

# 粉末涂料用饱和聚酯树脂熔体黏度检测影响因素探析

焦金牛<sup>1</sup>, 冯跃华<sup>1</sup>, 汪如琴<sup>1</sup>, 周韦明<sup>1</sup>, 汪俊<sup>1</sup>, 沈福祥<sup>2</sup>

(1.安徽神剑新材料股份有限公司,安徽 芜湖 241008; 2.黄山神剑新材料有限公司,安徽 黄山 245999)

**摘要:** 介绍了粉末涂料用聚酯树脂熔体黏度的检测原理,并从人、机、料、法、环 5 个方面讨论了粉末涂料用饱和聚酯树脂熔体黏度检测过程中的影响因素。

**关键词:** 粉末涂料; 聚酯树脂; 熔体黏度

**中图分类号:** TQ630      **文献标志码:** B      **文章编号:** 1007-9548(2025)04-0021-04

## Analysis on the Influencing Factors of Melt Viscosity Detection of Polyester Resin for Powder Coatings

JIAO Jin-niu<sup>1</sup>, FENG Yue-hua<sup>1</sup>, WANG Ru-qin<sup>1</sup>, ZHOU Wei-ming<sup>1</sup>, WANG Jun<sup>1</sup>, SHEN Fu-xiang<sup>2</sup>

(1.Anhui Shenjian New Materials Co., Ltd., Wuhu 241008, Anhui, China; 2.Huangshan Shenjian New Materials Co., Ltd., Huangshan 245999, Anhui, China)

**Abstract:** The principle of measuring the melt viscosity of polyester resin for powder coating is introduced, and the influencing factors in the measuring process of polyester resin melt viscosity are discussed from five aspects: man, machine, material, method and environment.

**Key words:** powder coatings; polyester resin; melt viscosity

### 0 引言

粉末涂料是一种不含溶剂的固体粉末状涂料,具有高效、环保、经济、安全、涂膜机械性能好等特点,尤其是其不含有机溶剂、VOC 含量低、无污染,受到涂料行业广大环保爱好者的青睐。饱和聚酯树脂作为粉末涂料用的主要原材料(占粉末涂料生产原材料的 40% 以上),聚酯树脂的性能指标对粉末涂料固化后的涂层性能起到关键性的作用,聚酯树脂的常用指标有颜色、酸值、熔体黏度、软化点、玻璃化温度和分子量及其分布(注:下文中提到的聚酯树脂特指粉末涂料用聚酯树脂)。

聚酯树脂的熔体黏度通常被简称为聚酯黏度,一般指高分子流体的流动性,黏度测定作为一种衡量聚酯树脂相对分子量大小的一种简便方法。聚酯树脂的

熔体黏度对粉末涂料制备过程中的挤出、研磨等工段和粉末涂料固化后涂膜的表观效果、流平性、光泽、耐冲击性等都有着非常重要的实际应用意义。本文主要从粉末涂料用饱和聚酯树脂熔体黏度的检测流程方面进行论述。

### 1 检测原理

黏度检测方法按 GB/T 10247—2008《黏度测量方法》可划分为毛细管法、落球法、旋转法和振动法。在每种方法下面又衍生出几种不同的子类别。高分子材料领域使用最多的是旋转法,以旋转法为原理的黏度计称为旋转黏度计,常用的旋转黏度计型式有同轴圆筒型、单圆筒型和锥-板型,见图 1。

不同行业,在实际使用时所采用的测试方法和相对应的检测设备也是千差万别,目前粉末涂料用聚酯树脂行业在生产和检测领域使用最为普遍的是锥-板结构式的旋转黏度计。锥-板式黏度计的基本结构见图 2,是由半径为  $R$  的圆形平板和线性同心(与圆形平板同心)的锥体组成。测试原理是平板和锥体间充满被测液体,一种是板固定、圆锥以角速度  $\omega$  匀速旋转(另

收稿日期: 2024-05-20

作者简介: 焦金牛(1976—),男,本科,工程师,主要从事粉末涂料用聚酯树脂和粉末涂料涂层的检测和项目验证工作。E-mail: jinshen7814@163.com。

