

高精度光电自动计时毛细管粘度计*

孙本惠 金日光

(北京化工学院高分子系)

摘 要

研制成一种以光导纤维为冷光源的光电自动计时毛细管粘度计以及60小时内恒温精度优于 $\pm 5 \times 10^{-4}^{\circ}\text{C}$ 的超级恒温水浴,使计时精度达到 $\leq \pm 4 \times 10^{-3}$ 秒。本文介绍了该装置的基本原理、构成、性能指标及主要特点。

毛细管粘度计是测定高聚物溶液粘度、分子量、支化度等有关特性参数的一种重要的实验手段。由于毛细管粘度计法具有理论基础可靠、设备简单、有一定测定精度、操作简便等优点,多年来一直被广泛采用。七十年代以来,文献中陆续出现关于粘度测量自动化的报道^[1-9]。本文报道以光导纤维为冷光源的高精度光电自动计时毛细管粘度计。

一、自动计时原理

毛细管粘度计的自动计时是采用光电控制原理。在粘度计测定球的上、下均安装光电传感元件(见图1),利用空气和液体对光的折射率不同,光敏元件(光敏三极管)接收到不同强度的光,因而产生不同强度的光电流来控制计数门计时。

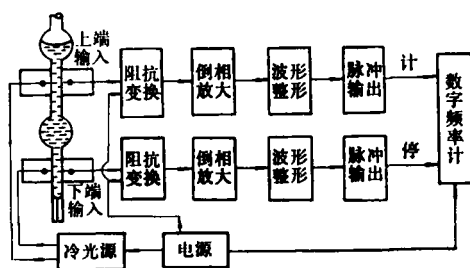


图1 光电检测、自动计时系统原理示意图

我们知道,不同物质对光的折射率不同。当光从玻璃管一侧垂直射入时,在另一侧就可以收到来自光源的光;如果玻璃管中的介质不同,便将产生不同的光强效果。例如当介质为空气时,则因空气的折射率小,使光束分散而使光强度减弱;若介质为水或其它透明液体时,其折射率大于空气,它们将使光束聚集而使光变强(见图2)。

当溶液充满粘度计时,由于液体的聚光作用,光敏三极管接收到的信号很强,处于导

* 1982年4月9日收到。



图 2 不同介质对光的折射效果

通状态;而当液面下降时,入射光被液体的弯月面全反射掉了,因光信号减弱而使得光敏三极管处于截止状态。

利用接收到的不同强度的光信号来实现自动计时的原理见图 3。当硅光敏三极管(3DU12)接收光信号呈导通状态时,使 BG_1 基极电位升高, BG_1 导通;又使 BG_2 基极电位升高, BG_2 导通;造成 BG_3 基极电位降低,使 BG_3 截止;造成 BG_4 导通,输出低电位。反之,当光敏三极管没有信号时,呈截止状态,使 BG_1 基极电位降低, BG_1 截止;又使 BG_2 基极电位降低, BG_2 截止;造成 BG_3 基极电位升高,使 BG_3 导通;造成 BG_4 截止,输出高电位。将输出信号分别送到数字频率计的计、停,就可控制计数器的开门、关门,实现自动计时。

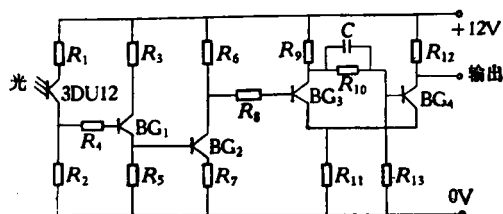


图 3 光电脉冲转换器线路原理图

二、装置的主要构成

本装置主要由光电自动计时毛细管粘度计、超级恒温器、电动照明体系及空调排风体系等构成,图 4 为主要部分示意图。其中光电自动计时毛细管粘度计包括:毛细管粘度计(改进的乌氏多球粘度计),光电传感器(冷光源及光电传感头),脉冲转换器,数字频率计,粘度计调节支架等;超级恒温器包括:内、外恒温槽体,测温与控温系统,加热器(粗加热器及微调加热器),冷却及稳压、流量调节系统,搅拌系统等;电动照明体系包括配电盘,交、直流稳压电源,一般照明及恒温槽照明;空调排风体系包括空调机,轴流排风机及相应设施等。

