

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.02.015

黏度法测定超高分子量聚乙烯分子量的研究^{*}

刘澜,李永通,王少龙,花留丽,周冕

(重庆理工大学,重庆 400054)

摘要:为验证 ASTM D4020-2011 和 GB/T 1632.3-2010 是否适合测定我国常用超高分子量聚乙烯 (PE-UHMW) 的黏均分子量以及探讨奥氏黏度计能否代替乌氏黏度计测定 PE-UHMW 的黏均分子量,研究了黏度法测定 PE-UHMW 分子量的影响因素,包括黏度计与毛细管内径的选择、溶液浓度与溶剂的选择、抗氧化剂的作用、实验温度的控制以及数据处理方法等。实验结果表明,十氢萘是配制 PE-UHMW 溶液的较佳溶剂,PE-UHMW 溶液的浓度与毛细管流出时间分别控制在 0.008~0.050 g/(100 mL) 与 80.0~140.0 s 较为合适,加抗氧化剂能有效防止 PE-UHMW 的氧化降解,选用毛细管内径为 0.55 mm 的奥氏黏度计可满足使用要求。

关键词:黏度法;超高分子量聚乙烯;黏均分子量;测定

中图分类号: TQ317.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)02-0066-04

Determination of Viscosity Average Molecular Weight of Ultra High Molecular Weight Polyethylene by Viscometry

Liu Lan, Li Yongtong, Wang Shaolong, Hua Liuli, Zhou Mian

(Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China)

Abstract : In order to verify whether ASTM D4020-2011 and GB / T 1632.3-2010 are suitable for determination of the viscosity average molecular weight of ultra high molecular weight polyethylene (PE-UHMW) commonly used at home and investigate whether Ubbelohde viscometer can be replaced with Ostwald viscometer to determine the viscosity average molecular weight of PE-UHMW, the influencing factors of determining the viscosity average molecular weight of PE-UHMW were studied, including the selection of viscometer and the capillary diameter, the selection of the solvent and the concentration of PE-UHMW solution, the antioxidant effect, the measurement temperature control and data processing method. The results indicate that decahydronaphthalene is the better solvent for preparation of PE-UHMW solution, the concentration of PE-UHMW solution and the flow time through capillary should be controlled in 0.008 ~ 0.050 g / (100 mL) and 80.0 ~ 140.0 s respectively, adding antioxidant is helpful to avoid the oxidative degradation of PE-UHMW. Furthermore, the Ostwald viscometer with the capillary diameter being 0.55 mm can satisfy the determination requirements of viscosity average molecular weight of PE-UHMW by viscometry.

Keywords : viscometry ; ultra high molecular weight polyethylene ; viscosity average molecular weight ; determination

超高分子量聚乙烯 (PE-UHMW) 具有极强的耐磨性、抗低温冲击性、耐环境应力开裂性、自润滑等优良特性。PE-UHMW 的优异性能源自于其超高的分子量^[1]。目前,国内应用较多的 PE-UHMW 的黏均分子量为 $200 \times 10^4 \sim 400 \times 10^4$ g/mol, 而美国通常为 $400 \times 10^4 \sim 600 \times 10^4$ g/mol。近年来,美国 Ticona 公司甚至推出黏均分子量超过 1000×10^4 g/mol 的 PE-UHMW^[2-3]。由于应用 PE-UHMW 的分子量范围如此之宽广,准确测定其分子量就显得十分必要。对 PE-UHMW 用户而言,黏度法因简单、方便、快捷且经济成为首选测定方法,ASTM D4020-2011 中规定了黏度法测定 PE-UHMW 的实验流程,但我国还没有出台黏度法测定 PE-UHMW 分子量的具体标准,GB/T 1632.3-

2010 中也只对聚乙烯和聚丙烯的分子量测定作了相关规定,并没有给出黏度法测定 PE-UHMW 分子量实验的具体规定。

针对这种现状,笔者研究的主要目的在于:(1) 验证美国标准 ASTM D4020-2011 的乌氏黏度计(简称美标乌氏黏度计)是否适合测定国内常用的 PE-UHMW 的分子量;(2) 探讨能否用奥氏黏度计代替国家标准 GB/T 1632.3-2010 中的乌氏黏度计(简称国标乌氏黏度计),完成 PE-UHMW 分子量的测定。

^{*} 重庆理工大学实验创新基金项目 (SC201227)

