

УДК 532.137

Р.К. Мамедов, В.А. Аббасов, У.Г. Мамедов, А.Дж. Джабиева

Азербайджанская государственная нефтяная академия, Баку

ПОВЫШЕНИЕ ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРА С ПРИМЕНЕНИЕМ ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА

Проведен анализ определения молекулярной массы полимера с применением вискозиметрического метода. С этой целью использован шариковый вискозиметр с многочисленными первичными преобразователями. Предложены способы вычисления вязкости и исследованы погрешности измерения.

Ключевые слова: молекулярная масса, вязкость, шарик, время, погрешность.

Введение

Молекулярная масса важнейшая характеристика полимера. Полимеры характеризуются распределением по молекулярным массам, которые зависят от метода синтеза полимера и способов фракционирования. Почти невозможно найти полимер, в котором все макромолекулы имели бы одну и ту же молекулярную массу.

Известно, что наиболее простой и доступный метод определения молекулярной массы полимеров в широком диапазоне изменения является вискозиметрический метод.

С этой целью определенное количество полимера растворяется в выбранном объеме растворителя и получается раствор с известной концентрацией (C , г/мл). По измеренным значениям вязкостей растворов η и растворителя η_0 определяются относительные $\eta_{отн}$, удельные $\eta_{уд}$ и приведенные вязкости $\eta_{пр}$.

Далее определяется характеристическая вязкость $[\eta]$, предельное значение отношения $\eta_{уд}/C$ (или $\ln(\eta_{отн}/C)$) при концентрации раствора стремящейся к нулю. Характеристическая вязкость $[\eta]$, определяется путем графической экстраполяции значений $\eta_{уд}/C$ (или $\ln(\eta_{отн}/C)$), полученных для нескольких концентраций, к нулевой концентрации [1]:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C} = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{1}{C} (\eta_{отн} - 1) = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{уд}}{C}$$

Для определения молекулярной массы пользуются формулой Марка-Куна-Хаувинка, выражающей зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы [1]:

$$[\eta] = KM^\alpha$$

где K и α - константы для данной системы полимер-растворитель при определенной температуре.

Чтобы получить зависимость, необходимо определить приведенные вязкости при различных концентрациях раствора. По измеренным значениям вязкостей раствора при различных концентрациях полимера в растворителе определяется уравнение

приведенной вязкости $\eta_{уд}/C(C_i)$ методом наименьших квадратов в виде линейной зависимости. Свободный член полученной зависимости является характеристической вязкостью.

Для измерения вязкостей применяются метод падающего тела, капиллярные, ротационные и др. методы.

Целью данной статьи является повышение точности определения молекулярной массы полимера, требующей точности измерения вязкости с применением метода падающего тела – шарика. Так как суть метода падающего тела позволяет провести многократные измерения при одном погружении шарика в жидкость.

Методы решения

Когда шарик падает в безграничной среде, применяется закон Стокса. Если шарик падает вдоль оси трубки радиуса R_0 и длиной l , то необходимо учитывать влияние боковых стенок - поправка Ладенбурга: [2, 3]:

$$\eta = \frac{2(\rho_{ш} - \rho) \cdot gr^2}{9(1 + 2,4r/R_0)(1 + 3,1r/l)} \cdot \frac{t}{L} = K \cdot \frac{t}{L}, \quad (1)$$

где r - радиус шарика, $\rho_{ш}$ и ρ - соответственно плотности шарика и раствора, g - ускорение свободного падения, t и L - время и путь, в который шарик движется с постоянной скорости, K - коэффициент для данного эксперимента.

Известно, что при увеличении числа измерений уменьшаются систематические и случайные погрешности. При увеличении числа первичных преобразователей (ПП) от двух до n на измерительной трубке в шариковых вискозиметрах указанные условия также будут выполняться. С этой целью на измерительной трубке с одинаковыми расстояниями l_0 размещаются ПП с идентичными принципами работы. Кроме этого с учетом размеров движущегося шарика или ПП можно уменьшить погрешность измерения. В результате при одном погружении шарика в жидкость число информативных данных о

вязкости увеличивается, и в связи с этим уменьшается погрешность определения действительной вязкости.