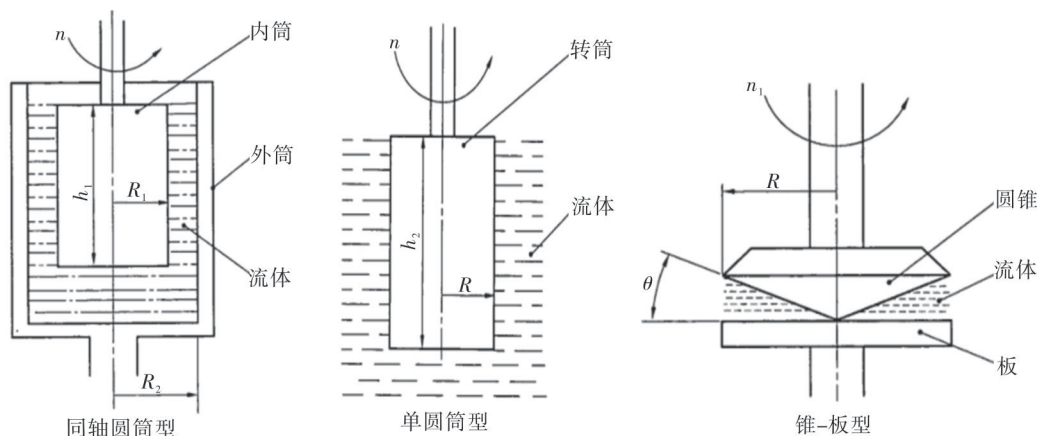


图1 常用旋转黏度计型式

一种是圆锥固定,则板是以角速度  $\omega$  匀速旋转,检测锥体所受到的转矩  $M$ , 在距离轴心  $r$  处流体的线速度为  $r \cdot \omega$ ,在锥体角度  $\theta$  很小( $\theta < 4^\circ$ )的情况下,锥-板间的剪切速率近似为均一,一般认为是一个常数,旋转时流体的流动被视为简单的剪切流动。在上述假设下,锥-板式黏度计的黏度  $\eta$  按照式(1)进行计算:

$$\eta = \frac{P}{S} = \frac{3M \tan\theta}{2\pi\omega R^3}, \quad (1)$$

式中: $\eta$  为黏度,Pa·s; $P$  为剪切应力,Pa; $S$  为剪切速率, $s^{-1}$ ; $M$  为扭矩, $N \cdot m$ ; $\omega$  为角速度, $rad/s$ ; $R$  为锥体的半径, $m$ ; $\theta$  为锥体角度, $rad$ 。

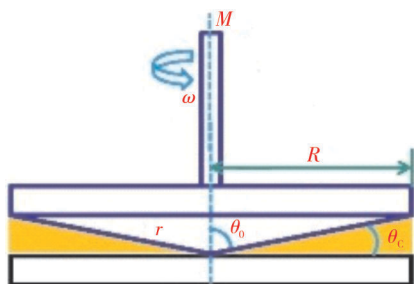


图2 锥-板黏度计基本结构

## 2 检测影响因素

检测工作本身也是质量控制过程中的一部分,检测结果就是检测活动的产品,对于检测结果这种特殊的产品,我们也要对其“合格”与“不合格”能做出判断。因此检测结果的影响因素同样可以按照质量管理中的人、机、料、法、环五个方面的影响因素进行探析。

### 2.1 人的影响因素

人员素质与业务水平对检测质量有直接的影响,一般为确保检测结果的准确性和可信性,实验室应注意以下人的因素:检测人员是否经过岗前培训、考核;检测人员是否定期进行质量监督;检测人员是否发

生变更;检测人员操作是否规范等。

## 2.2 仪器设备(机)的影响因素

### 2.2.1 仪器配置

目前锥-板式黏度计国外生产厂家有 REL (现在是 ATAC)、TQC、Brookfield(博勒飞)等。

仪器设备按照转速可分为括单级转速和多级转速(转速可调),按照使用温度分为低温型、高温型。各设备厂家都针对不同应用领域配套有不同型号的转子(也称为锥体)。转子的参数(公式1中锥体的半径  $R$  和锥体角度  $\theta$ )都是黏度检测结果的重要影响因素。