联系人:周冕,副教授,主要研究方向为高分子材料加工流变学、结构与性能表征

收稿日期:2012-11-22

1 实验部分

1.1 主要原材料

PE-UHMW 粉料:M II,黏均分子量为 $(250 \pm 50) \times 10^4$ g/mol,北京东方石油化工公司;
十氢萘、二甲苯、液体石蜡、抗氧化剂 1010:市售。

1.2 主要仪器与设备

国标乌氏黏度计:毛细管内径为 0.60 mm,依据 GB/T 1632.3-2010 定制;

奥氏黏度计:毛细管内径为 0.55 mm,依据 ISO 3105-1994 定制;

美标乌氏黏度计:毛细管内径为 0.80 mm,依据 ASTM D4020-2011 定制。

1.3 实验方法

参照 ASTM D4020-2011,以十氢萘作为溶剂,首先在温度为 150℃的硅油浴中准确配制浓度为 0.040 g/(100 mL)的 PE-UHMW 溶液,并将该溶液稀释为浓度分别为 0.008,0.016,0.024,0.032,0.040 g/(100 mL)的 5 种 PE-UHMW 溶液;然后在温度为 135℃的硅油浴中,分别用 3 种黏度计测定溶剂十氢萘及 PE-UHMW 溶液的流出时间 t_0 和 t ;最后采用外推法或一点法^[1,4]处理实验数据,得出 PE-UHMW 的特性黏度,通过 Mark-Houwink 方程,求算 PE-UHMW 的黏均分子量:

$$[\eta] = 3.53 \times 10^{-4} M_{\eta}^{0.73}$$

式中: $[\eta]$ ——特性黏度, mL/g;

M_{η} ——黏均分子量, g/mol;

2 结果与讨论

黏度计与毛细管内径的选择、溶液的浓度与溶剂的选择、稳定剂的作用、实验温度的控制以及数据处理方法等对实验结果均能造成一定的影响。

2.1 溶液浓度对测定结果的影响

PE-UHMW 溶液浓度的设定需要遵从两个原则:(1) 保证 PE-UHMW 在溶剂中能完全溶解,避免形成凝胶。因此,溶液浓度不易过高,实验发现,浓度为 0.500 g/(100 mL)的 PE-UHMW 溶液因出现大量凝胶而不能在十氢萘中完全溶解。(2) 溶液的流出时间应控制在一个合理的时间范围内,溶液的流出时间过短,实验者的主观误差对实验结果影响较大;流出时间过长,PE-UHMW 可能发生氧化降解,使测定结果偏小。若溶液浓度偏大,会导致流出时间较长,则相对黏度的计算不能忽略溶液密度的影响,会使测定的分子量较真实值偏小。综上所述,

流出时间不合理会造成黏均分子量计算数值不准确。表 1 为以十氢萘为溶剂,用 3 种黏度计测定系列浓度的 PE-UHMW 溶液流出时间的实验结果,表 2 为采用外推法处理表 1 中的实验数据计算的 PE-UHMW 黏均分子量。

表 1 3 种黏度计测定系列浓度 PE-UHMW 溶液流出时间的实验结果

浓度 / [g · (100 mL) ⁻¹]	t_1 / s	t_2 / s	t_3 / s
0.000	68.6	68.4	48.1
0.008	76.1	77.3	51.7
0.016	90.1	84.4	55.4
0.024	92.5	94.6	60.2
0.032	106.8	107.5	67.7
0.040	114.4	111.0	70.4

注: t_1 , t_2 , t_3 分别代表国标乌氏黏度计、奥氏黏度计、美标乌氏黏度计测定的流出时间。

表 2 用外推法处理表 1 中数据计算的黏均分子量

项目	黏度计		
	国标乌氏	奥氏	美标乌氏
黏均分子量 / (g · mol ⁻¹)	220×10^4	227×10^4	99×10^4

由表 1 可知,国标乌氏黏度计和奥氏黏度计测定的流出时间差别较小,而美标乌氏黏度计测定的流出时间相对较小。由表 2 可知,国标乌氏黏度计和奥氏黏度计测定的黏均分子量差别较小,且符合所选用 PE-UHMW 的分子量范围,但美标乌氏黏度计测的结果明显偏小。说明该系列浓度的 PE-UHMW 溶液不适合用美标乌氏黏度计测定分子量。因此针对不同规格的黏度计,需配制不同浓度的溶液。

