

中华人民共和国纺织行业标准

FZ/T 50010.3—2011
代替 FZ/T 50010.3—1998

粘胶纤维用浆粕 粘度的测定

Pulp board for viscose fiber—
Determination of viscosity

2011-05-18 发布

2011-08-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准是对 FZ/T 50010.3—1998《粘胶纤维用浆粕 粘度的测定》的修订。

本标准代替 FZ/T 50010.3—1998,与原标准相比,除编辑性修改外,主要技术变化如下:

- 范围由原来的棉浆粕、木浆粕扩展到棉浆粕、木浆粕、竹浆粕、麻浆粕等(见第 1 章);
- 引用标准一章改成规范性引用文件,删除 GB/T 8940.2《纸浆白度的测定》,增加 GB/T 3921.1《纺织材料性能和试验术语 第 1 部分:纤维和纱线》、GB/T 3921.3《纺织材料性能和试验术语 第 3 部分:通用》、GB/T 4146.1《纺织品 化学纤维 第 1 部分:属名》(见第 2 章,1998 年版的第 2 章);
- 增加术语和定义一章(见第 3 章,1998 年版的 4.1.1);
- 按 GB 3101、GB 3102 的规定更改了量的符号;
- 方法 A、方法 B 和方法 C 中试样制备改成试验通则,保留原试样制备的内容,并增加试验环境的要求(见 4.1.5、4.2.5、4.3.5,1998 年版的 4.1.6、4.2.5、4.3.5);
- 铜乙二胺溶液标定中:“R 要求为 2.00 ± 0.04 , M_2 为 $1.00 \pm 0.02M_1$ 。如果分析结果 $R < 2M_2 > M_1$ ”改成:“R 要求为 2.00 ± 0.04 , c_B 为 $(1.00 \pm 0.02) \text{ mol/L}$ 。如果分析结果 $R < 2, c_B > 1 \text{ mol/L}$ ”(见 4.1.2.2.3,1998 年版的 4.1.3.2.3);
- 毛细管粘度计的校准中:“ t_4 ——蒸馏水在标准用粘度计中的流出时间,单位为秒(s)。要求 20℃时约为 60 s。”改成:“ t_4 ——蒸馏水在标准用粘度计中的流出时间(要求 25℃时约为 60 s),单位为秒(s)。”(见 4.1.4,1998 年版的 4.1.5);
- 在铜氨溶液毛细管粘度计法(方法 B)的试剂一节中:删除甲基橙指示剂,增加分析纯氢氧化钠(见 4.2.2.1,1998 年版的 4.2.2.1);
- 铜氨溶液组成:增加氢氧化钠 7 g/L(见 4.2.2.2.1);
- 铜含量标定:“……吸取 5 mL 铜氨溶液……”改成“……吸取 3 mL 铜氨溶液……”,“以 5%硫酸中和”改成“以 5%硫酸中和至微红色”[见 4.2.2.2.3 中 a),1998 年版的 4.2.2.2.2 中 a)];
- 更改公式(17)(见 4.2.2.2.4,1998 年版的 4.2.2.2.3);
- 更改公式(19)(见 4.2.6.1.2,1998 年版的 4.2.6.1.2);
- 试验溶液的制备:“称取试样 G(准确到 0.000 4 g),……按铜氨溶液的浓度为 0.01 g/mL 的比例,计算铜氨溶液的加入量,……”改成“称取试样 m(准确到 0.000 2 g),……按计算试样量时铜氨溶液的体积吸取铜氨溶液,……”(见 4.2.6.2,1998 年版的 4.2.6.2);
- 增加聚合度测定(方法 D)(见 4.4)。

本标准由中国纺织工业协会提出。

本标准由上海市纺织工业技术监督所归口。

本标准起草单位:上海市纺织工业技术监督所、宜宾长毅浆粕有限责任公司、中华人民共和国上海出入境检验检疫局、宜宾丝丽雅集团有限公司。

本标准主要起草人:周祯德、王雯婷、于渭东、蒋伟、姚丽芳、谢鹏。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- FZ/T 50010.3—1998。

粘胶纤维用浆粕 粘度的测定

1 范围

本标准规定了粘胶纤维用浆粕的粘度的测定方法——铜乙二胺(CED)溶液法、铜氨溶液毛细管粘度计法、铜氨溶液落球法以及聚合度的测定方法。

本标准适用于各种粘胶纤维用浆粕,包括棉浆粕、木浆粕、竹浆粕、麻浆粕等。

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 3291.1 纺织 纺织材料性能和试验术语 第1部分:纤维和纱线

GB/T 3291.3 纺织 纺织材料性能和试验术语 第3部分:通用

GB/T 4146.1 纺织品 化学纤维 第1部分:属名

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

FZ/T 50010.1 粘胶纤维用浆粕 取样方法

FZ/T 50010.2 粘胶纤维用浆粕 水分的测定

JJG 155 工作毛细管粘度计

3 术语和定义

GB/T 3291.1、GB/T 3291.3 和 GB/T 4146.1 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

切变速度 shear velocity

在毛细管内表面与流动方向平行的流体层的速度梯度。由式(1)确定。

$$G = \frac{4V}{\pi r^3 t} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

G ——切变速度,单位为负一次方秒(s^{-1});

V ——粘度计两适宜校准刻度之间的体积,单位为毫升(mL);

r ——毛细管内径,单位为厘米(cm);

t ——流体流出时间,单位为秒(s)。

3.2

相对粘度(粘度比) relative viscosity

在相同温度下聚合物溶液(指定浓度)的粘度 η 与纯溶剂的粘度 η_0 之比。是无单位数值。

3.3

增比粘度(粘度相对增量) relative viscosity increment

粘度比减 1。是无单位数值,由式(2)确定。

$$\frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \quad \dots\dots\dots (2)$$

3.4

粘度值 reduced viscosity

增比粘度与溶液中聚合物浓度 ρ 的比。单位为毫升每克(mL/g),由式(3)确定。

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \times \rho} \dots\dots\dots (3)$$

3.5

特性粘度值 intrinsic viscosity

在无限稀释下,粘度值的极限值。由式(4)确定。

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \times \rho} \right) \dots\dots\dots (4)$$

式中:

$[\eta]$ ——特性粘度值,单位为毫升每克(mL/g)。

3.6

动力粘度 dynamic viscosity

液体流动时,两层液体间的摩擦力与速度梯度之间的比例系数,单位为帕斯卡秒(Pa·s)。

3.7

聚合度 degree of polymerization

表示大分子中所含结构单元的数目。

4 试验方法

4.1 特性粘度测定——铜乙二胺溶液法(方法A)

4.1.1 原理

在规定浓度下,于 25 ℃测定稀溶剂和纤维素溶液通过毛细管粘度计的流出时间,根据这些测定及溶液的已知浓度,用马丁(Martin)公式计算出特性粘度值和平均聚合度。测定时要求 $[\eta] \cdot \rho = 3.0 \pm 0.5$,且测量是在 $G_{max} = (200 \pm 30) s^{-1}$ 速度梯度下进行的。

