

研究辐射聚合动力学的几种膨胀计

刘 钰 铭

(上海科学技术大学)

摘要 本文介绍了研究辐射聚合动力学的三种膨胀计系统。(1) 常压膨胀计, 它适用于常压下的均聚合及共聚反应;(2) 压力下本体聚合膨胀计, 它适用于 10 kg/cm^2 压力以下进行的本体均聚合及共聚;(3) 压力下溶液聚合膨胀计, 它适用于 10 kg/cm^2 压力以下进行的溶液聚合及共聚。这三种膨胀计皆用硬质玻璃制成, 制造简易, 使用方便, 可以远距离测量和自动记录。这些膨胀计不但能描绘聚合的初期过程, 而且能准确地测定自动加速以后的聚合过程。

关键词 常压膨胀计; 压力膨胀计; 膨胀泡; 预辐照聚合; 聚合动力学。

前 言

利用聚合物的比重一般总是大于参与聚合的单体的比重的道理, 曾制造出测定聚合动力学进程的各种膨胀计^[1~4]。这些膨胀计虽各有优点, 但对于远距离测量, 聚合为压力体系或多元体系, 膨胀计的选材、设计、制造和使用都比较复杂。本文将介绍作者在研究辐射聚合动力学中设计的简单易行, 避免传动或机械误差, 同时可以近距离测量和自动记录的三种膨胀计: 常压下聚合的膨胀计, 10 kg/cm^2 压力以下本体聚合的膨胀计, 在 10 kg/cm^2 压力以下溶液聚合的膨胀计。这些膨胀计不但能描绘聚合的初期过程, 尤其能准确地测定自动加速以后的进程。三种膨胀计皆系 GG 17 或 95 硬质玻璃制成。不言而喻, 这三种膨胀计也适用于一般引发聚合进程的研究。

1. 常压膨胀计

结构如图 1 所示。该膨胀计的操作步骤于下: 膨胀泡 1 称重(W_1), 其中灌装约 1.0 ml 待聚合的单体, 称重(W_2)。膨胀泡中单体在液氮冻结下与毛细管熔接。汞泡中灌装约 4 ml 纯汞。膨胀计从 6 处接于高真空系统。1 中单体在液氮冻结下, 打开活塞 8, 抽真空至 $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ mmHg}$ 。关活塞 8, 解冻 1 中单体, 使之脱气。然后再冻结、抽真空、解冻脱气。如此 3~4 次, 待溶解于单体中的空气全部脱除后, 再冻结单体, 抽真空至约 10^{-4} mmHg 时, 关闭活塞 8, 解冻单体, 旋转汞泡 4, 汞沿毛细管进入膨胀泡, 将单体压至 AA 面的上部, 汞充满膨胀泡 AA 面的下部和毛细管的一定高度。从磨口 9 处取下膨胀计。从 10 处用导线接于电桥, 将膨胀计置于辐射场内规定位置的恒温水浴中, 待膨胀泡温度恒定后(约 1~2 min), 调整好毛细管中汞面零点(多余的汞可从 9 处用针头吸出)和电桥零点。聚合立即开始。随着聚合的进行, 汞面的下降必然导致毛细管中铂丝电阻值的变化。电阻值的变化与汞面下降的毫米数成正比关系, 如图 2 所示。因此可从电桥电流表毫安数的变化, 计算出聚合率(亦可用二次仪表自动记录)。如果非辐射场内聚合, 亦可不焊接铂丝, 直接测量汞面下降值, 算出聚合率。

聚合进程中, 某一时间的聚合率的计算是:

$$P = \frac{VLd_m d_p}{W(d_p - d_m)} \times 100\% \quad (1)$$

式中, V 为每毫米毛细管的体积(扣除铂丝所占体积)(ml/mm); L 为聚合时间为 t 时, 毛细管中汞面收缩的高度(mm); d_m 为单体在聚合温度下的比重; d_p 为聚合物在聚合温度下的比重; W 为