针对国标乌氏黏度计和奥氏黏度计,可以得出以下几点:(1) 国标乌氏黏度计和奥氏黏度计测定十氢萘的流出时间 t_0 在 67.0 ~ 70.0 s 之间,GB/T 1632.3-2010 中要求,聚合物溶液浓度的选择需使溶液的流出时间与溶剂的流出时间之比在 1.2 ~ 2.0 之间,故溶液的流出时间控制在 80.0 ~ 140.0 s 较合理;(2) 受流出时间的限制,配制 PE-UHMW 溶液的浓度高于 0.008 g/(100 mL) 较好。实验过程中发现,当浓度超过 0.070 g/(100 mL) 时,PE-UHMW 溶液开始出现凝胶,但是实验过程中受实验条件的限制,转移浓度为 0.050 g/(100 mL) 的溶液时,溶液冷却容易出现胶状物,操作相对繁琐。因此,合适的浓度范围为 0.008 ~ 0.050 g/(100 mL);(3) 需根据不同规格的黏度计配制不同浓度的 PE-UHMW 溶液。

2.2 溶剂对测定结果的影响

二甲苯、液体石蜡及十氢萘均可以作为 PE-

UHMW 的溶剂。其中, ASTM D4020-2011 中明确规定, 选用十氢萘溶解 PE-UHMW, 测定 PE-UHMW 的分子量。笔者按照实验方法要求, 以二甲苯、液体石蜡作溶剂, 配制浓度为 $0.040 \text{ g}/(100 \text{ mL})$ 的 PE-UHMW 溶液。结果发现: (1) 3 种溶剂均可顺利配制 PE-UHMW 溶液; (2) 十氢萘作溶剂的 PE-UHMW 溶液可以顺利完成黏度法实验, 测定的黏均分子量为 $214 \times 10^4 \text{ g/mol}$; (3) 以二甲苯作溶剂, 用移液管将 PE-UHMW 溶液从容量瓶转移至黏度计, 用时约为 10 s , 在此过程中溶液产生凝胶, 堵塞玻璃移液管, 普通实验条件下无法进行下一步操作; (4) 以液体石蜡作溶剂时, PE-UHMW 溶液的黏度过大, 溶液流出时间长达 $3 \sim 5 \text{ min}$, 一点法处理的实验结果 (黏均分子量为 $112 \times 10^4 \text{ g/mol}$) 明显偏小, 说明 PE-UHMW 可能发生了氧化降解。

实验结果表明, 用黏度法测定 PE-UHMW 的分子量, 十氢萘较液体石蜡、二甲苯更适合作为 PE-UHMW 的溶剂。

2.3 抗氧剂对测定结果的影响

PE-UHMW 溶液的配制及特性黏度的测定过程均需在高温条件下完成, 而高温条件下 PE-UHMW 易发生氧化降解, 带来很大的误差, 使其黏均分子量降低。笔者对 PE-UHMW 溶液加或不加抗氧剂作对比实验, 以十氢萘作溶剂, 选用浓度为 $0.032 \text{ g}/(100 \text{ mL})$ 的 PE-UHMW 溶液, 用 3 种黏度计测定 PE-UHMW 的黏均分子量, 结果见表 3。表 3 结果表明: (1) 未加抗氧剂的 PE-UHMW 溶液发生了不同程度的降解, 分子量均有不同程度的降低; (2) 加入抗氧剂能有效地防止 PE-UHMW 降解。

表 3 抗氧剂对 PE-UHMW 黏均分子量测定结果的影响

项目	黏度计		
	国标乌氏	奥氏	美标乌氏
未加抗氧剂	96×10^4	113×10^4	62×10^4
加抗氧剂	218×10^4	225×10^4	149×10^4

2.4 温度对测定结果的影响

在 Mark-Houwink 方程中, K 为比例常数, α 是与分子形状有关的经验常数, 当溶剂确定后, 方程中的 K 、 α 由温度确定, 因此, 温度是测定聚合物黏均分子量的一个重要因素。ASTM D4020-2011 明确规定, 温度控制需精确到 $\pm 0.1^\circ\text{C}$, 文献 [1] 中明确指出, 温度控制需精确到 $\pm 0.01^\circ\text{C}$ 。而普通实验中受到条件、设备的限制, 实现控温精确到 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 或 $\pm 0.01^\circ\text{C}$ 非常困难。但温度控制在 $\pm 1^\circ\text{C}$ 比较容易, 一个普通的控温装置就可完成实验过程中对温度