4.1.2 试剂及其制备

4.1.2.1 试剂

- 4.1.2.1.1 乙二胺($C_2H_8N_2$)。
- 4.1.2.1.2 硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)。
- 4.1.2.1.3 氨水:每升含氨(NH_3)约 250 g。
- 4.1.2.1.4 氢氧化钠溶液:每升含氢氧化钠($NaOH$)约 100 g。
- 4.1.2.1.5 盐酸标准溶液: $c(HCl) = 1 \text{ mol/L}$ 。
- 4.1.2.1.6 10%碘化钾溶液:每升含碘化钾(KI)约 100 g。
- 4.1.2.1.7 硫代硫酸钠标准溶液: $c(Na_2S_2O_3) = 0.1 \text{ mol/L}$ 。
- 4.1.2.1.8 氢氧化钠标准溶液: $c(NaOH) = 1.0 \text{ mol/L}$ 。
- 4.1.2.1.9 淀粉指示剂:2 g/L。
- 4.1.2.1.10 甲基橙指示剂。
- 4.1.2.1.11 酚酞指示剂。
- 4.1.2.1.12 硫氰酸胺。
- 4.1.2.1.13 65%甘油水溶液:20 ℃时密度 1.167 g/mL,粘度约为 10 mPa·s。

注:分析时只使用分析纯试剂,并只使用蒸馏水或去离子水。

4.1.2.2 铜乙二胺溶液的制备

4.1.2.2.1 制备方法

溶解 250 g 硫酸铜于盛有 2 000 mL 热蒸馏水的烧杯中,加热至沸,冷至约 45 ℃,在不断搅拌下慢慢加入氨水,至溶液呈淡紫色(需氨水约 115 mL),静置使沉淀下沉,用倾泻法洗涤沉淀,先用热蒸馏水洗四次,再用冷蒸馏水洗两次,每次约用 1 000 mL 蒸馏水。将糊状沉淀冷却至 20 ℃ 以下(最好在 10 ℃ 以下),在剧烈搅拌下慢慢加入 800 mL 冷的约 100 g/L 的氢氧化钠溶液,以倾泻法用蒸馏水洗涤沉淀出的氢氧化铜,至洗液用酚酞指示剂检验无色为止。在不断搅拌下,慢慢向糊状沉淀中加入 110 g 乙二胺(以 100% 计),使之溶解。加入时注意保持温度低于 20 ℃,然后用水稀释至 800 mL,置于带塞的棕色瓶中。配好的溶液静置 2~3 天后,用虹吸法或用玻璃滤器过滤。将溶液量好体积,置于棕色瓶中,以备标定。

4.1.2.2.2 标定

用移液管吸取 25 mL 配好的溶液于 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。用移液管吸取 25 mL 稀释液,置入 500 mL 带磨口塞的锥形瓶中,加入 25 mL 盐酸标准溶液 [$c(\text{HCl})=1 \text{ mol/L}$] 及 30 mL 10% 的碘化钾溶液,摇匀后,立即用硫代硫酸钠标准溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1 \text{ mol/L}$] 滴定至棕色几乎消失时,加入 1 g 硫氰酸胺及淀粉指示剂,继续滴定至蓝色消失为止。记录所耗用的硫代硫酸钠体积(mL)。

向上述溶液中多加 5 滴硫代硫酸钠溶液,再加入 200 mL 水,摇匀后加入甲基橙指示剂,用氢氧化钠标准溶液 [$c(\text{NaOH})=1.0 \text{ mol/L}$] 滴定至显黄色即为终点。

4.1.2.2.3 计算

按式(5)、式(6)和式(7)计算乙二胺与铜的质量浓度比例值:

$$c_A = \frac{c_1 V_1 - 2c_2 V_2 - c_3 V_3}{2V_4 \times \frac{25}{250}} \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$c_B = \frac{c_2 V_2}{V_4 \times \frac{25}{250}} \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$R = \frac{c_A}{c_B} \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中:

c_A ——铜乙二胺溶液中乙二胺的质量浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

c_1 ——盐酸标准溶液之质量浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——加入的 1 mol/L 盐酸标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

c_2 ——硫代硫酸钠标准溶液之质量浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_2 ——滴定时耗用的硫代硫酸钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

c_3 ——氢氧化钠标准溶液之质量浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_3 ——滴定时耗用的氢氧化钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_4 ——用于滴定的铜乙二胺溶液稀释前的体积,单位为毫升(mL);

c_B ——铜乙二胺溶液中铜的质量浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

R ——乙二胺与铜的质量浓度比例。

R 要求为 2.00 ± 0.04 , c_B 为 $(1.00 \pm 0.02) \text{ mol/L}$ 。如果分析结果 $R < 2$, $c_B > 1 \text{ mol/L}$,说明乙二胺和水量不够,则可按式(8)、式(9)和式(10)计算,加入一定量的乙二胺和蒸馏水,以配制所需浓度的铜乙二胺溶液。

需加入的乙二胺量按式(8)计算:

$$V_5 = \frac{6.0V_6(2c_B - c_A)}{A} \dots\dots\dots (8)$$

式中:

V_5 ——乙二胺加入量,单位为毫升(mL);

V_6 ——原始溶液量,单位为毫升(mL);

A ——乙二胺的百分含量,%。

需配制的铜乙二胺溶液总量按式(9)计算:

$$V_7 = c_B V_5 \dots\dots\dots (9)$$

式中:

V_7 ——需配制的铜乙二胺总量,单位为毫升(mL)。

需加入的蒸馏水量按式(10)计算:

$$V_8 = V_7 - (V_5 + V_6) \dots\dots\dots (10)$$

式中:

V_8 ——需加入的蒸馏水量,单位为毫升(mL)。

4.1.3 仪器及其设备

4.1.3.1 恒温水浴

能控制在(25±0.1)℃,并装有使水流经粘度计夹套的自动循环泵。

4.1.3.2 试样溶液瓶

容积约为 52 mL 的细口聚乙烯瓶,当装入 50 mL 溶液时,还可将残留空气排出,带有橡皮塞或带有密封垫的罗口盖。

4.1.3.3 铜片或铜丝

约 5 mm×5 mm,可由电解铜制得。

4.1.3.4 天平

分度值 0.1 mg。

4.1.3.5 计时器

能准确读至 0.1 s。

4.1.3.6 毛细管粘度计

4.1.3.6.1 校准用毛细管粘度计

结构尺寸如图 1 所示。要求 25℃的蒸馏水在此粘度计中流出时间约为 60 s。

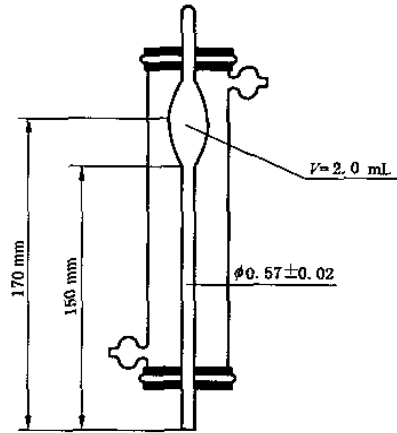


图 1

4.1.3.6.2 测定用毛细管粘度计

结构尺寸如图 2 所示。粘度计须使粘度为 $11 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 的溶液流出时间约为 100 s ，切变速度 $G_{\text{max}} = 200 \text{ s}^{-1}$ 。切变速度按式(1)计算。

