

# 粘度法研究高分子溶液行为的实验改进( )

## ——自动粘度计的设计和使用

杨海洋<sup>1,2</sup> 严宇亮<sup>1</sup> 朱平平<sup>1</sup> 朱清仁<sup>2</sup> 何平笙<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>中国科技大学高分子科学与工程系<sup>2</sup>理化中心 合肥 230026)

**摘 要** 利用高分子溶液流过时间对浓度作图的外推值  $t_0^*$  处理粘度数据不仅简化了测量高分子溶液相对粘度的实验步骤, 而且会使利用计算机或单片机采集和处理粘度数据变得更加简单易行。笔者在已有粘度测定设备基础上增加一套袖珍的用单片机加以控制的数据采集和处理装置, 既可方便地得到高分子溶液粘度测量结果, 又可提高实验的精确度。所有测量数据和处理结果可直接输入计算机完成绘图打印等后续工作。

**关键词** 粘度测定 数据采集 数据处理 单片机

## Improvement on the Viscosity Determination of Polymer Solutions by Ubbelohde-type Viscometer( )

### —— Design and Application of Automatic Viscometer

Yang Haiyang<sup>1,2</sup>, Yan Yuliang<sup>1</sup>, Zhu Pingping<sup>1</sup>,  
Zhu Qingren<sup>2</sup>, He Pingsheng<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026)

(<sup>2</sup>Center of Structural of Research, USTC, Hefei 230026)

**Abstract** If the flow time of the pure solvent  $t_0^*$ , obtained practically by extrapolating the flow time of polymer solution to zero concentration, was employed to determine the viscosity of polymer solution, the relative viscosity of polymer solution could be obtained by comparatively a much simpler experimental procedure. As a result, data sampling and data analyzing carried out by Single chip processor or computer became practical. In the present study, a new set of apparatus was designed so that data sampling and analyzing could be performed automatically. With the help of the designed apparatus, the relative viscosity of polymer solution was easier to be obtained. At the same time, the precision of the viscosity measurement was improved. All the data can be input into the computer automatically to complete the tasks such as plotting and printing.

**Key words** Viscosity measurement, Data sampling, Data processing, Single chip processor

乌氏粘度计被广泛用来测量高分子溶液粘度的主要原因是待测液体在乌氏粘度计中的流过

---

杨海洋 男, 39 岁, 博士, 副教授, 主要从事高分子和胶体溶液性质以及低维高分子材料结构与性能的研究。

安徽省自然科学基金资助项目(00046310)

2003-10-31 收稿, 2004-04-03 接受

时间与待测液体的体积数无关, 因此利用体积稀释方法可以非常方便地测定一系列浓度条件下高分子溶液的流过时间  $t$ , 把它和纯溶剂流过时间的测量值  $t_0$  相比即可计算出不同浓度时高分子溶液的相对粘度和比浓粘度等<sup>[1]</sup>。极稀高分子溶液粘度的研究表明, 纯溶剂流过时间  $t_0$  的测量是完全可以省略的<sup>[2-5]</sup>。不仅如此, 利用高分子溶液流过时间对浓度作图外推到浓度等于零时的值  $t_0^*$  代替纯溶剂流过时间的测量值  $t_0$ , 计算相对粘度, 可以完全消除高分子溶液和纯溶剂表面张力的差异, 以及高分子在毛细管管壁吸附导致有效管径和界面性质改变对粘度测量结果的影响<sup>[2,3]</sup>。考虑到  $t_0^*$  是用高分子溶液流过时间测量值外推得到的, 因此只要在已有粘度测定设备基础之上增加一套袖珍的用单片机加以控制的数据采集和处理装置, 即可非常方便地测定出高分子溶液的相对粘度等。具体做法是将装有微型发光管和传感器的夹具 A 和 B 夹在粘度计 E 和 F 刻度线附近(见图 1, 具体位置要求并不严格), 利用单片机记录不同浓度高分子溶液流过时间, 通过在单片机编写相应程序, 自动计算和输出高分子溶液粘度及相关数据, 包括高分子溶液的特性粘数和已知  $k$  和  $\alpha$  值时高分子的分子量。笔者将详细介绍乌氏粘度计自动测量装置的设计和使用。

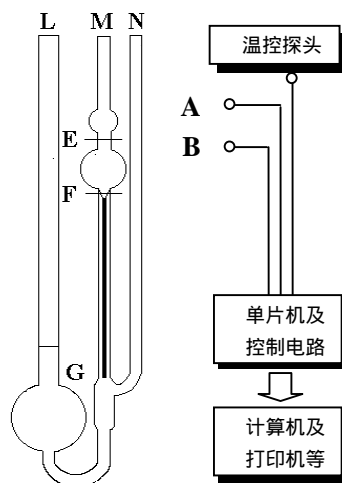


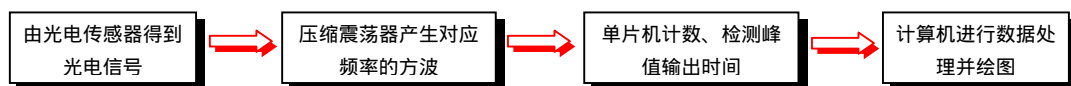
图 1 数据采集和处理装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of apparatus for data sampling and analyzing