表1~2 分别是常用的两个不同仪器设备厂家的转子参数(数据来源仪器设备厂家官方网站)。

表1 REL 黏度计不同转子的参数

转子序号	转子直径/mm	角度/(°)	剪切速率/ $s^{-1}$	量程/(mPa·s)
1	28.6	0.5	10 000	0~200
2	24.0	0.5	10 000	0~500
3	19.1	0.5	10 000	0~1 000
4	24.0	2.0	2 500	0~2 000
5	19.1	2.0	2 500	0~4 000
6	14.5	2.0	2 500	0~10 000

表2 Brookfield 黏度计不同转子(锥体)的参数

转子序号	转子直径/mm	角度/(°)	剪切速率/ $s^{-1}$	量程/(mPa·s)
CAP-01	30.22	0.45	10 000	25~250
CAP-02	24.00	0.45	10 000	50~500
CAP-03	19.06	0.45	10 000	100~1 000
CAP-04	24.00	1.8	2 500	200~2 000
CAP-05	19.06	1.8	2 500	400~4 000
CAP-06	14.04	1.8	2 500	1 000~10 000

由表1~2 可以看出,不同仪器设备厂家的转子在直径、角度上还是存在着一定的差异。

聚酯树脂熔体黏度一般在 10 Pa·s 以下(特殊或者个别例外),生产及品控多用单级转速(基于我国交流电 50 Hz,对应的转速 750 r/min)高温型,选用 6 号转子。多级转速(转速可调节)的型号一般在生产多类产品的工厂或者科学研究方面使用居多。

另外,转子与加热板的距离也是非常重要,距离太小,转子长时间高速旋转,磨损比较严重;距离太大,转子会局部发生空转,黏度检测值偏小。各仪器设备厂家都会有相应的推荐距离,以 0.25 mm 的距离居多。

### 2.2.2 定期校准和维护

根据计量法和黏度计的实际使用频率,仪器设备使用部门可以自行规定黏度计的校准周期,一般是 1~3 年较为适宜。校准时,在可操作性比较容易的情况下,优先选用多点(至少 2 点)对仪器设备进行校准。多点校准,仪器设备的标准曲线线性相关性比较高,设备的系统误差也趋于线性、稳定。

同时,在 2 次校准周期之间,应使用标准物质对仪器设备进行多频次的期间核查,防止仪器设备在 2 次校准周期之间发生偏离。

## 2.3 样品(料)的影响因素

### 2.3.1 分子结构的影响

#### 1) 分子量和分子量分布的影响

聚酯树脂的熔体黏性流动是聚酯树脂的分子链重心沿着熔体的流动方向发生位移和分子链间相互滑移的结果,聚酯树脂的分子量越大,一个分子链所包含的链段数目相对就越多,如果要实现分子链重心的位移,就要完成分子链段协同位移的频次就越多,故而,聚酯树脂熔体黏度(一般指的是剪切黏度)随聚酯树脂分子量的增大而升高。

分子量分布对熔体的剪切黏度也是有一定影响,当剪切速率较低时,分子量分布相对较宽的高分子材料黏度较分子量分布相对较窄的高,但当剪切速率较高时,则相反。这是因为对于分子量分布宽的高分子材料而言,其分子量大的部分占的比例较多,剪切速率增大时,长链分子对于剪切敏感、形变较大,对黏度下降的贡献较多,而分子量分布窄、体系较均一,黏度的变化小。而在高剪切速率状态下,如果高分子材料的分子量相同,而分布却不同,分子量分布相对较窄的材料比分布相对宽的材料黏度会偏高一些。

#### 2) 支化的影响

一般聚酯树脂支链不太长时,支化链段对熔体黏度的影响很小,具有支化结构的聚酯树脂分子较相同分子量的线性分子聚酯树脂,在结构上将更为紧凑,在高剪切速率状态下,具有支化分子结构的聚酯树脂熔体黏度比相同分子量的线性分子结构聚酯树脂的黏度

偏低。

### 2.3.2 添加剂的影响

为了提高粉末涂料涂层的某些特殊性能,聚酯树脂在生产制造过程中,会添加一些助剂。这些助剂在黏度测试过程中对温度非常敏感,有的会使树脂黏度快速升高,有的则相反,会使树脂黏度快速下降。