恒温系统由包括热敏电阻组成的电桥、微伏放大器、PID 调节器、可控硅触发器、加热器等组成。仪器是利用实验室原有的“DWT-702 型精密温度自动控制仪”改制而成的。由于原仪器的热电偶灵敏度达不到要求,因此将原仪器上的“毫伏定值器”、“补偿电路”取消,改为由包括高灵敏度的热敏电阻和精密电阻组成的电桥,将信号送入微伏放大器,信号经放大后再送到移相触发器触发可控硅而实现自动控温。图 5 为系统的方框图。

光电检测、自动计时系统是由两套光电脉冲转换电路组成的,每一单元均由一个硅光敏三极管接收信号,一个射极跟随器作阻抗变换,经过一级倒相放大及一个施密特电路进行波形整形后,将脉冲输入计时装置作为计时器开门和关门的信号(见图 1)。

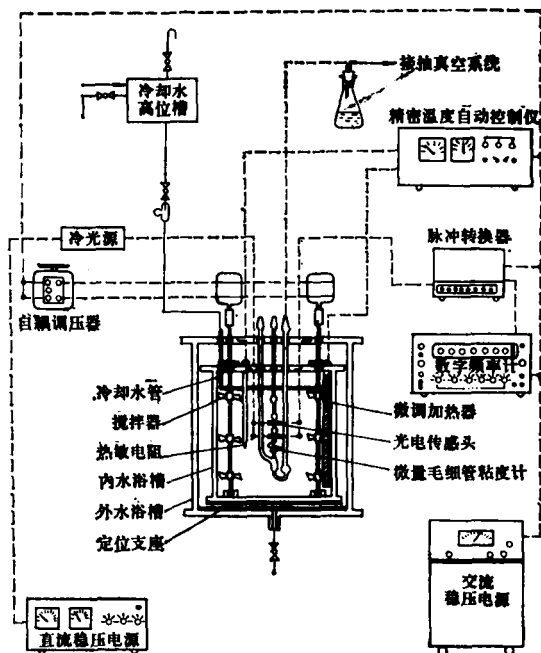


图4 高精度光电自动计时毛细管粘度计装置系统示意图

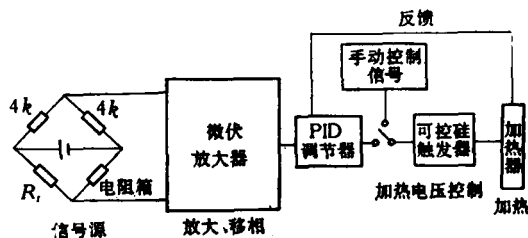


图5 恒温系统电气控制方框图

毛细管粘度计是在参考了一些文献^[1,4,8,10,11]以及一些现有粘度计的基础上设计的,结构为改良的微型乌氏粘度计,每次测定试样的进样体积为 2ml 及 5ml 两种。结构示意图参阅图 6。毛细管内径约为 0.35mm,长度约为 170mm,25℃ 时 THF 的流出时间约为 170 秒左右。按照文献^[12]上介绍的方法进行估算,粘度计的动能改正小于 0.1%,因此动能改正可不考虑。将毛细管部分设计为单螺旋形,既可使占用的空间减小,有利于毛细管处于均匀温场中心,又可减少粘度计入口与出口的高度差,使液体流出速度减慢,并且所有转弯处均为圆滑过渡而无死角,也无突然的大角度的拐弯,可使各处液流的流速均匀,并均处于层流状态,避免局部出现湍流。

三、主要性能指标

由于采取了很多措施,所以本装置最突出的特点就是精度高。在连续 60 小时的测试过程中,温度波动不大于 $\pm 5 \times 10^{-4}^{\circ}\text{C}$ (见图 7); 流出时间的测量精度在多数情况下为 $\leq$

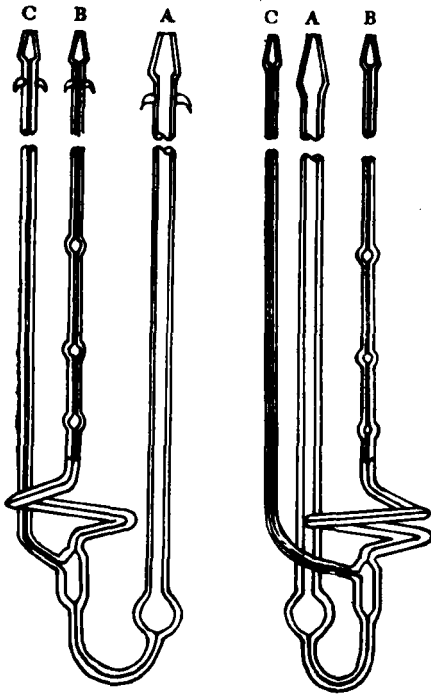


图6 改进的微型乌氏多球毛细管粘度计
(正视图及侧视图)