的控制, 使实验简单易行。笔者探讨了控温精确到 $\pm 1^\circ\text{C}$ 时对实验结果的影响, 选用国标乌氏黏度计, 分别测定十氢萘和浓度为 $0.050 \text{ g}/(100 \text{ mL})$ 的 PE-UHMW 溶液的流出时间, 进行对比实验, 结果见表 4。

表 4 不同温度下十氢萘和 $0.050 \text{ g}/(100 \text{ mL})$ PE-UHMW 溶液的流出时间测定结果

项目	温度 / $^\circ\text{C}$		
	134 ± 1	135 ± 1	136 ± 1
$t_{\text{十氢萘}} / \text{s}$	69.3	68.6	68.3
$t_{\text{十氢萘}}$ 的相对误差 / %	1.0		0.4
$t_{\text{溶液}} / \text{s}$	128.1	128.3	128.5
$t_{\text{溶液}}$ 的相对误差 / %	0.2		0.2

注: 以相对 $(135 \pm 1)^\circ\text{C}$ 计算相对误差。

由表 4 可以看出, 在控温精确到 $\pm 1^\circ\text{C}$ 条件下, 测定十氢萘和浓度为 $0.050 \text{ g}/(100 \text{ mL})$ 的 PE-UHMW 溶液的流出时间, 其相对误差均很小 ($\leq 1\%$), 在实验者主观误差范围内, 可推测控温精确到 $\pm 1^\circ\text{C}$ 对浓度在 $0.008 \sim 0.050 \text{ g}/(100 \text{ mL})$ 之间的 PE-UHMW 溶液的影响均在允许误差范围内。通过流出时间求算特性黏度, 在温度变化较小的范围内, K 、 α 可近似为固定值, 对实验测定的分子量结果影响较小。因此, 普通高校或 PE-UHMW 用户采用黏度法测定 PE-UHMW 分子量实验中, 控温精确到 $\pm 1^\circ\text{C}$ 即可。

2.5 黏度计规格对测定结果的影响

3 种黏度计的规格如表 5 所示。

表 5 3 种黏度计的规格

黏度计	毛细管内径 / mm	毛细管长度 / mm	球容积 / mL
奥氏	0.55	110	2.5
国标乌氏	0.60	120	4.0
美标乌氏	0.80	100	9.2

用 3 种黏度计分别测定浓度为 $0.008, 0.024, 0.032 \text{ g}/(100 \text{ mL})$ 的 PE-UHMW 溶液, 用一点法处理实验数据, 计算得到的 PE-UHMW 黏均分子量结果如表 6 所示。

表 6 一点法处理数据计算的 PE-UHMW 黏均分子量 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

浓度 / $[\text{g} \cdot (100 \text{ mL})^{-1}]$	黏均分子量 / $(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$		
	国标乌氏	奥氏	美标乌氏
0.008	185×10^4	231×10^4	110×10^4
0.024	181×10^4	205×10^4	121×10^4
0.032	218×10^4	225×10^4	149×10^4

由表 6 实验数据可知, 奥氏黏度计和国标乌氏黏度计的测定的 PE-UHMW 黏均分子量基本一致。从制作工艺和操作分析, 奥氏黏度计的结构较国标乌氏黏度计简单, 操作方便, 试样用量少, 节约成本。故高等院校或 PE-UHMW 用户采用黏度法测定 PE-UHMW 分子量实验中, 可以选用奥氏黏度计代替国

标乌氏黏度计。

黏度法测定分子量的实验中,溶液的流出时间除与黏度计的毛细管内径、长度及球容积相关外,还与溶液的黏度相关。其中,溶液的流出时间与黏度计的球容积、毛细管长度成正相关,与毛细管内径成负相关,因此,制作黏度计时均会调整三者之间的关系,以保证实验测定结果的合理性,但依照 ASTM D4020-2011,用美标乌氏黏度计测定 PE-UHMW 分子量时,测定结果较国标乌氏黏度计的测定结果明显偏小。分析原因在于 PE-UHMW 分子量的应用范围,目前美国应用较多的为 $400 \times 10^4 \sim 600 \times 10^4$ g/mol,国内常用的为 $200 \times 10^4 \sim 400 \times 10^4$ g/mol,而 PE-UHMW 溶液的黏度又与其分子量紧密相关,由此可知,美标乌氏黏度计不适合用来测量国内常用的 PE-UHMW 的分子量。此外,表 6 数据也反映出笔者选用的毛细管内径分别为 0.60 mm 的国标乌氏黏度计和 0.55 mm 的奥氏黏度计较毛细管内径为 0.80 mm 的美标乌氏黏度计合理。