### 2.3.3 材料活性的影响

由于聚酯树脂的黏度是在加热熔融状态下测试的熔体黏度,因此需要在熔融温度下,材料必须全部是流动的液体状态,并且短时间内树脂的分子量不会发生明显的变化。对于一些活性比较高的聚酯树脂,检测黏度时,参数的选择一定要谨慎,尽可能地避免在测试黏度的过程中,树脂进一步发生反应,直观表现为黏度测试过程中数值一直在上涨,即使多次重复测试,每次上涨的幅度都不一样。

### 2.3.4 气泡的影响

气泡,一种是聚酯树脂颗粒里本身存在的,另一种是操作人员操作不当引起的。无论是哪一种气泡在检测过程中,都会对检测结果产生影响,会使检测结果比实际值要偏高。这就需要检测员在启动转子开始旋转前,仔细观察熔体是否存在气泡,如果有,需要采取措施消除所产生的的气泡,再开始检测。

### 2.3.5 样品量的影响

一般根据设备型号、转子序号等,各设备厂家都有推荐的样品用量,以 CAP-06 号转子为例,聚酯树脂的用量一般控制在 (0.08±0.03) g 较为适宜。样品量过多,熔体的液态流体直径大于转子太多,有一部分在转子和加热板夹层外面的熔体会增加内部熔体旋转时的流动阻力,检测值比实际值偏高;反之,转子局部产生空转,检测值比实际值偏低。

## 2.4 检测方法(法)的影响因素

### 2.4.1 温度的影响

在聚酯树脂的软化温度(也被称为黏流温度)以上,随着温度的升高,聚酯树脂熔体内的自由体积增加,分子链链段的活动能力显著增加,分子间的相互作用力减弱,使得聚酯树脂的流动性相对变大,熔体黏度随着温度的升高,呈现出以指数函数形式降低。以熔体黏度  $\eta$  表示熔体流动阻力的大小,熔体黏度  $\eta$  与温度  $T$  之间的关系,遵从 Arrhenius 方程:

$$\eta = A e^{\Delta E_{\eta}/RT}, \quad (2)$$

式中: $A$  是一个常数; $\Delta E_{\eta}$  为熔体的流动活化能,是高分子材料的分子向孔穴跃迁时克服周围分子的作用力所需要的能量,其值可以由测定不同温度下熔融流体的黏度值,然后作  $\ln\eta$  对  $(1/T) \times 1000$  图,可从直线的斜率推导计算出  $\Delta E_{\eta}$ 。几种不同树脂在不同温度下的

黏度检测值见表 3,  $\ln\eta-(1/T)\times 1\ 000$  线性图见图 3。

表 3 几种不同树脂在不同温度下的黏度检测值 (Pa·s)

树脂 编号	温度/°C					
	165	170	180	190	200	210
P-01	22.68	17.43	9.93	5.91	3.78	2.62
P-02	24.03	18.84	11.01	6.60	4.17	2.65
P-03	23.06	19.28	12.36	7.82	5.20	3.50
P-04	17.90	15.00	9.22	5.98	3.79	2.50
P-05	15.92	13.08	7.80	4.96	3.18	1.95
P-06	27.62	22.90	14.58	9.38	6.02	4.21
P-07	25.00	20.88	12.96	7.99	5.30	3.45
P-08	23.28	19.47	12.54	7.81	5.34	3.48

注:黏度检测值是基于固定剪切速率  $2\ 500\ s^{-1}$  下的数据。

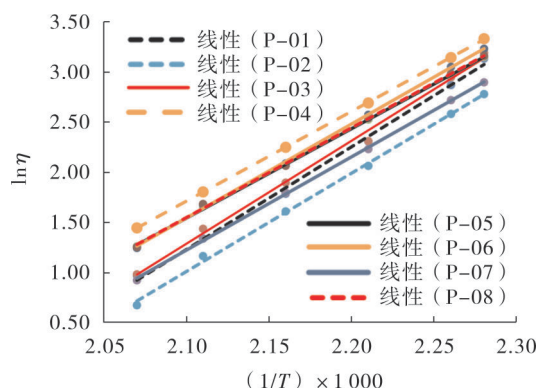


图 3  $\ln\eta-(1/T)\times 1\ 000$  线性图

经过计算,粉末涂料用聚酯树脂的流动活化能  $\Delta E_\eta$  在  $30\sim 50\ kJ/mol$  的范围内,流动活化能的大小,内部因素和聚酯树脂的分子结构和分子量的大小有关,外部因素和检测条件(温度、剪切速率)等因素有关。