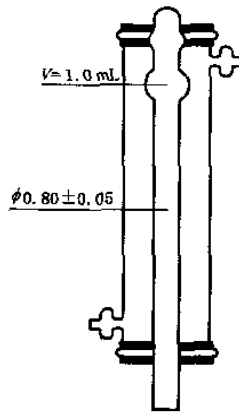


图 2

4.1.3.7 其他

其他一般实验室仪器。

4.1.4 毛细管粘度计的校准

用 65% 甘油水溶液及稀铜乙二胺溶液(取一定量配制好的铜乙二胺溶液加入等量蒸馏水配制成)，分别调整至 $(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ ，在校准用粘度计(图 1)中测定其流出时间，然后在测定用粘度计(图 2)中测定同一甘油水溶液流出时间。用式(11)、式(12)和式(13)计算粘度计因子和粘度计常数。

$$f = \frac{t_1}{t_2} \dots\dots\dots (11)$$

$$h = \frac{f}{t_3} \dots\dots\dots (12)$$

$$\frac{t_3}{t_4} = 1.28 \sim 1.29 \quad \dots\dots\dots (13)$$

式中：

f ——粘度计因子；

t_1 ——甘油溶液在校准用粘度计中的流出时间，单位为秒(s)；

t_2 ——甘油溶液在测定用粘度计中的流出时间，单位为秒(s)；

h ——粘度计常数，单位为负一次方秒(s⁻¹)；

t_3 ——稀铜乙二醇溶液在校准用粘度计中的流出时间，单位为秒(s)；

t_4 ——蒸馏水在校准用粘度计中的流出时间(要求 25℃时约为 60 s)，单位为秒(s)。

粘度计因子 f 是仪器常数，而粘度计常数 h 则取决于所用的溶剂。因此，在每次使用新的铜乙二醇溶液时测定 h 值。

4.1.5 试验通则

4.1.5.1 取样

从按 FZ/T 50010.1 规定制备的已调湿平衡的试样中，取相当于大约 10 g 绝干量的浆粕，作粘度和分析水分测定用。如果预料浆粕在蒸馏水中与铜片(铜丝)一起摇荡不易分散，则应在适当仪器中使样品在水中分散，在布氏漏斗上抄成薄的纸页，并在低于 60℃ 温度下烘干。

4.1.5.2 试验环境

温度(25±1)℃，相对湿度(65±3)%。

4.1.6 试验步骤

4.1.6.1 溶液浓度的选择

根据已知样品的特性粘度值的近似值，由表 1 选择浓度。

表 1

特性粘度值[η] mL/g	溶液浓度 ρ g/mL	50 mL 溶液中绝干浆质量 mg
≤650	0.005	250
>650~850	0.004	200
>850~1 100	0.003	150

4.1.6.2 试样的称量

按选好的绝干浆质量称取试样(准确至 0.5 mg)，置入溶解瓶中。同时另称两份试样按 FZ/T 50010.2 规定测定分析水分。

4.1.6.3 试验溶液的制备

用移液管向装有试样的溶解瓶中加入 25.0 mL 蒸馏水，同时加入 2~3 块紫铜片，塞紧瓶塞，剧烈摇荡至试样完全分散后，用吸液管加入 25.0 mL 铜乙二醇溶液于瓶中，并排除全部残留的空气。再塞好溶解瓶盖，剧烈摇荡至试样完全溶解。一般低粘度浆粕约需 5 min 即可。将溶解瓶浸入恒温水浴中至温度达到(25±0.1)℃。

4.1.6.4 流出时间的测定

仔细倒出部分溶液于测定用粘度计中,开动自动循环保温的循环泵,恒温 5 min,测定(25±0.1)℃时弯液面从上部刻度流到下部刻度所需的时间,以秒表示。精确至 0.2 s。

本试验应进行平行测定,要求每两次测定结果相差不大于±2.5%。

4.1.7 结果计算

4.1.7.1 相对粘度

相对粘度按式(14)计算:

$$\eta_{\text{相对}} = \frac{\eta}{\eta_0} = k \times t_s \quad \dots\dots\dots (14)$$

式中:

$\eta_{\text{相对}}$ —— 相对粘度;

k —— 校准时测得的测定用粘度计常数,单位为负一次方秒(s^{-1});

t_s —— 试样溶液的流出时间,单位为秒(s)。

4.1.7.2 特性粘度 $[\eta]$

4.1.7.2.1 由 $\eta_{\text{相对}}$ 值在表 A.1 中查出对应的 $[\eta] \cdot \rho$ 值。

4.1.7.2.2 由绝干样品质量和溶液体积(50.0 mL)计算出试验溶液的粘度 ρ 。

4.1.7.2.3 $[\eta] \cdot \rho$ 值被 ρ 除即得到特性粘度 $[\eta]$,以 mL/g 表示。计算到小数点后二位,按 GB/T 8170 规定修约到小数点后一位。

4.1.7.3 平均聚合度 \overline{DP}

平均聚合度按式(15)计算:

$$\overline{DP}^{0.905} = 0.75[\eta] \quad \dots\dots\dots (15)$$

计算到小数点后一位,按 GB/T 8170 规定修约到整数位。

注:当 $[\eta] < 1100$ mL/g 时,允许误差 $< 2\%$;当 $[\eta] < 700$ mL/g 时,允许误差 $< 1\%$;当 $[\eta] > 1100$ mL/g 时,允许较大的误差。

4.1.7.4 未知聚合度试样浆粕浓度的确定

根据浆粕品种首先估计一特性粘度值,由表 1 查出相应的浆粕粘度和绝干浆质量。

如浆粕粘度为 0.110 0 g/50 mL,测定结果 $\eta_{\text{相对}} = 6.21$ 。按照附录 A 查得, $[\eta] \cdot \rho = 2.480$,所以 $[\eta] \cdot \rho < 2.5$ 不符合要求,应再按 $[\eta] \cdot \rho = 3.0$ 计算浓度, $[\eta] = \frac{2.480}{0.0022} = 1127$ mL/g,将其代入 $[\eta] \cdot \rho = 3.0$ 式中,则 $\rho = \frac{3}{1127} = 0.002662$ g/mL,再将计算得出的浆液浓度称样,即可符合要求。