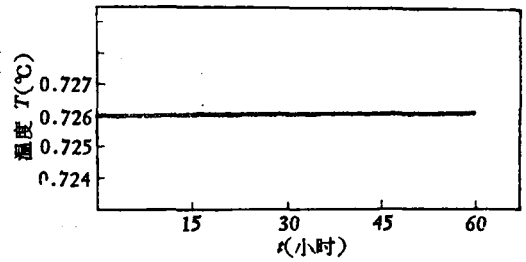


图7 本装置超级恒温水浴 $T-t$ 工作曲线*

(本装置采用分度为 $1/500^{\circ}\text{C}$ 的 Backman 温度计来指示温度,以分度为 0.0008°C 的温度偏差计来指示温度波动。)

介质: 无离子水; 温度: 25°C 。

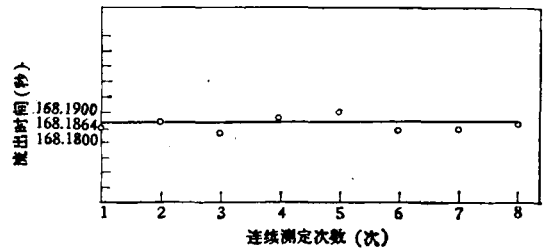


图8 本装置自动计时系统工作曲线
样品: THF; 温度: 25°C 。

$\pm 4 \times 10^{-3}$ 秒 (见图8)。文献所报道的有关自动毛细管粘度计的主要性能指标列于表1中。

四、装置的主要特点

本装置之所以能达到高精度,主要是在设计上有如下特点:

1. 由房间、水浴夹套、内水浴槽组成的三级等温、恒温绝热体系 (经长期实验结果表明,水浴夹套可改为空气夹套,亦能达到相同的恒温效果);
2. 采取了微调、直接加热的近似无级热补偿控温方式;
3. 大热容量恒温体系;
4. 设计了高效搅拌体系;
5. 采用了冷光源(光导纤维)、光电脉冲计时等新技术及电路抗干扰措施;
6. 设计了改良的乌氏毛细管粘度计及与其配套的光电传感头、粘度计支架等;
7. 采取了严格的防水密封措施;
8. 选用了合理的材质;
9. 稳定电源电压,稳定冷却水的压力及流量。

该装置之所以对控温精度要求如此之高,就是因为温度对粘度的影响极大。一般的经验结果^[5]是: 温度变化 0.01°C , 则将导致流动时间改变 0.01 秒。所以本装置上采取了许多有效措施以确保恒温精度,它与市售的控温精度最好的 LB801 型超级恒温器的特点

表 1 各国自动毛细管粘度计主要性能指标一览表

仪器 \ 项目	流出时间 (秒)	流出时间 测定精度 ($\times 10^{-2}$ 秒)	流出时间 测定 相对误差 (%)	流出时间 检出精度 ($\times 10^{-2}$ 秒)	流出时间 表示	恒温精度 ($\times 10^{-2}^{\circ}\text{C}$)	使用温度 ($^{\circ}\text{C}$)
本装置 自动粘度计	170—350	± 0.4	0.001 —0.002	0.01	7 位显示	不大于 ± 0.05	室温
以色列 Priel Z. 自动粘度计 ^[1]	300	± 0.1	0.0003	0.1	6 位打印	± 0.02	—
美国 Park W. S. GPC 用自动粘度计 ^[2]	100	± 0.5	0.005	—	—	—	25
法国 Servotte A. (Fica) GPC 用自动粘度计 ^[3]	50	± 0.5	0.01	0.1	—	± 1	135
法国 Grubisic Z. (Fica) GPC 用自动粘度计 ^[4]	100	不大于 1	0.01	0.1	6 位打印	± 1	10
法国 (Fica) 自动粘度计 ^[5]	170	± 2	0.01	1	5 位打印	± 0.7	20—80
捷克 Janča J. GPC 用自动粘度计 ^[6]	155	± 2	0.01	1	5 位打印	± 0.5	25
日本 柴山、三菱油化 GPC 用自动粘度计 ^[7]	70—80	± 1	0.01	0.1	6 位打印	—	室温—135
法国 Constantin D. (Fica) GPC 用自动粘度计 ^[8]	100	± 2	0.02	1	5 位打印	± 10	135
日本 柴山 全自动毛细管粘度计 ^[9]	—	± 3	—	1	—	—	任选