2.6 实验数据处理方法对测定结果的影响

黏度法实验中,常用的处理数据的方法有外推法和一点法。外推法准确度高,因此,实验中常采用外推法;而一点法较外推法的准确度低,但简单、快捷,有些情况下采用一点法较好,例如:(1)估算 PE-UHMW 的黏均分子量;(2)探讨 PE-UHMW 溶液的合适浓度;(3)检验 PE-UHMW 溶液是否降解。

实验中需根据具体情况选择合适的数据处理方法。正确选择数据处理方法不仅可以降低工作量,且能高效地达到实验目的。

3 结论

(1)用黏度法测定 PE-UHMW 的黏均分子量,溶液的流出时间控制在 80.0~140.0 s 较好,PE-UHMW 溶液的浓度范围在 0.008~0.050 g/(100 mL)之间比较合适。

(2)十氢萘是配制 PE-UHMW 溶液的较佳溶剂。

(3)加抗氧剂能有效地防止 PE-UHMW 的氧化降解。

(4)控温精确到 ± 1 °C 对黏度法测定 PE-UHMW 分子量的影响较小。

(5)测定 PE-UHMW 分子量选择奥氏黏度计更为方便、快捷、经济。

参考文献

- [1] 何曼君,张红东,陈维孝,等.高分子物理[M].3版.上海:复旦大学出版社,2006.
He Manjun, Zhang Hongdong, Chen Weixiao, et al. Polymer physics[M]. 3rd ed. Shanghai:Fudan University Press,2006.
- [2] 陈勇,钱晓宇,周亚俊,等.分子量 1050 万超高分子量聚乙烯管材制品挤出[J].国外塑料,2010,28(2):42-45.
Chen Yong, Qian Xiaoyu, Zhou Yajun, et al. Extrusion products of UHMWPE pipe with 10.5 million molecular weight[J]. World Plastics,2010,28(2):42-45.
- [3] 吴莉,杜小秋,尹传奇,等.分子量对 UHMWPE 干摩擦条件下的销-盘摩擦磨损行为的影响[J].塑料,2012,41(1):71-73.
Wu Li, Du Xiaoqi, Yin Chuanqi, et al. Effect of molecular weight on pin-disc friction and wear behaviors of UHMWPE under dry friction[J]. Plastics.2012,41(1):71-73.
- [4] 金日光,华幼卿.高分子物理[M].3版.北京:化学工业出版社,2007.
Jin Riguang, Hua Youqing. Polymer physics[M].3rd ed. Beijing:Chemical Industry Press,2007.

道恩高材研制出电池壳专用料

山东道恩高分子材料股份有限公司科技人员根据市场需求,开发出系列蓄电池壳专用料——环保阻燃 ABS HFABS-01 N9001。

环保阻燃 ABS HFABS-01 N9001 具有较好的冲击强度,耐化学药品性、光泽度和阻燃性好,无阻燃剂析出,成型周期快;良好的热密封性能与耐焊接性能,有效地防止了硫酸的泄漏;较高的弯曲弹性模量可以避免或减少电池在极端条件下的膨胀现象,满足了客户对蓄电池材料的要求。可广泛应用于电动车辆、UPS 系统、电讯设施、内燃机车、汽车、电站、变电站、应急电源、船舶及无电区光明工程的储能电源等。

(中塑在线)

日本利用裸藻成功生产塑料

日本研究人员不久前宣布,他们以能进行光合作用的裸

藻为主要原料,成功生产出塑料。

研究人员认为,与利用石油制造塑料相比,这种新技术排放的二氧化碳更少。

裸藻是一类兼具动物和植物特点的单细胞真核生物,在原生动植物学中称为眼虫。它们容易培养,而且光合作用效率比陆地植物更高。

日本产业技术综合研究所和宫崎大学等机构组成的联合研究小组发现,裸藻能在细胞内大量生产高分子糖。提取这种糖之后,再与油脂反应,就可以合成塑料。

合成的塑料成分有 70% 来自植物,不仅与来自石油的塑料一样容易加工,耐热性也毫不逊色。

日本产业技术综合研究所研究员芝上基成说:“虽然距离实用还面临很多课题,但我们准备通过改善强度,使其成为富有耐久性的材料。”

(中化信网)