4.2 动力粘度测定——铜氨溶液毛细管粘度计(方法 B)

4.2.1 原理

在规定浓度下,于 20℃测定纤维素铜氨溶液通过毛细管粘度计的流出时间。根据这些测定及纤维素铜氨溶液的已知浓度(0.01 g/mL),计算动力粘度值,以 mPa·s 表示。

4.2.2 试剂及其制备

4.2.2.1 试剂

- 4.2.2.1.1 硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)或铜粉、铜片。
- 4.2.2.1.2 氨水:每升含氨(NH_3)约 250 g。
- 4.2.2.1.3 氯化钡溶液:每升含氯化钡(BaCl_2)约 100 g。
- 4.2.2.1.4 硫酸:浓度 5%(体积分数)。
- 4.2.2.1.5 硫酸标准溶液: $c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)=1.0 \text{ mol/L}$ 。
- 4.2.2.1.6 氢氧化钠标准溶液: $c(\text{NaOH})=1.0 \text{ mol/L}$ 。
- 4.2.2.1.7 硫代硫酸钠标准溶液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1 \text{ mol/L}$ 。
- 4.2.2.1.8 碘化钾溶液:每升含碘化钾(KI)约 100 g。
- 4.2.2.1.9 淀粉指示剂:5 g/L。
- 4.2.2.1.10 氢氧化钠。
- 4.2.2.1.11 甲基红指示剂:2 g/L。
- 4.2.2.1.12 蔗糖。

注:分析时只使用分析纯试剂,并只使用符合三级水标准的蒸馏水或去离子水。

4.2.2.2 铜氨溶液制备

4.2.2.2.1 铜氨溶液组成

铜氨溶液 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$:铜(13.00±0.20)g/L,含氨(150±2)g/L,蔗糖 2 g/L,氢氧化钠 7 g/L。

4.2.2.2.2 制备方法

称取 70 g~80 g 硫酸铜,溶于盛有 500 mL 蒸馏水的烧杯中,加热至全部溶解,在低于 50 ℃时用吸管滴入氨水,并迅速搅拌使成浅蓝色氢氧化铜沉淀,到不再继续产生沉淀时停止滴入氨水,用热蒸馏水洗涤沉淀(倾泻法),至洗液不含硫酸根为止(用 100 g/L 氯化钡检验)。

将所得氢氧化铜放入烧杯中,加入 600 mL 氨水迅速搅拌,再加入 200 mL 蒸馏水,摇匀后移入棕色瓶内,振荡摇动使充分溶解至无沉淀为止。此铜氨溶液待进行标定。标定合格后,每升加入约 7 g 氢氧化钠、2 g 蔗糖,摇匀后避光保存。有效期两个月。

铜氨溶液的制备也可以用纯铜片通氨水直接制得(见 4.3.2.2.2)。

4.2.2.2.3 标定

4.2.2.2.3.1 铜含量标定

用移液管准确吸取 3 mL 铜氨溶液于 250 mL 具有磨口玻璃的锥形瓶中,滴入甲基红指示剂 3~4 滴,以 5% 硫酸中和至微红色,再加入 15 mL 硫酸,煮沸 5 min,冷却后,加入 100 g/L 碘化钾 20 mL,塞紧瓶塞,放入暗处 5 min 后取出,用硫代硫酸钠标准溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1 \text{ mol/L}$] 滴定,将到终点时,加入 5 g/L 淀粉指示剂 3 mL~5 mL,继续滴定至蓝色恰好消失。

4.2.2.2.3.2 氨含量标定

用移液管准确吸取 3 mL 铜氨溶液,注入盛有 50 mL 硫酸标准溶液 [$c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)=1.0 \text{ mol/L}$] 的三角烧瓶中(移液管尖端必须插入液面以下),滴入甲基红指示剂 2~3 滴,用氢氧化钠标准溶液

$[c(\text{NaOH})=1.0 \text{ mol/L}]$ 滴定至红色消失。

4.2.2.2.4 计算

4.2.2.2.4.1 铜含量计算

铜含量按式(16)计算:

$$c_c = \frac{0.06357c'_2V'_2}{V'_1} \times 1000 \quad \dots\dots\dots (16)$$

式中:

- c_c ——铜氨溶液中的铜含量,单位为克每升(g/L);
- 0.06357 ——1 mol/L 的硫代硫酸钠标准溶液 1 mL 所相当的铜量,单位为克每摩尔(g/mol);
- c'_2 ——硫代硫酸钠标准溶液之质量浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- V'_2 ——铜含量标定时所耗用的硫代硫酸钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);
- V'_1 ——铜含量标定时铜氨溶液的体积,单位为毫升(mL)。

4.2.2.2.4.2 氨含量计算

氨含量按式(17)计算:

$$c_D = \frac{c'_4V'_4 - c'_5V'_5 - 0.094c_c}{V'_3} \times 0.017 \times 1000 \quad \dots\dots\dots (17)$$

式中:

- c_D ——铜氨溶液中的氨含量,单位为克每升(g/L);
- c'_4 ——硫酸标准溶液之质量浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- V'_4 ——氨含量标定时加入的 1 mol/L 硫酸标准溶液的体积,单位为毫升(mL);
- c'_5 ——氢氧化钠标准溶液之质量浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- V'_5 ——氨含量标定时消耗的 1 mol/L 氢氧化钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);
- 0.094 ——1 L 溶液每 1 g 铜所消耗的 1 mol/L 硫酸标准溶液的体积,单位为毫升(mL);
- V'_3 ——氨含量标定时铜氨溶液的体积,单位为毫升(mL);
- 0.017 ——1 mol/L 硫酸标准溶液 1 mL 所相当的氨量,单位为克每摩尔(g/mol)。