## 1 自动测量装置设计

### 1.1 乌氏粘度计自动测量系统流程图

利用单片机并辅助于光电传感器和压缩震荡器硬件等设备即可自动测量和输出高分子溶液的相对粘度等数据, 其流程图如下:



根据本文的设计, 单片机除了通过串行口与计算机相连以输出流过时间外, 还直接将流过时间显示在数码管上。

### 1.2 光电传感器部分

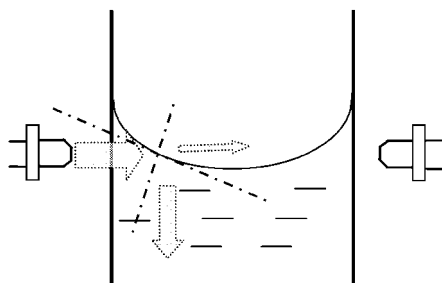


图 2 光电传感器及工作原理示意图

Fig.2 Schematic illustration of photo-electronic sensors and working principles

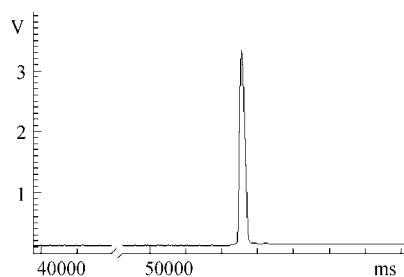


图 3 传感器信号电压对时间作图

Fig.3 The plot of voltage of photo-electronic sensors verses time

用一对红外发射管和接受管组成一组传感器(见图 2), 将两组传感器如图 1 所示分别夹在粘度计支管 E 和 F 处。在测量过程中, 当液体凹液面经过光路时, 因为反射的原因, 会对光路产生阻挡, 红外接受管上将会得到一如图 3 所示的峰值信号。信号的宽度与液体流速和测量时的光照条件有关, 图 3 中横坐标每小格为 1s, 因此信号宽度一般在 0.2 ~ 0.5s 之间。电压峰值一般在 2 ~ 5V 之间。

### 1.3 信号处理部分

光电传感器给出的是模拟电压信号, 单片机无法直接处理。利用压缩震荡器可以将模拟电压信号转变成一定频率的方波(图 4)。图 4 中横坐标每小格为 10ms(0.01s)。由于压缩震荡器的输出频率和输入电压之间呈单调递增的关系, 因此频率对时间作图的峰值位置与电压对时间作图的峰值位置是完全对应的。本文使用的压缩震荡器输入电压的阈值为 0.6V, 低于该阈值将不输出频率信号, 这样刚好可以滤掉电压传感器输入的噪声信号。

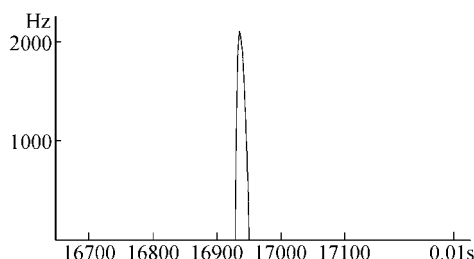


图 4 压缩震荡器输出频率对时间作图

Fig.4 The plot of out-put frequency verses time

### 1.4 单片机计数和控制部分

单片机利用内部的计数器对输入的方波计数, 每隔 0.01s 统计一次计数值。当单片机检测到 E 处传感器传送的峰值信号时, 开始计时; 当单片机检测到 F 处传感器传送的峰值信号时, 停止计时, 所测时间即为一定体积数液体在粘度计中的流过时间。单片机将该测量结果通过串口发送到计算机, 同时将流过时间在数码管上显示出来。如果在单片机上编写相应程序, 单片机可以自动计算和输出高分子溶液粘度及相关数据, 包括高分子溶液的特性粘数和已知  $k$  和  $\alpha$  值时高分子的分子量。

## 2 分析与讨论

### 2.1 流过时间读数的可重复性及解决办法

目前采用的粘度测定方法需要用人的眼睛判断液体的凹液面流过粘度计刻度线的准确时刻并且及时按下秒表, 因此即便粘度计、溶液或溶剂以及恒温水浴准备和处理得当, 流过时间的测量值依旧不准确、不平行。对熟练的操作人员来说, 读数误差不应该超过 0.2s<sup>[1]</sup>。设计乌氏粘度计自动测量装置, 必须要解决流过时间读数可重复性问题, 为此笔者采取硬件和软件相结合的方法。硬件上, 采用体积非常小的红外发射管和传感器, 将其固定在夹具的同时利用小孔约束光路, 这样既可以屏蔽外界光源的干扰, 又可以减小传感器上信号电压的宽度(图 2)。结果表明, 硬件对提高实验精度所起的作用是非常有限的, 为了解决流过时间读数可重复性问题, 关键是需要对传感器输出电压信号进行处理。最初采用的是电平检测的方法, 即在信号电压达

