

概率统计在腈纶落球粘度快速测定中的应用

刘士广 刘 妍 张连房

(山东纺织工学院)

【摘要】 本文利用概率统计的方法,推导出丙烯腈共聚物落球粘度快速测定的经验公式。

一、前 言

目前测定丙烯腈共聚物的落球粘度(因溶液或溶体的粘度是落球时间的函数)都是以25℃时,钢球在物料中下降200毫米距离的秒数表示。但在生产过程中需测定的物料又都高于25℃,需降至规定温度(25℃)方可测定。由于丙烯腈共聚物的粘度大,传热差,要使物料降至25℃,需要较长的时间(有时长达2小时),这样既不能及时反映情况,又会由于物料在长时间内继续聚合而产生较大的误差。此外在夏季室温高于25℃时,如无冷冻及其他降温设备,按25℃的条件测定也就无法进行。使用本文介绍的测定法,尽管降温设备较差,也能取得快速测定的效果。

二、实 验

溶体的粘度是落球时间的函数,落球时间又是丙烯腈共聚物溶体的温度,聚合条件和聚合物转化率的函数,也就是说溶体的粘度是溶体的温度,聚合条件和聚合物转化率等的多元函数。为了把这些因素都考虑在内,我们分别对第一聚合釜,第二聚合釜和第三聚合釜取样,盛入测定量筒内并放入恒温水浴,逐次测定55℃;50℃、45℃、40℃、35℃、30℃、25℃等的落球粘度。为了尽量减少物料继续聚合所造成的误差,试验时一方面根据待测物料的实际温度,选择一个略低于该物料的实际温度的上述测试温度开始测定,然后作逐次降温测定。如待测物料的实际温度为52℃,则不需要再升

温至55℃,而是降温至50℃开始测定,然后逐次降温测定45℃,40℃, ..., 25℃的落球粘度。另一方面还应使降温和测定过程中的时间尽量缩短,关键在于能迅速调节恒温水浴的温度,可采用置换冷、热水的办法,使浴内温度迅速降至所需温度。再用恒温自动控制调节,这样可以大大缩短降温时间,同时缓慢搅动待测物料,使其内、外、上、下的温度均一后,立即测定落球秒数,试验数据见表1。

表 1 落球粘度与测定温度关系表

试样	温度	55℃	50℃	45℃	40℃	35℃	30℃	25℃
1 2 3 4 5 聚 釜		5.2		7.6	8.6		14.5	17.1
				8.4	10.9	12.83		18.8
		15.4	17.9	19.3				44.9
		12.5		15.6				40.5
		16.2		20.8				44.1
6 7 8 9 10 11 12 二 聚 釜		27.7		47.5				107.6
		36.6		48.9				110.6
		17.4	19.9	23.7	30.2		42.2	52.2
				21.7	28.6	36.3	38.5	50.1
		53.5		75.3				167.4
		43.6	53					151.1
		28.4	36.4	39.1				88.4
13 14 15 16 17 18 三 聚 釜					44.8	55.2		89.3
				37.16	45.4	52.92	64.5	86.3
		61		90.1				201.5
		36.3	40.3	57.3				123.7
			48.5	60.9				131.7
				88.3				199.5

注: 粘度钢球下落速度 200mm/s。

三、实验数据的相关分析

为了简便,先分析落球粘度在 55℃ 与 25℃ 时的关系:以 25℃ 时测定的落球秒数为函数值,以 55℃ 时测定的落球秒数为自变量,按直线相关得到方程:

$$t_{25} = 3.332t_{55} - 2.479 \quad (1)$$

相关系数 $r = 0.991$ 。试验次数为 12 次,自由度为 $12 - 2 = 10$ 。自由度为 10,信度为 0.01 的临界相关系数 $r_{10}(0.01) = 0.708$,相关系数 r 大于临界相关系数,故相关特别显著。