4.2.3 仪器

4.2.3.1 毛细管粘度计

4.2.3.1.1 直管式毛细管粘度计结构、尺寸如图 3。

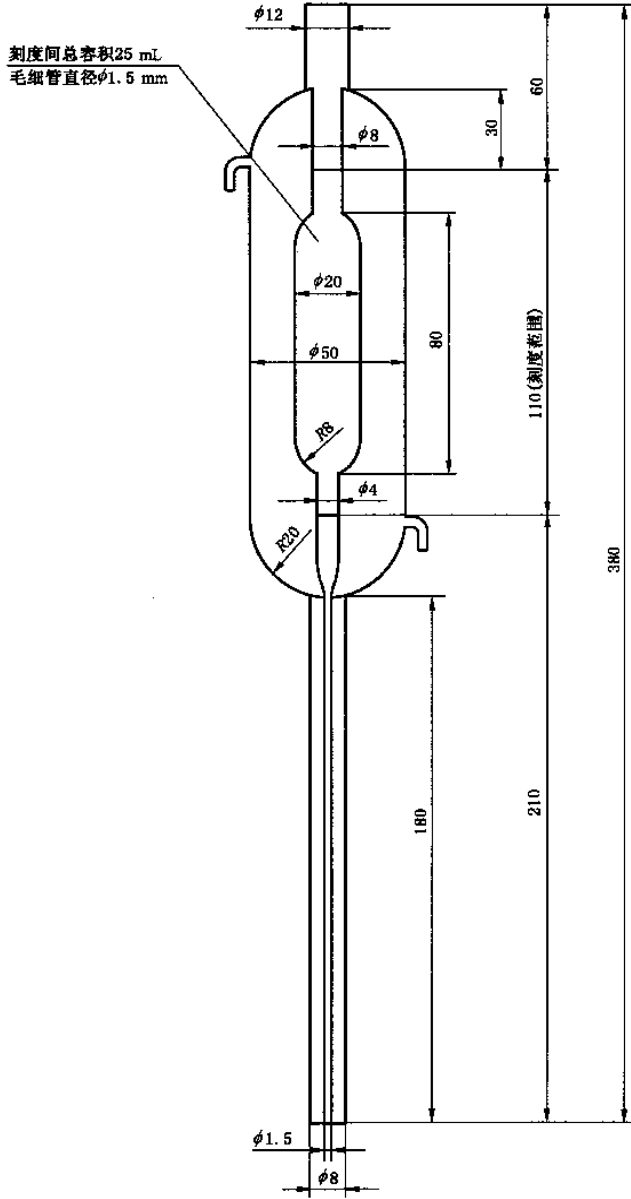


图 3

4.2.3.1.2 乌氏粘度计结构、尺寸如图 4。要求溶液流出时间在 100 s 左右。推荐用毛细管直径为 1.00 mm~1.10 mm 的乌氏粘度计。

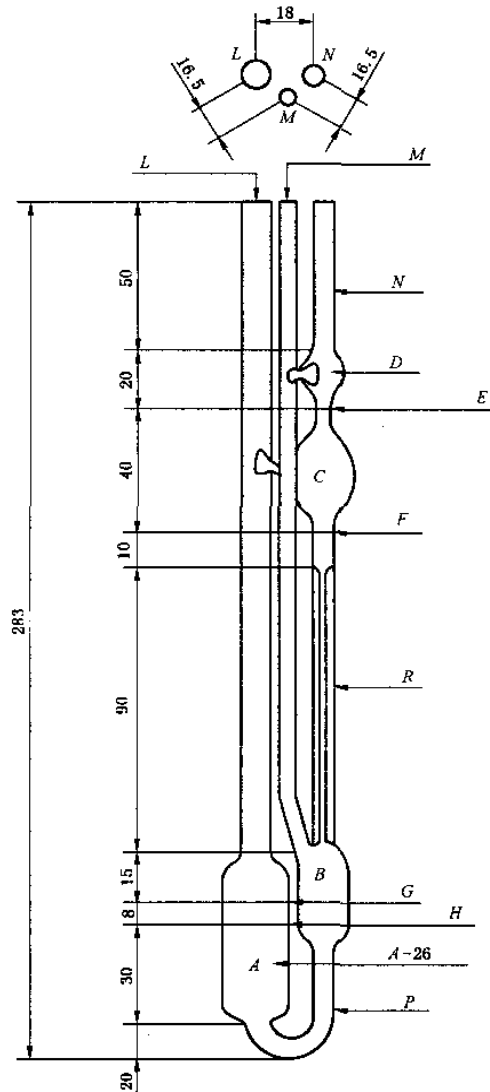


图 4

4.2.3.2 恒温水浴:能控制温度 $(20 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 。

4.2.3.3 康氏振荡器。

4.2.3.4 棕色玻璃瓶、玻璃珠等。

4.2.4 毛细管粘度计的校准

4.2.4.1 用标准溶液校准的方法

按 JJG 155 国家计量检定规程,用标准液(精制甲基硅油)进行校准。

4.2.4.2 用已知粘度的溶液进行校准

将已知粘度的溶液(如甘油),在恒温水浴中调节至(20±0.1)℃,先测定它的密度,再测定它在毛细管粘度计的流出时间,按式(18)计算毛细管粘度计的校准系数:

$$K = \frac{\eta_1}{\rho_1 t_6} \dots\dots\dots (18)$$

式中:

- K ——毛细管粘度计的校准系数;
- η_1 ——用于校准的溶液的已知粘度,单位为毫帕秒(mPa·s);
- ρ_1 ——用于校准的溶液在 20℃时的密度,单位为克每毫升(g/mL);
- t_6 ——用于校准的溶液在毛细管粘度计中的流出时间,单位为秒(s)。

4.2.5 试验通则

同 4.1.5。

4.2.6 试验步骤

4.2.6.1 试样的称量

- 4.2.6.1.1 按 FZ/T 50010.2 规定测定试样的分析水分。
- 4.2.6.1.2 将试样刮成絮状,再根据溶解瓶的容积和试样的分析水分,按式(19)确定试样的质量:

$$m = \frac{0.01V_0}{100 - W} \times 100 \dots\dots\dots (19)$$

式中:

- m ——试样量,单位为克(g);
- 0.01 ——纤维素铜氨溶液的浓度,单位为克每毫升(g/mL);
- V_0 ——铜氨溶液的体积,单位为毫升(mL);
- W ——试样的分析水分,%。

4.2.6.2 试验溶液的制备

称取试样 m (准确到 0.000 2 g),置入洁净干燥的溶解瓶中,按计算试样量时铜氨溶液的体积吸取铜氨溶液,并加入溶解瓶中。再加入适量的玻璃珠和铜丝(排除全部残留的空气),用橡皮塞塞紧。先用手摇 1 min~2 min,再装在康氏振荡器上振荡约 15 min(应在恒温室内进行),至试样完全溶解。然后将溶解瓶浸在恒温水浴中至温度达到(20±0.1)℃。

4.2.6.3 流出时间的测定

4.2.6.3.1 直管式毛细管粘度计法

用试管架将直管式毛细管粘度计垂直固定,再用橡皮管将粘度计夹套与恒温水浴连接,并使其循环,待粘度计夹套的温度达到(20±0.1)℃后,将溶液注入粘度计,在恒温水循环的条件下,测定溶液从上刻度到下刻度的流出时间,精确至 0.2 s。

4.2.6.3.2 乌氏粘度计法

将乌氏粘度计垂直固定于(20±0.1)℃的恒温水浴中,将溶液注入粘度计,测定溶液从上刻度到下刻度的流出时间,精确至 0.2 s。

4.2.7 结果计算

动力粘度按式(20)式计算:

$$\eta_2 = \rho_2 \times t_1 \times K \quad \dots\dots\dots (20)$$

式中:

η_2 ——动力粘度,单位为毫帕秒(mPa·s);

ρ_2 ——纤维素铜氨溶液的密度,单位为克每毫升(g/mL);

t_1 ——试验溶液的流出时间,单位为秒(s);

K ——毛细管粘度计的校准系数。

4.2.8 精密度和允许误差

本试验应进行平行测定,要求每两次测定结果相差不大于±2.5%,取其平均值进行计算。

4.3 动力粘度测定——铜氨溶液落球法(方法C)

4.3.1 原理

同4.2.1。其中粘度计为落球式粘度计。

4.3.2 试剂及其制备

4.3.2.1 试剂

同4.2.2.1。

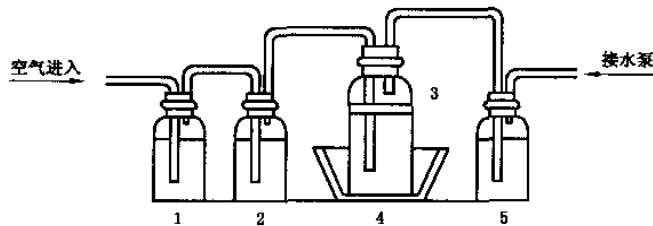
4.3.2.2 铜氨溶液的制备

4.3.2.2.1 分子式及组成

同4.2.2.2.1。

4.3.2.2.2 制备方法

制备时所用的装置如图5所示。



1——气体洗涤瓶,内盛40% NaOH溶液;

2——气体洗涤瓶,内盛25%~27%的氨水;

3——铜氨溶液制备瓶,内盛为整个瓶容积三分之二的新净化的铜丝或铜片及含有0.2%蔗糖的25%~27%的氨水;

4——冷却槽,内盛碎冰,如室温保持20℃以下,不用冰也可;

5——气体洗涤瓶,内盛蒸馏水。

图5

按图5全部装置完毕后,将瓶5上的胶管与水泵(或真空抽气泵)连接,使空气以每秒2~3个气泡

的速度通入制备瓶,以使铜能溶于氨水中。一般在连续不断通入空气 16 h 后,铜的浓度即可符合要求。停止通气,将瓶 3 自冷却槽中取出,两端用螺旋夹夹住,摇匀后进行铜含量测定。如检验结果,铜含量已足够,即可将制备瓶中铜氨溶液移入另一洁净棕色玻璃瓶中,摇匀后,再进行铜及氨含量的测定。根据测定结果,加入适量的蒸馏水及氨水,以制成符合规定浓度的铜氨溶液。

已配制好的铜氨溶液应贮存于温度较低处,保存期不得超过两个月。

铜氨溶液的制备也可以用 4.2.2.2.2 规定的方法。

4.3.2.2.3 标定

铜含量和氨含量的标定同 4.2.2.2.3。

4.3.2.2.4 计算

同 4.2.2.2.4。

4.3.3 仪器

一般实验室仪器及苛罗拉(colora)落球式粘度计,其余同 4.2.3.2~4.2.3.4。

4.3.4 粘度计球常数的校准

将已知粘度的标准溶液(如硫酸),在恒温水浴中调节溶液至(20±0.1)℃,先测定它的密度。再测定它在落球式粘度计中球落下的时间(以秒计)。反复测定三次,取其平均值。

示例:

以浓度为 87.76%、密度 1.80 g/cm³、粘度 25.9 mPa·s 的硫酸溶液进行校准。按式(21)计算球常数:

$$K_1 = \frac{\eta_0}{(\rho_1 - \rho_2)t_0} \dots\dots\dots (21)$$

式中:

K_1 ——球常数,单位为毫帕秒立方厘米每克秒[mPa·s·cm³/(g·s)];

η_0 ——硫酸的粘度,单位为毫帕秒(mPa·s);

ρ_1 ——球的密度,单位为克每立方厘米(g/cm³);

ρ_2 ——硫酸溶液的密度,单位为克每毫升(g/mL);

t_0 ——球在硫酸溶液中落下的时间,单位为秒(s)。

硫酸标准溶液粘度与浓度的关系如表 2。

表 2

浓度(质量分数) %	粘度 mPa·s
49.98	3.78
62.67	6.62
75.05	14.8
87.76	25.9

4.3.5 试验通则

同 4.1.5。

4.3.6 试验步骤

4.3.6.1 试样的称量

同 4.2.6.1。

4.3.6.2 试验溶液的制备

同 4.2.6.2。

4.3.6.3 流出时间的测定

将洁净、干燥的落球式粘度计与恒温水浴连接,使测定管处在 $(20 \pm 0.2)^\circ\text{C}$ 的水浴中。再将已完全溶解的纤维素铜氨溶液倾入测定管至满刻度。将粘度管放正、加塞(注意观察管内不应有气泡存在,否则应倾出溶液,重新试验)。5 min 后,仔细投入玻璃球(球的选择根据粘度大小,按仪器说明规定)。记录球从上标线至下标线所需的时间,精确至 0.2 s。

4.3.7 结果计算

按式(22)计算动力粘度值:

$$\eta_s = K_1(\rho_s - \rho_b)t_0 \quad \dots\dots\dots (22)$$

式中:

η_s ——动力粘度,单位为毫帕秒(mPa·s);

K_1 ——球常数,单位为毫帕秒立方厘米每克秒 $[\text{mPa} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^3 / (\text{g} \cdot \text{s})]$;

ρ_b ——球的密度,单位为克每立方厘米(g/cm^3);

ρ_s ——溶液密度,单位为克每毫升(g/mL);

t_0 ——球落下的时间,单位为秒(s)。

4.3.8 精密度和允许误差

同 4.2.8。

4.4 聚合度测定(方法 D)

4.4.1 原理

测定纤维素铜氨溶液的增比粘度,根据经验公式,求得纤维素分子的平均聚合度。

4.4.2 试剂及其制备

4.4.2.1 试剂

同 4.2.2.1。

4.4.2.2 铜氨溶液的制备

4.4.2.2.1 分子式及组成

同 4.2.2.2.1。

4.4.2.2.2 制备方法

同 4.2.2.2.2。

4.4.2.2.3 标定

铜含量和氨含量的标定同 4.2.2.2.3。

4.4.2.2.4 计算

同 4.2.2.2.4。

4.4.3 仪器

同 4.2.3。

4.4.4 毛细管粘度计的校准

同 4.2.4。

4.4.5 试验通则

同 4.1.5。

4.4.6 试验步骤

4.4.6.1 试样的称量

按 FZ/T 50010.2 规定测定试样的分析水分。另称 44 mg 试样(准确到 0.2 mg)。

4.4.6.2 溶液的制备

将 44 mg 试样放入盛有 15 g 洁净铜丝的干燥的 30 mL 棕色瓶中,用移液管或滴管加入 25 mL 铜氨溶液,此时浓度约为 1.60 g/L(浆粕实际水分折算),盖紧瓶塞放在振荡器中摇动溶解,再在恒温水浴中保温至(20±0.1)℃。