Суть повышения точности измерения вязкости заключается в том, что при использовании начальных и конечных моментов регистрации движения шарика с помощью ПП увеличивается число всевозможных вычисляемых информативных интервалов времени и путей между выбранными двумя моментами. Максимальное число вычисляемых интервалов времени или путей движение шарика определяется следующим выражением [4]:

$$N_0 = C_{2n}^2 = \frac{(2n)!}{2!(2n-2)!} = n(2n-1)$$

Исходя из вышеизложенного получается, что действительную вязкость можно определить тремя способами:

1. По каждому последовательно проходимому пути и соответствующему интервалу времени.
2. По всевозможным комбинациям вычисляемых путей и временных интервалов, определяемых по моментам времени.
3. По сумме всевозможных комбинаций вычисляемых путей и интервалов времени.

Принимая некоторые упрощения при выводе погрешности измерения данными способами в логическом смысле ниже рассматривается и доказывается какой способ определения действительной вязкости является более точным.

Для наглядности на рис. 1 приведены путевые и временные диаграммы идеального движения шарика в жидкости.

Для простоты будем считать, что длительность сигналов (импульсов) τ_0 , получаемого от ПП пропорционален диаметру шарика d и вязкости жидкости η при идеальном измерении ($\tau_0 \sim d, \eta$). Расстояние l_0 между соседними ПП:

$$l_0 = z \cdot d = \frac{L_0}{n-1},$$

где, $z \geq 2$ - натуральное число, L_0 - расстояние между первым и последним ПП.

При идеальном движении шарика:

$$t_0 = z \cdot \tau_0 = \frac{T_0}{n-1},$$

где t_0, T_0 соответствуют расстояниям l_0, L_0 .

Если обозначим моменты регистрации движение шарика ПП t_{ij} (t_{km}), тогда интервалы времени между двумя моментами определяются следующим выражением:

$$t_N = t_{ij} - t_{km} = [(i-k) \cdot z + (j-m)] \cdot \tau_0,$$

где, $i(k)$ - соответствует номеру ПП ($i, k = 1 \div n$, $t_{ij} \geq t_{km}$, $i \geq k$); $j, m = 1$ или 2 - соответствует моментам времени началу и концу импульса.

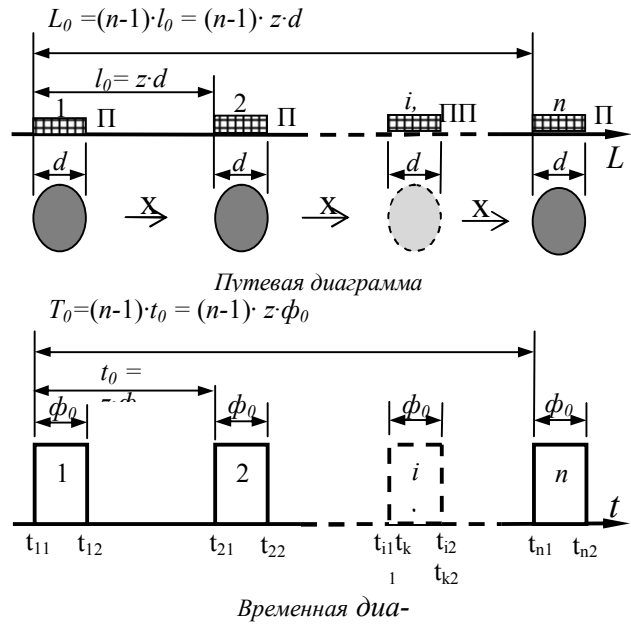


Рис. 1. Диаграммы движения шарика

Соответственно, путь пройденный шариком между двумя моментами времени:

$$L_N = [(i-k) \cdot z + (j-m)] \cdot d$$

При применении III способа и, проведя некоторое преобразование для суммы всевозможных вычисляемых путей L_N , получим:

$$L_{III} = \sum_{N=1}^{n(2n-1)} L_N = nd + (n-1) \cdot 4l_0 + (n-2) \cdot 8l_0 + \dots + [n - (n-1)](n-1) \cdot 4l_0 = nd + \frac{2n(n^2-1)}{3} \cdot l_0$$

$$L_{III} = \left[n + \frac{2n(n^2-1)}{3} \cdot z \right] \cdot d = k_0 d = \text{const}$$

При идеальном движении ($v = \text{const}$) шарика соответственно для суммы всевозможных вычисляемых интервалов времени t_N получим:

$$t_{III0} = \sum_{N=1}^{n(2n-1)} t_N = \left[n + \frac{2n(n^2-1)}{3} \cdot z \right] \cdot \tau_0 = k_0 \tau_0$$

При проведении эксперимента движение шарика $v = \text{var}$ и $t_{III} = k_0 \tau_x$, где τ_x - математическое ожидание, определяемое при измерении по вычисленным значениям интервалов времени:

$$\tau_x = \frac{\sum_{N=1}^{n(2n-1)} t_{Nx} / [(i-k) \cdot z + (j-m)]}{n(2n-1)},$$

где t_{Nx} - вычисляемые интервалы времени при измерении.