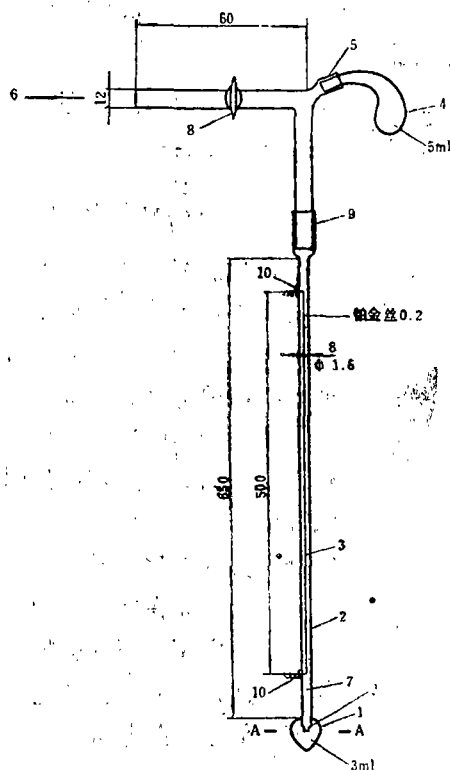


图1 常压膨胀计

1. 膨胀泡(~3 ml); 2. 校准的毛细管(内径1~1.5 mm); 3. 铂丝(~0.2 mm); 4. 汞泡(~5 ml); 5. 磨口; 6. 接高真空系统; 7. 膨胀泡与毛细管熔接处; 8. 真空活塞; 9. 磨口; 10. 接电桥

Fig. 1. Atmospheric dilatometer

1. dilatometer bulb (~3 ml); 2. calibrated capillary (internal diameter 1~1.5 mm); 3. Platinum filament (~0.2 mm); 4. mercury bulb (~5 ml); 5.9. Connective mouth; 6. connecting with vacuum system; 7. melting weld mouth between dilatometer and capillary; 8. Vacuum cock; 10. connecting with measuring bridge

膨胀泡中灌装的单体重量(g); 完全聚合时(转化率 100%), 毛细管中汞面总收缩高度H可直接测定, 则(1)式可简化为:

$$P = \frac{L}{H} \times 100\% \quad (2)$$

如果为共单体体系, 求取共单体和共聚物比重比较困难, 聚合又难以达到完全, 则可在聚合结束后, 打开膨胀泡, 除去未聚合的单体, 所得聚合物真空干燥后称重, 求得最终聚合率为:

$$P_x = \frac{W_{px}}{W_M} \times 100\% \quad (3)$$

式中, W_{px} 为除去未聚合的单体后聚合物的重量(g)。

此时的汞面收缩高度为 H' , 从而可算出如果完全聚合时, 其汞面收缩为

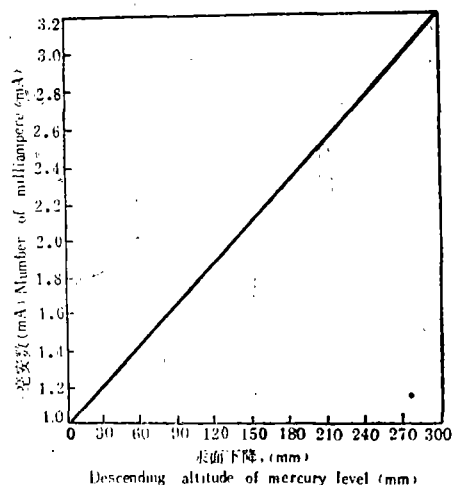


图2 膨胀计中汞面的下降与毫安数的关系
Fig. 2 Relation between descending altitude of mercury level and number of milliamperes.

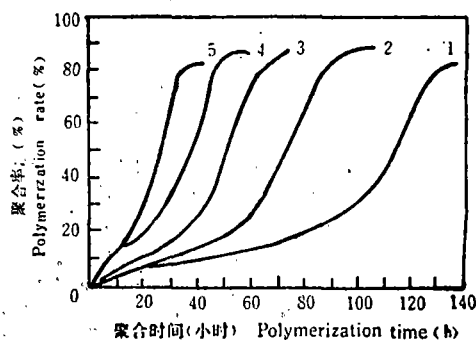


图3 预辐照 MMA 的聚合过程(4)聚合温度 40°C; 预辐照剂量: (1) $8.4 \times 10^4 \text{ rad}$ (2) $3.4 \times 10^5 \text{ rad}$ (3) $6.7 \times 10^5 \text{ rad}$ (4) $1.1 \times 10^6 \text{ rad}$ (5) $1.35 \times 10^6 \text{ rad}$
Fig. 3 The polymerization course of preirradiated MMA

polymerization temperature 40°C; preirradiation dose: (1) $8.4 \times 10^4 \text{ rad}$; (2) $3.4 \times 10^5 \text{ rad}$; (3) $6.7 \times 10^5 \text{ rad}$; (4) $1.1 \times 10^6 \text{ rad}$; (5) $1.35 \times 10^6 \text{ rad}$