同样分析落球粘度在 50℃, 45℃, ..., 30℃ 与 25℃ 时的关系,分别进行相关分析,分析结果如下,见表 2。

表 2 相关分析表

试验次数	相关方程	r	$r_n(0.01)$
12	$t_{25} = 3.332t_{55} - 2.479$	0.991	0.708
6	$t_{25} = 2.978t_{50} - 8.544$	0.984	0.917
16	$t_{25} = 2.214t_{45} + 1.230$	0.999	0.623
6	$t_{25} = 1.960t_{40} - 2.741$	0.994	0.917
4	$t_{25} = 1.694t_{35} - 5.457$	0.993	0.990
4	$t_{25} = 1.378t_{30} - 3.607$	0.998	0.990

从表 2 中可知,所有相关方程中的相关系数皆大于对应的临界相关系数,故而所有落球粘度间的相关方程的相关程度都特别显著,即其直线相关方程的斜率仅随测定时的温度的不同而不同,与聚合条件一聚、二聚、三聚无关。为了说明此问题,我们以 45℃ 与 25℃ 对应的数据进行落球粘度比值分析,计算结果见表 3 所示。

表 3 中所得的结果表明:落球粘度比值大部分都在 2.2 左右,故落球粘度比值与聚合釜无关,即落球粘度间斜率的变化与聚合条件无关,故我们可以把落球粘度间的函数关系写成:

$$t_K = F(t_x, m, C) = mt_x + C \quad (2)$$

式中: t_x 为温度在 $x^\circ\text{C}$ 时的实测落球秒数; m, C 为与温度有关的参变常数; t_K 为折合标

表 3 落球粘度(比值)变化率

条件	45℃时落球粘度 (t_{45})s	25℃时落球粘度 (t_{25})s	t_{25}/t_{45}
一 聚 釜	7.6	17.1	2.250
	8.4	18.8	2.238
	19.3	44.9	2.326
	15.6	40.5	2.596
二 聚 釜	20.8	44.1	2.120
	47.5	107.6	2.256
	48.9	110.6	2.262
	23.7	52.2	2.203
三 聚 釜	21.7	50.1	2.309
	75.3	167.4	2.223
	39.1	88.4	2.261
	37.2	86.3	2.322
聚 釜	90.1	201.5	2.236
	57.3	123.7	2.159
	60.9	131.7	2.163
	88.3	199.5	2.259

准温度时的落球秒数。

其斜率为:

$$(dt_K/dt_x) = F'(t_x) = m = (t_K - C)/t_x \quad (3)$$

对应于 25℃ 时的落球粘度的变化率即斜率是一个参变常量,因为丙烯腈共聚物无论是在一聚、二聚或三聚中的粘度变化率是同一个随温度而变化的无量纲的参变常量。

四、粘度变化率与温度的相关分析

虽然丙烯腈共聚物溶体的粘度与溶体温度、转化率、分子量分布等因素有关,需要采用多元相关分析,但我们采用了上述导函数 (dt_K/dt_x) 换元法,将一个多元相关分析的问题,转化为只与溶体的温度有关的一元相关分析,即落球粘度间的变化率只与温度有关,与转化率,聚合度及分子量分布无关。这样就可以把粘度变化率当作仅是测定时温度(T)的单元函数:

$$m = M(T)$$

下面我们求函数的形式,由表 1 求出 $m = (t_x/t_K)$ 值,列入表 4 中,以表 4 中的数据做相

关分析得直线相关方程:

$$m = 0.07166T - 0.86575$$

相关系数 $r_{05} = 0.9755$, 其临界相关系数为 $r_{05}(0.01) = 0.3134$, 其直线相关系数远远大于

表 4 粘度比与测定温度的关系

温度	55℃	50℃	45℃	40℃	35℃	30℃	25℃
1	3.29		2.25		1.99	1.18	1
2			2.24	1.73	1.46		1
3	2.91	2.51	2.326				1
4	3.24		2.596				1
5	2.72		2.12				1
6	3.88		2.256				1
7	3.02		2.26				1
8	3.17	2.62	2.20	1.83		1.24	1
9			2.31	1.75	1.38	1.30	1
10	3.12	2.22					1
11	3.46	2.85	2.22				1
12	3.11	2.43	2.26				1
13				1.99	1.62		1
14			2.32	1.90	1.63	1.34	1
15	3.30		2.236				1
16	3.41	3.07	2.16				1
17		2.72	2.16				1
18			2.26				1
合计	12	7	16	5	5	4	18