到预设值时触发计时, 实验证明这种方法误差较大, 外界散射光会严重影响信号电压的波形和振幅, 甚至可能导致误触发, 造成计时错误。利用压缩振荡器将模拟电压信号转变成频率信号, 然后采用峰值检测方法, 可以有效地提高读数的准确和可重复性。单片机检测峰值的基本算法是将当前时刻计数值与前一时刻比较, 增量为 $\Delta$ , 单片机检测到 $\Delta$ 为负值时, 维持一定时间(0.02s)确认该峰值, 然后开始计时。因为计时起点和计时终点都相对滞后 0.02s, 所以两者的差值, 即流过时间并不受算法影响。单片机对信号电压量化采样的间隔是 0.01s, 因此对计时起点和计时终点采样的最大误差为 0.005s, 整个计数过程的误差 0.01s。由此可见, 从原理上讲, 流过时间读数的精度和可重复性已经可以被提高 10 倍以上。根据最新的报道<sup>[6]</sup>, 装上光学传感器的自动计时装置的精度可以得到  $10^{-3}$  s。如果减小单片机对信号电压量化采样的间隔(如 0.001s), 则自动计时装置很容易达到该精度。

## 2.2 流过时间的测量结果及影响因素

图 5 为利用自动测量装置测定得到的纯溶剂水在乌氏粘度计流过时间随测量次数的变化, 从中可以看出, 流过时间读数的最大值和最小值之间相差 0.1s, 而且绝大部分数据点落在 112.43s 附近, 说明使用自动测量装置, 流过时间读数精度有所提高, 但是并没有达到设计的精度 0.01s。笔者认为这应该和恒温水浴温度的波动密切相关。本实验室所用水槽为敞开式的, 和环境不断进行热交换, 而接触温度计也达不到设计值 0.02 $^{\circ}\text{C}$ , 因此水槽温度的起伏有可能超过 0.02 $^{\circ}\text{C}$ 。根据对不同温度水在该乌氏粘度计流过时间测量结果, 推算当水槽温度起伏为 0.1 $^{\circ}\text{C}$  时, 水流过时间的变化可以达到 0.30s 左右。由此可见, 图 5 中流过时间随测量次数的增加而震荡起伏可能正是和水槽温度起伏相关。笔者曾经报道过聚乙烯吡咯烷酮(PVP)水溶液粘度的测定结果<sup>[3]</sup>, 使用乌氏粘度计自动测量装置, 再次测定了 25 $^{\circ}\text{C}$  时 PVP 水溶液的粘度。因为和以前实验所使用的粘度计不同, PVP 水溶液起始浓度也不相同, 所以两次实验得到的流过时间数值没有可比性, 但是分别用外推法得到的特性粘数相差不到 1%, 说明乌氏粘度计自动测量装置完全可以被用来测定高分子溶液的粘度。

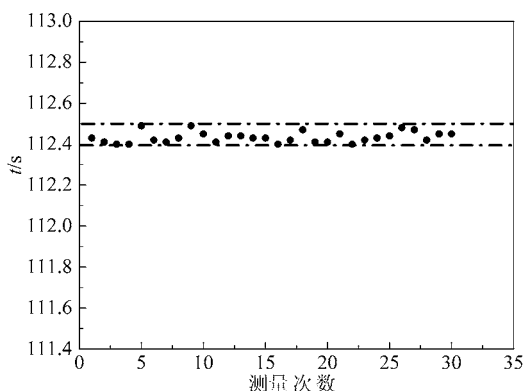


图 5 25 $^{\circ}\text{C}$  水的流过时间随测量次数的变化

Fig.5 Flow time of water versus times of repeated measurements at 25 $^{\circ}\text{C}$

## 3 结论

通过在已有粘度测定设备基础之上增加一套袖珍的用单片机加以控制的数据采集和处理装置, 即可自动测定高分子溶液的流过时间并由此计算高分子溶液的相对粘度和比浓粘度等。和

目前广泛使用的粘度测定设备相比较, 乌氏粘度计自动测量装置显著降低了实验的周期, 减轻了工作强度, 提高了实验的精确度。如果能够更加有效地控制好水槽的温度, 则粘度实验的精度有可能被进一步提高。

#### 参考文献

- [1] 钱人元. 高聚物的分子量测定. 北京: 科学出版社, 1958: 25~27.
- [2] 杨海洋, 王妙锋, 朱平平 等. 化学通报, 2003, 66(6): 418~422.
- [3] 杨海洋, 李 浩, 朱平平 等. 化学通报, 2002, 65(9): 631~634.
- [4] 杨海洋, 朱平平, 任 峰 等. 化学通报, 1999, 62(5): 47~49.
- [5] H Yang, P Zhu, C Peng et al. Eur. Polym. J., 2001, 37: 1939~1942.
- [6] K Nishida, K Kaji, T Kanaya et al. Polymer, 2002, 43: 1295~1300.