В следующих преобразованиях если учитывать упрощенный вариант формулу (1), тогда:

$$\eta_0 = K \cdot \frac{T_0}{L_0} = K \cdot \frac{\tau_0}{d}$$

$$\eta_{III} = K \cdot \frac{t_{III}}{L_{III}} = K \cdot \frac{t_{III}}{k_0 \cdot d}$$

Относительная погрешность измерения:

$$\delta_{III} = \frac{t_{III} - t_{III0}}{t_{III0}} \cdot 100\% = \frac{\tau_x - \tau_0}{\tau_0} \cdot 100\%. \quad (2)$$

В шариковых вискозиметрах основным источником погрешности измерения могут быть:

- флуктуация плотности и вязкости жидкости изменяет скорость движения шарика на каком то участке;

- ошибки регистрации движения шарика с помощью ПП.

В первом случае на каком то участке изменения скорости движения шарика регистрируются текущим или последующее расположенным ПП (для простоты анализа считаем работу ПП нормальной). В итоге при определенном числе вычисляемых интервалов времени, а также в суммарном времени получается погрешность измерения.

Для простоты доказательства принимается, что флуктуация жидкости или неточность регистрации движения шарика с помощью ПП происходит на одном участке измерительной трубки вискозиметра. Допустим, что этот результат зарегистрирован i-том ПП на j-том моменте времени.

При нечетном числе ПП максимальное число вычисляемых интервалов времени с погрешностью получится тогда, когда флуктуация жидкости находится между ПП с номерами $i = (n-1)/2$ и $i = (n+1)/2$ или $i = (n+1)/2$ и $i = (n+3)/2$:

$$N_{\Delta \max} = C_{2n}^2 - (C_{n-1}^2 + C_{n+1}^2) = n^2 - 1.$$

Если флуктуация жидкости имеет место на участке ПП, находящегося в середине измерительной трубки, то есть с номером $i = (n+1)/2$, тогда:

$$N_{\Delta \max} = C_{2n}^2 - 2C_n^2 = n^2. \quad (3)$$

При четном числе ПП максимальное число вычисляемых интервалов времени с погрешностью получится тогда, когда флуктуация жидкости имеет место ПП с номерами $i = n/2$ и $i = (n/2+1)$ и вычисляется формулой (3).

Допустим для существующих вискозиметров с двумя ПП погрешность измерения γ . Учитывая выше указанные рассуждения вычислим сумму интервалов времени для предлагаемого способа:

$$t_{III} = (k_0 + 0,01\gamma n^2)\tau_0. \quad (4)$$

Учитывая выражение (4) в формуле (2) и проведя упрощения получим:

$$\delta_{III} = \frac{n}{1 + 2(n^2 - 1) \cdot z/3} \gamma. \quad (5)$$

Во втором случае для вискозиметров с двумя ПП погрешность измерения получается большой, а для n-го ПП погрешность измерения определяется выражением (5).

При применении II способа вязкость жидкости определяется следующим образом:

$$\eta_{II} = \frac{K}{N_0} \cdot \sum_{N=1}^{n(2n-1)} \frac{t_N}{L_N} = \eta_0 + \Delta\eta_{II}.$$

В данном способе погрешность измерения на путях находящихся в середине измерительной трубки, будет больше, чем на удаленных путях. Для вычисления общей погрешности данного способа используем средние абсолютные значения при каждом вычислении вязкости.

$$\Delta\eta_{II} = -\frac{10^{-2} \{1 + 1/[(n-1)z + 1]\}}{2} \cdot K \cdot \frac{\tau_0}{d} \cdot \gamma = K \cdot \frac{k_1 \tau_0 \gamma}{d}.$$

При максимальном числе не точных вычисляемых измерений:

$$\delta_{II} = \frac{100k_1 n}{2n-1} \cdot \gamma. \quad (6)$$

При измерениях всех моментов времени с погрешностью логические выводы из выражений (5) и (6) не теряют своего смысла.

При вычислениях погрешности измерения по I способу по вышеуказанной методике:

$$\delta_I = \frac{1}{2n-1} \cdot \gamma. \quad (7)$$

В табл. 1 приведены погрешности измерения шариковых вискозиметров для вышеуказанных методик при $\gamma = 2\%$.