置信度为 99% 的临界相关系数, 虽然相关性特别显著, 仍不能满足专业上的要求, 落球粘度变化率的误差在平均落球粘度变化率的百分之五以内, 改用指数相关:

$$m = KT^\alpha$$

分析得: $K = 9.1748 \times 10^{-3}$, $\alpha = 1.4516$, 相关系数 $r_{05} = 0.9899$, 从这两个相关方程的相关系数可知指数相关优于线性相关。

为了说明这两个相关方程各自的误差, 我们将表 4 中各种温度粘度的变化率分别求平均数, 把各种温度的粘度变化率的平均值当作真值, 把从相关方程中得出的值当作近似值分别求误差, 计算结果见表 5。

从相关分析知, 指数相关曲线的误差较小,

表 5 相关方程的误差

温度 (T)℃	平均粘度比值 (m)	相关直线		相关曲线	
		比值 m	误差	比值 m	误差
55	3.219	3.076	0.0466	3.0825	0.0424
50	2.700	2.717	-0.0063	2.6842	-0.0059
45	2.260	2.359	-0.0438	2.3035	-0.0192
40	1.8465	2.001	-0.0729	1.942	-0.0414
35	1.522	1.642	0.0788	1.5994	-0.0509
30	1.265	1.284	-0.0154	1.2788	-0.0109
25	1	0.9258	0.0743	0.9814	0.0186

绝大部分的误差在百分之五以内, 故采用指数相关优于直线相关。再根据平均粘度比值将指数相关曲线修改为:

$$m = 8.307 \times 10^{-3} T^{1.4768} \quad (4)$$

经计算所有的误差皆在百分之五以内, 误差值见表 6。表中平均落球粘度(秒)上面数值是平

表 6 相关曲线误差分析

温度 (℃)	平均落球粘度 (s)	指数相关曲线		
		比值 m	粘度	误差
55	29.483 93.425	3.08753	91.030	0.0256
50	36.000 98.667	2.68215	96.557	0.0214
45	41.354 92.775	2.29566	94.935	-0.0233
40	28.083 52.300	1.92915	54.176	-0.0359
35	39.313 61.125	1.58389	62.267	-0.0187
30	39.925 51.425	1.26141	50.3619	0.0207
25	95.822	0.96366	92.339	0.0363

均值, 下面数值是对应于 25℃ 时的平均落球粘度。从表 6 中的误差值我们知道, 该指数相关曲线完全符合专业上的要求, 折合标准温度时的平均落球粘度的误差皆在百分之五以内。

五、 结 论

本文根据各种温度实测的落球粘度的大量试验数据, 结合专业理论, 得出落球粘度与温度之间的经验函数关系:

$$t_0 = KT^\alpha t$$

式中: t_0 为对应于 25°C 时的落球秒数; t 为温度在 T °C 时的实测落球秒数; T 为落球实测摄氏温标; K 、 α 为特性常数, $K = 8.307 \times 10^{-3}$, $\alpha = 1.4768$ 。

从直接测定出大于 25°C 时的落球粘度, 经

上式可折算出相当于 25°C 时的落球粘度, 其误差小于 5%, 若将此经验公式用于自动化仪器中, 有测速快而精确之功效。

参 考 资 料

- [1] 中国科学院著:《概率统计计算》, 科学出版社, 1979。
- [2] 郁宗隽等,《数理统计在纺织工程中的应用》, 1984。
- [3] 董纪震等,《合成纤维生产工艺学》, 下册, 1981。