对于聚酯树脂这种假塑性流体,固定剪切应力或固定剪切速率的情况下,黏度对温度的变化率是不一样的。一般聚酯树脂的分子链趋向于刚性,聚酯树脂的分子之间相互的作用力越大,其熔体的流动活化能会越高,这类聚酯树脂的黏度对温度有较大的敏感性。而聚酯树脂的分子链越趋向于柔性,分子间作用力越小,则流动活化能较小,这类聚酯树脂的黏度随着温度的变化不大。

对于温度低于粉末涂料用软化温度,聚合物熔体黏度的对数与温度的倒数(即  $1/T$ )之间的线性关系不再成立,并且对实际加工应用性的参考不大,本文不做讨论。

#### 2.4.2 剪切速率的影响

聚酯树脂的熔体流体的流变性和许多其他高分子材料一样,熔融流体的假塑性状态一般只表现在某

一特定的剪切速率范围之内,而在很低或者很高的剪切速率范围内,则均表现为牛顿流动。流动曲线一般分为 3 段(见图 4):第 I 段低剪切速率区,第 II 段中等剪切速率区,第 III 段高剪切速率区。由于第 I 段、第 III 段流体的黏度是不依赖于剪切速率的牛顿区,本文不做讨论。第 II 段中等剪切速率下的熔体黏度是随着熔体所受的剪切速率的增加,呈现出急速下降趋势,曲线上呈反 S 形状曲线,这一区域称为剪切变稀区(也称为假塑区),现在粉末涂料行业上通用聚酯树脂黏度检测的锥-板式法是基于中等剪切速率下的测试,不同方法规定的剪切速率见表 4。

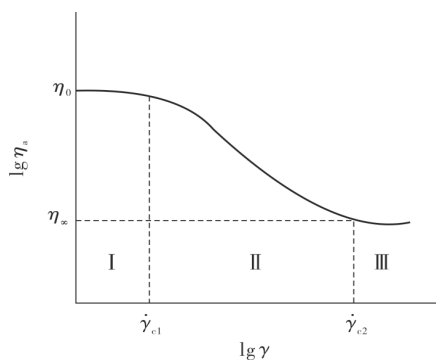


图 4 高分子流体的流动曲线

表 4 不同方法规定的剪切速率

标准号	剪切速率/ $s^{-1}$
ASTM D 4287	12 000
GB/T 21059	1.0、2.5、6.3、16.0、40、100、250 或 1.0、2.5、5.0、10、25、50、100 以及这些数乘以或除以 100 的数据
GB/T 9751.1	9 000

剪切速率  $S$  和扭矩  $M$  的关系如下:

$$M=2\pi \int_0^R \tau\theta\phi r^2 dr = \frac{2}{3} \pi R^3 \tau\theta\phi, \quad (3)$$

$$\tau\theta\phi = -V \cdot S. \quad (4)$$

而公式(1)也是基于剪切速率在锥-板间隙中恒定,剪切应力是常数的前提下获得的。

目前粉末涂料用聚酯树脂黏度检测采用的是 GB/T 27808—2011 中条款 6.8 规定的熔体黏度的检测方法:“按照 GB/T 9751.1—2008 的规定进行测试。按照双方商定选用其中的一种温度进行测试”。而 GB/T 9751.1—2008 附录 A 要求剪切速率为  $9\ 000\ s^{-1}$ ,锥体角度为  $0.5^\circ \pm 2'$ ,而这些限定参数和聚酯树脂黏度的实际检测中使用的设备参数存在着差异。GB/T 27808—2011 中,条款 6.8 对 GB/T 9751.1—2008 只限定温度条件,没有剪切速率的限定,显然是不充分的。

结合设备厂家的参数,一般生产(下转第 48 页)