Таблица 1

Погрешности измерения шариковых вискозиметров

Число ПП	2	3	4	5	6
По I способу, $\delta_I, \%$	0,6666	0,4000	0,2857	0,2222	0,1818
По II способу при $z=3, \delta_{II}, \%$	0,8333	0,6858	0,6285	0,5983	0,5795
По II способу при $z=9, \delta_{II}, \%$	0,7333	0,6315	0,5918	0,5705	0,5573
По III способу при $z=3, \delta_{III}, \%$	0,5714	0,3529	0,258	0,2041	0,1690
По III способу при $z=9, \delta_{III}, \%$	0,2105	0,1224	0,0879	0,0689	0,0569

Минимальное число вычисляемых интервалов времени с погрешностью получится тогда, когда флуктуация жидкости имеет место на участках первым и последним ПП:

$$N_{\Delta \min} = C_{2n}^2 - C_{2n-1}^2 = 2n - 1 < n^2$$

Тогда погрешность измерения, вычисляемая по II и III способом по вышеуказанной методике, получится еще меньше, а погрешность измерения по I способу остается неизменной и определяется из выражения (7).

Таким образом, для определения значения вязкости при увеличенном числе ПП в шариковых вискозиметрах, применение способа вычисления по сумме всевозможных вычисляемых путей и интервалов времени (по третьему способу), дает наименьшую погрешность измерения. Так как для вискозиметров с падающим телом, чем длиннее измерительная трубка, тем погрешность измерения будет наименьшей. Физический смысл этого утверждения подтверждается и значениями вычисляемых погрешностей в приведенной таблице.

Необходимо отметить, что по третий способ определения действительной вязкости даже при грубой регистрации движения шарика с помощью ПП дает наименьшую погрешность измерения.

Увеличение числа первичных преобразователей в шариковых вискозиметрах позволяет с высокой точности определить значения измеряемого параметра. При этом вычисление вязкости раствора по сумме всевозможных вычисляемых путей и интервалов времени по моментам регистрации движения шарика повышает точность определения молекулярной массы полимеров.

Кроме того, многократное измерение позволяет следить за ходом процесса измерения и принять решения о результате эксперимента.

Заключение

При многочисленных первичных преобразователях в шариковых вискозиметров, по сумме всевозможных вычисляемых путей и интервалов времени по моментам регистрации движения шарика повышает точности определения вязкости раствора и тем самым молекулярной массы полимеров.

Работа выполнена на кафедре «Информационно-измерительная компьютерная техника» Азербайджанской государственной нефтяной Академии.

Список литературы

1. Jan. F. Rabek. *Experimental Methods in Polymer Chemistry: //Physical Principles and Application. NewYork, Wiley, 1980, 861 pp.*
2. Чельцов А.В. *Измерительные устройства для контроля качества нефтепродуктов// Л.: Химия, 1981, 264 с.*
3. Фабелинский И.Л. *О макроскопической и молекулярной сдвиговой вязкости. Успехи физических наук// М.: РАН, 1997, Том 167, №7, с.721-733.*
4. Аббасов В.А., Мамедов У.Г. *Повышение точности измерения вязкости горючего и масел//Материалы Республиканской научно-технической конференции «Современные проблемы гражданской авиации», Баку, 3-4 февраль, 2004, с. 98-103.*

Поступила в редколлегию 1.04.2012

Рецензент: канд. экон. наук, проф. И.А Золотарева. Харьковский национальный экономический университет, Харьков.

ПОВЫШЕНИЕ ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРА С ПРИМЕНЕНИЕМ ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА

Р.К. Мамедов, В.А. Аббасов, У.Г. Мамедов, А.Дж. Джабиева

Проведен анализ определения молекулярной массы полимера с применением вискозиметрического метода. С этой целью использован шариковый вискозиметр с многочисленными первичными преобразователями. Предложены способы вычисления вязкости и исследованы погрешности измерения.

Ключевые слова: молекулярная масса, вязкость, шарик, время, погрешность.

INCREASES OF ACCURACY OF DEFINITION OF MOLECULAR WEIGHT POLYMER WITH APPLICATION OF THE VISKOZIMETRICHESKY METHOD

R.G. Mamedov, V.A. Abbasov, U.G. Mamedov, A.J. Jabiyeva

The analysis of definition of molecular weight of polymer with application of the viscosimetric method is carried out. It is used with this end in view ball of viscosimeter with numerous primary converters. Ways of measurement of viscosity are offered and errors of calculation are investigated.

Keywords: molecular weight, viscosity, a ball, time, an error.