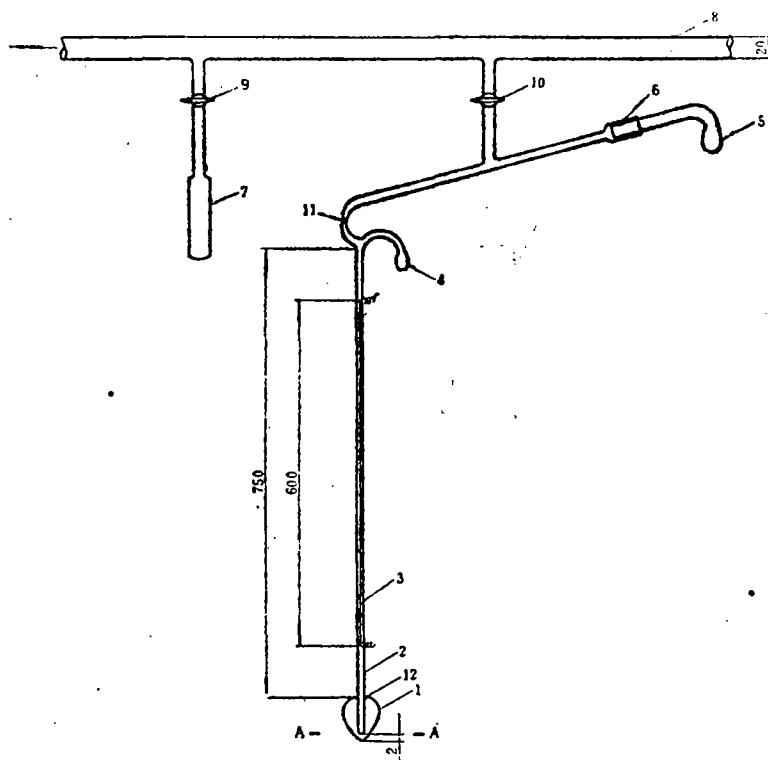
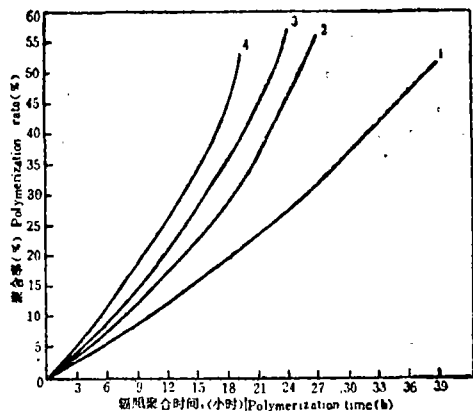


图4 压力本体聚合膨胀计

1. 膨胀泡(~3 ml); 2. 校准的毛细管(内径1~1.5 mm); 3. 铂丝(~0.2 mm); 4. 压力平衡泡(~4 ml); 5. 汞泡(~5 ml); 6. 磨口; 7. 单体转移并; 8. 高真空系统; 9, 10. 真空活塞; 11. 熔断处。

Fig. 4 pressure dilatometer for bulk polymerization
1. dilatometer bulb (~3 ml); 2. calibrated capillary (internal diameter 1~1.5 mm); 3. platinum filament (~0.2 mm); 4. pressure equilibrated bulb; 5. mercury bulb; 6. connective mouth; 7. trans-bottle of monomer; 8. Vacuum system; 9, 10. vacuum cock; 11. melting cut.