4.4.6.3 流出时间的测定

将乌氏粘度计垂直固定于(20±0.1)℃的恒温水浴中,将溶液注入粘度计,测定溶液从上刻度到下刻度的流出时间,连续测定两次,两次结果相差小于 0.2 s,取平均值 t_{11} 。用同样的方法测定纯铜氨溶液从上刻度到下刻度的流出时间 t_{10} 。

4.4.7 结果计算

增比粘度按式(23)计算:

$$\eta_s = \frac{t_{11} - t_{10}}{t_{10}} \dots\dots\dots (23)$$

式中:

η_s ——增比粘度;

t_{11} ——纤维素铜氨溶液的流出时间,单位为秒(s);

t_{10} ——纯铜氨溶液的流出时间,单位为秒(s)。

纤维素铜氨溶液的浓度按式(24)计算:

$$\rho_s = \frac{44}{25(100 - W)} \times 100 \dots\dots\dots (24)$$

式中:

ρ_s ——纤维素铜氨溶液的浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

44——试样的质量,单位为毫克(mg);

25——铜氨溶液的体积,单位为毫升(mL);

W——试样的分析水分,%。

聚合度值按式(25)计算:

$$DP = \frac{2\,000\eta_s}{\rho_s(1 + 0.29\eta_s)} \dots\dots\dots (25)$$

式中:

DP ——聚合度;

2 000 ——常数,单位为毫升每毫克(mL/mg);

0.29 ——常数。

注:粘度的选择约使增比粘度在0.3~0.8范围,若增比粘度大时,浓度可减到1 g/L。

4.4.8 精密度和允许误差

本试验应进行平行测定,要求每两次测定结果相差不大于±2%,取其平均值进行计算,计算到小数后二位,按 GB/T 8170 规定修约到小数后一位。

5 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- a) 注明试验采用本标准方法,如有改变,应说明细节;
- b) 试验的描述:包括试样类型、产品规格,生产批号和日期等;
- c) 试样的质量、调湿处理条件等情况;
- d) 试验结果;
- e) 试验环境、日期和试验人员等;
- f) 其他需要注明的事项。

附录 A

(规范性附录)

不同粘度比 η/η_0 值的 $[\eta] \cdot \rho$ 不同粘度比 η/η_0 值的 $[\eta] \cdot \rho$ 见表 A.1、表 A.2。

表 A.1

η/η_0	$[\eta] \cdot \rho$									
	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09
1.1	0.097	0.107	0.116	0.125	0.134	0.144	0.153	0.162	0.171	0.180
1.2	0.189	0.198	0.207	0.216	0.224	0.233	0.242	0.250	0.259	0.268
1.3	0.276	0.285	0.293	0.302	0.310	0.318	0.326	0.335	0.343	0.351
1.4	0.359	0.367	0.375	0.383	0.391	0.399	0.407	0.415	0.423	0.431
1.5	0.438	0.446	0.454	0.462	0.469	0.477	0.484	0.492	0.499	0.507
1.6	0.514	0.522	0.529	0.537	0.544	0.551	0.558	0.566	0.573	0.580
1.7	0.587	0.594	0.601	0.608	0.616	0.623	0.629	0.636	0.643	0.650
1.8	0.657	0.664	0.671	0.678	0.684	0.691	0.698	0.705	0.711	0.718
1.9	0.725	0.731	0.738	0.744	0.751	0.757	0.764	0.770	0.777	0.783
2.0	0.790	0.796	0.802	0.809	0.815	0.821	0.827	0.834	0.840	0.846
2.1	0.852	0.858	0.865	0.871	0.877	0.883	0.889	0.895	0.901	0.907
2.2	0.913	0.919	0.925	0.931	0.937	0.943	0.949	0.954	0.960	0.966
2.3	0.972	0.978	0.983	0.989	0.995	1.001	1.006	1.012	1.018	1.023
2.4	1.029	1.035	1.040	1.046	1.051	1.057	1.062	1.068	1.073	1.079
2.5	1.084	1.090	1.095	1.101	1.106	1.111	1.117	1.122	1.127	1.133
2.6	1.138	1.143	1.149	1.154	1.159	1.164	1.170	1.175	1.180	1.185
2.7	1.190	1.196	1.201	1.205	1.211	1.216	1.221	1.226	1.231	1.236
2.8	1.241	1.246	1.251	1.256	1.261	1.266	1.271	1.276	1.281	1.286
2.9	1.291	1.296	1.301	1.306	1.310	1.315	1.320	1.325	1.330	1.335
3.0	1.339	1.344	1.349	1.354	1.358	1.363	1.368	1.373	1.377	1.382
3.1	1.387	1.391	1.396	1.401	1.405	1.410	1.414	1.419	1.424	1.428
3.2	1.433	1.437	1.442	1.446	1.451	1.455	1.460	1.464	1.469	1.473
3.3	1.478	1.482	1.487	1.491	1.496	1.500	1.504	1.509	1.513	1.517
3.4	1.522	1.526	1.531	1.535	1.539	1.544	1.548	1.552	1.556	1.561
3.5	1.565	1.569	1.573	1.578	1.582	1.586	1.590	1.595	1.636	1.603
3.6	1.607	1.611	1.615	1.620	1.624	1.628	1.632	1.636	1.640	1.644
3.7	1.648	1.653	1.657	1.661	1.665	1.669	1.673	1.677	1.681	1.685
3.8	1.689	1.693	1.697	1.701	1.705	1.709	1.713	1.717	1.721	1.725
3.9	1.729	1.732	1.736	1.740	1.744	1.748	1.752	1.756	1.760	1.764
4.0	1.767	1.771	1.775	1.779	1.783	1.787	1.790	1.794	1.798	1.802
4.1	1.806	1.809	1.813	1.817	1.821	1.824	1.828	1.832	1.836	1.839
4.2	1.843	1.847	1.851	1.854	1.858	1.862	1.865	1.869	1.873	1.876
4.3	1.880	1.884	1.887	1.891	1.894	1.898	1.902	1.905	1.909	1.912

表 A.1 (续)

