在仅增加简单辅助工具(三角尺、铁夹、游标卡尺等)的情况下进行维氏硬度试验,不仅保证了压痕点之间距离的精确性(间距1mm,呈直线排列)及压痕点至边缘部位尺寸位置的精确性,而且测试出了焊缝、熔合线、热影响区、母材各区域硬度的变化规律,成功地完成了V型焊缝焊接接头的维氏硬度试验,既发挥了老设备的作用,又满足了工艺的要求和生产的需求,对使用没有x-y轴移动装置的维氏硬度计的企业进行焊缝质量评定具有借鉴作用。

参考文献:

- [1] NB/T 47014—2011 承压设备焊接工艺评定[S].
- [2] GB/T 2654—2008 焊接接头硬度试验方法[S].
- [3] 黄书泽,丁彪,邹凤平,等.试验载荷对维氏硬度测试误差的影响[J].理化检验·物理分册,2014,50(2):79~83.
- [4] 杜凯,朱丽君.布氏硬度压痕测量装置的期间核查[J].理化检验·物理分册,2015,51(11):79~83.
- [5] GB/T 4340.4—2009 金属材料 维氏硬度试验 第4部分:硬度值表[S].
- [6] GB/T 4340.1—2009 金属材料 维氏硬度试验 第1部分:试验方法[S].

(上接第13页)

参考文献:

- [1] 廖勇前.毛细管粘度计在测量非牛顿流体粘度中的使用方法和注意事项[J].河南科技,2013(11):51.
- [2] 张淑霞,文萍.影响油品运动粘度测定因素的分析[J].化学工程师,2015,29(6):80~82.
- [3] 曹建国.用相对粘度仪测试二醋酸纤维素片丙酮溶液的粘度[J].理化检验·化学分册,2000,36(11):519~520.
- [4] GB/T 1632.3—2010 塑料使用毛细管黏度计测定聚

合物稀溶液黏度 第3部分:聚乙烯和聚丙烯[S].

- [5] 穆迪,俞力为,陈亮,等.Mark-Houwink方程中系数的意义及应用探索——K值的意义及对高分子特性的评估[J].高分子学报,2003,6(12):789~793.
- [6] 何曼君,张红东,陈维孝.高分子物理[M].上海:复旦大学出版社,2011.
- [7] 金日光,华幼卿.高分子物理[M].北京:化学工业出版社,2011.
- [8] 张寿春,温月芳,杨永岗,等.凝胶渗透色谱法测定聚丙烯腈共聚物分子量中宽分布校正法的应用[J].理化检验·化学分册,2004,40(9):511~513.