不同(见表 2)，因而控温精度有显著的差别(见图 9)。除恒温槽系统而外，粘度计系统也必须仔细考虑到温度的影响。因而本装置上使用了光导纤维为光电传感器的冷光源，解决了这一问题，从而保证了粘度的测定精度。

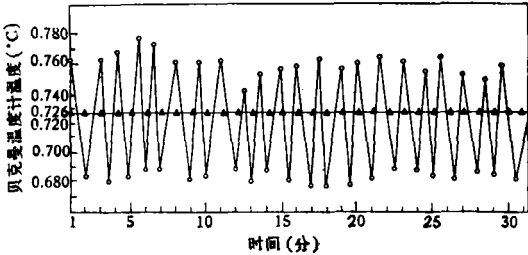


图 9 LB801 型超级恒温水浴与本装置工
作曲线比较
—○—LB801 型超级恒温水浴
—△—自制超级恒温水浴

表 2 LB801 型超级恒温器与本装置的特点比较

项目 \ 恒温器	LB801 型超级恒温器	本 装 置
加热方式	间接式、粗加热	水中直接式、微调加热
控温方式	继电器触点、间断式	可控硅、(近似)连续式
平均加热时间(秒)(红灯亮)	—30	—10
平均停止加热时间(秒)(红灯灭)	—50	—10
恒温槽热容量(千卡/度)	20	内水浴 50, 夹套 25
搅拌器转速(转/分)	2820	—1000
恒温精度(°C)	$\pm 0.04^*$	小于 ± 0.0005

* LB801 型超级恒温器的标定精度为 $\pm 0.01^{\circ}\text{C}$, 但本实验室这台实测精度只有 $\pm 0.004^{\circ}\text{C}$ 左右。

致谢: 施用晞同志为电路装配做了大量工作, 本工作还得到了中国科学院化学研究所卢凤才、柏祖仪、安绪武同志, 中国科学院科学仪器厂葛慧民同志以及中国计量科学研究院陈惠钊、李醒亚、何伟仁同志的热情帮助, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Priel, Z., Sasson M., Silberberg, A., *Rev. Sci. Instrum.*, 1973, 44(2), 135.
- [2] Park, W. S., Graessley, W. W., *J. Polym. Sci., Polymer Phys. Ed.*, 1977, 15, 71.
- [3] Servotte, A., Bruille, R., De, *Makromol. Chem.*, 1975, 176, 203.
- [4] Grubisic-gallot, Z., Picot, M., Gramain, Ph., Benoit, H., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1972, 16, 2931.
- [5] Fica, *Viscomatie MS Instruction Manual*, 1978.
- [6] Janča, J., Kolínseký, M., *J. Chromatogr.*, 1977, 132, 187.
- [7] 柴山科学器械製作所, 化学の領域, 1980, 34(2), 首.
- [8] Constantin, D., *Eur. Polym. J.*, 1977, 13, 907.
- [9] 柴山科学器械製作所, 化学の領域, 1980, 34(5), 首.
- [10] 钱人元, 高聚物分子量测定, 科学出版社, 1965, 25—47.
- [11] 徐懋, 郑亚丽, 化学通报, 1965, (8), 53.
- [12] 施良和, 化学通报, 1962, (1), 45.

HIGH ACCURACY AUTOMATIC CAPILLARY VISCOMETER

Sun Benhui and Jin Riguang

(Department of Polymer, Beijing Institute of Chemical Technology)

ABSTRACT

An automatic capillary viscometer with photo fibers as the cold light source and a thermostat which maintains constant within $\pm 5 \times 10^{-4}^{\circ}\text{C}$ has been developed, giving an accuracy of $\pm 4 \times 10^{-3}$ sec. for determining the time of flow in this capillary viscometer. In this paper, the basic principle, construction, specifications and main features of this instrument were described.