η/η_0	$[\eta] \cdot \rho$									
	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09
4.4	1.916	1.920	1.923	1.927	1.930	1.934	1.937	1.941	1.944	1.948
4.5	1.952	1.955	1.959	1.962	1.966	1.969	1.973	1.976	1.979	1.983
4.6	1.986	1.990	1.993	1.997	2.000	2.004	2.007	2.011	2.014	2.017
4.7	2.021	2.024	2.028	2.031	2.034	2.038	2.041	2.044	2.048	2.051
4.8	2.055	2.058	2.061	2.065	2.068	2.071	2.074	2.078	2.081	2.084
4.9	2.088	2.091	2.094	2.098	2.101	2.104	2.107	2.111	2.114	2.117
5.0	2.120	2.124	2.127	2.130	2.133	2.127	2.140	2.143	2.146	2.149
5.1	2.153	2.156	2.159	2.162	2.165	2.168	2.172	2.175	2.178	2.181
5.2	2.184	2.187	2.191	2.194	2.197	2.200	2.203	2.206	2.269	2.212
5.3	2.215	2.219	2.222	2.225	2.228	2.231	2.234	2.237	2.240	2.243
5.4	2.246	2.249	2.252	2.255	2.258	2.261	2.264	2.267	2.270	2.273
5.5	2.277	2.280	2.283	2.286	2.289	2.291	2.294	2.297	2.300	2.303
5.6	2.306	2.309	2.312	2.315	2.318	2.321	2.324	2.327	2.330	2.333
5.7	2.336	2.339	2.342	2.345	2.341	2.350	2.353	2.356	2.359	2.362
5.8	2.365	2.368	2.371	2.374	2.376	2.379	2.382	2.385	2.388	2.391
5.9	2.394	2.396	2.399	2.402	2.405	2.408	2.411	2.413	2.416	2.419
6.0	2.422	2.425	2.427	2.430	2.433	2.436	2.439	2.441	2.444	2.447
6.1	2.450	2.452	2.455	2.458	2.461	2.463	2.466	2.469	2.472	2.474
6.2	2.477	2.480	2.483	2.485	2.488	2.491	2.494	2.496	2.499	2.502
6.3	2.504	2.507	2.510	2.512	2.515	2.518	2.521	2.523	2.526	2.529
6.4	2.531	2.534	2.537	2.539	2.542	2.545	2.547	2.550	2.552	2.555
6.5	2.558	2.560	2.563	2.566	2.568	2.571	2.573	2.576	2.579	2.581
6.6	2.584	2.587	2.589	2.592	2.594	2.597	2.599	2.602	2.605	2.607
6.7	2.610	2.612	2.615	2.617	2.620	2.623	2.625	2.628	2.630	2.633
6.8	2.635	2.638	2.640	2.643	2.645	2.648	2.651	2.653	2.656	2.658
6.9	2.661	2.663	2.666	2.668	2.671	2.673	2.676	2.678	2.681	2.683
7.0	2.686	2.688	2.690	2.693	2.695	2.698	2.700	2.703	2.705	2.708
7.1	2.710	2.713	2.715	2.718	2.720	2.722	2.725	2.727	2.730	2.732
7.2	2.735	2.737	2.739	2.742	2.744	2.747	2.749	2.752	2.754	2.756
7.3	2.759	2.761	2.764	2.766	2.768	2.771	2.773	2.775	2.778	2.780
7.4	2.783	2.785	2.787	2.790	2.792	2.794	2.797	2.799	2.801	2.804
7.5	2.806	2.809	2.811	2.813	2.816	2.818	2.820	2.823	2.825	2.827
7.6	2.829	2.832	2.834	2.836	2.839	2.841	2.843	2.846	2.848	2.850
7.7	2.853	2.855	2.857	2.859	2.862	2.864	2.866	2.869	2.871	2.873
7.8	2.875	2.878	2.880	2.882	2.885	2.887	2.889	2.891	2.894	2.896
7.9	2.898	2.900	2.903	2.905	2.907	2.909	2.911	2.914	2.916	2.918
8.0	2.920	2.923	2.925	2.927	2.929	2.932	2.934	2.936	2.938	2.940
8.1	2.943	2.945	2.947	2.949	2.951	2.954	2.956	2.958	2.960	2.962
8.2	2.964	2.967	2.969	2.971	2.973	2.975	2.978	2.980	2.982	2.984

表 A. 1 (续)

η/η_0	$[\eta] \cdot \rho$									
	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09
8.3	2.986	2.988	2.961	2.993	2.995	2.997	2.999	3.001	3.003	3.006
8.4	3.008	3.010	3.012	3.014	3.016	3.018	3.020	3.023	3.025	3.027
8.5	3.029	3.031	3.033	3.035	3.037	3.040	3.042	3.044	3.046	3.048
8.6	3.050	3.052	3.054	3.056	3.058	3.061	3.063	3.065	3.067	3.069
8.7	3.071	3.073	3.075	3.077	3.079	3.081	3.083	3.085	3.087	3.090
8.8	3.092	3.094	3.096	3.098	3.100	3.102	3.104	3.106	3.108	3.110
8.9	3.112	3.114	3.116	3.118	3.120	3.122	3.124	3.126	3.128	3.130
9.0	3.132	3.134	3.136	3.138	3.140	3.142	3.144	3.147	3.149	3.151
9.1	3.153	3.155	3.157	3.159	3.161	3.163	3.165	3.166	3.168	3.170
9.2	3.172	3.174	3.176	3.178	3.180	3.182	3.184	3.186	3.188	3.190
9.3	3.192	3.194	3.196	3.198	3.200	3.202	3.204	3.206	3.208	3.210
9.4	3.212	3.214	3.216	3.218	3.220	3.222	3.223	3.225	3.227	3.229
9.5	3.231	3.233	3.225	3.237	3.239	3.241	3.243	3.245	3.247	3.249
9.6	3.250	3.252	3.254	3.256	3.258	3.260	3.262	3.264	3.266	3.263
9.7	3.270	3.271	3.273	3.275	3.277	3.279	3.281	3.283	3.285	3.287
9.8	3.288	3.290	3.292	3.294	3.296	3.298	3.300	3.302	3.303	3.305
9.9	3.307	3.309	3.311	3.313	3.315	3.316	3.318	3.320	3.322	3.324

表 A. 2

η/η_0	$[\eta] \cdot \rho$									
	0.00	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90
10.0	3.326	3.344	3.363	3.381	3.399	3.416	3.434	3.452	3.469	3.487
11.0	3.504	3.521	3.538	3.554	3.571	3.588	3.604	3.620	3.636	3.653
12.0	3.669	3.684	3.700	3.716	3.731	3.747	3.762	3.777	3.792	3.807
13.0	3.822	3.837	3.852	3.866	3.881	3.895	3.910	3.924	3.933	3.952
14.0	3.966	3.980	3.994	4.008	4.021	4.035	4.048	4.062	4.075	4.088
15.0	4.101	4.115	4.128	4.141	4.153	4.166	4.179	4.192	4.204	4.217
16.0	4.229	4.242	4.254	4.266	4.279	4.291	4.303	4.315	4.327	4.339
17.0	4.351	4.362	4.374	4.386	4.397	4.409	4.420	4.432	4.443	4.455
18.0	4.466	4.477	4.488	4.499	4.510	4.521	4.532	4.543	4.554	4.565
19.0	4.576	4.586	4.597	4.608	4.618	4.629	4.639	4.650	4.660	4.670