图5 三氟氯乙烯辐射本体聚合动力学进程^[6]

1. 25°C, 3.5 rad/s; 2. 15°C, 19 rad/s;
3. 15°C, 47 rad/s; 4. 25°C, 47 rad/s
Fig. 5 Radiation-induced bulk polymerization progress of CTFE

$$H = \frac{100 H'}{P_x} \quad (4)$$

将(4)式代入(2)式, 即可求得某一时间的聚合率

$$P = \frac{LP_x}{100 H'} \times 100\% \quad (5)$$

这种膨胀计适用于聚合进程在常压下进行的本体均聚合或共聚合, 或溶液聚合及共聚合。下面是我们用这种膨胀计求得的预辐照甲基丙烯酸甲酯(MMA)本体聚合的动力学进程曲线图(见图3)。

2. 压力本体聚合膨胀计

有些单体在常温下为气相, 只有在一定压力下才能转变成液相。为此, 我们设计了适合于压力下本体聚合膨胀计, 其结构如图4所示。

以三氟氯乙烯(CTFE)的本体辐射聚合为例, 这种膨胀计的操作步骤如下: 系统抽真空至 10^{-3} mmHg, CTFE经低压钢瓶灌至液氮冷却下的瓶7。瓶7中单体经2~3次脱除溶解空气后, 气化转移至液氮冷却下的膨胀泡

1中。1中的单体从液氮温度升温至-38°C左右(汞的凝固点为-38.7°C)转动汞泡5, 使汞灌至膨胀计中, 将单体压至AA面的上部, 汞充满AA面的下部和毛细管的一定高度, 然后, 同时用液氮冷却压力平衡泡4和膨胀泡1, 并从低压钢瓶中灌0.5~1 ml单体至4中。之后, 从11熔断。

熔封好的膨胀计, 让其缓慢回复至室温。此时, 虽然膨胀泡中的单体在一定温度下有一定的气压(如CTFE室温时约6 kg/cm²), 但由于压力平衡泡4中的单体也具有同样大小的气压, 故整个膨胀计系统仍然处于平衡状态。

将灌装好单体的膨胀计放置于辐照室恒温水浴中一定剂量强度的位置, 膨胀计两端铂丝用导线接

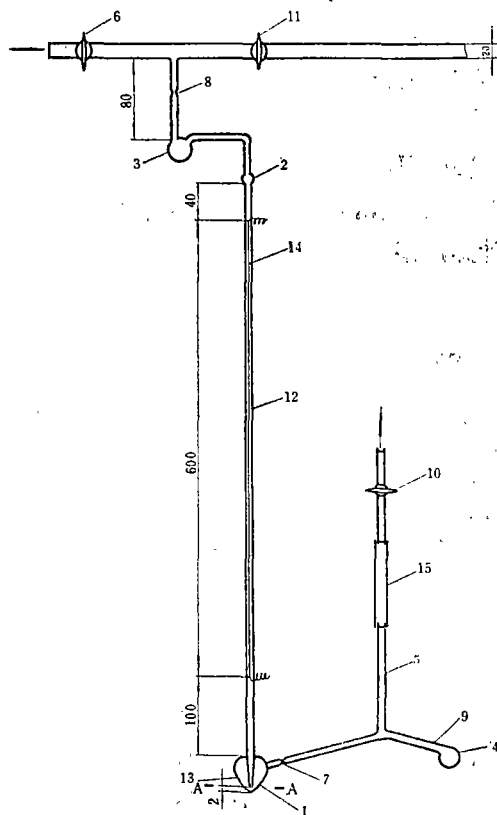


图6 压力下溶液聚合膨胀计

1. 膨胀泡(~5 ml); 2. 汞贮球(~3 ml); 3. 压力平衡泡(~5 ml); 4. 转移瓶(~4 ml); 5. 支管; 6. 10. 11. 真空活塞; 7. 8. 熔断处; 9. 熔接处; 12. 校准的毛细管(内径1~1.5 mm); 13. 膨胀计下口; 14. 铂丝(~0.2 mm); 15. 真空橡皮管

Fig. 6 Pressure dilatometer for solution polymerization

1. dilatometer bulb(~5 ml); 2. Mercury bulb(~3 ml); 3. Pressure equilibrated bulb; 4. trans-bottle(~4 ml); 5. branch tube; 6. 10. 11. vacuum cock; 7. 8. Melting cut; 9. melting weld mouth; 12. calibrated capillary(internal diameter 1~1.5 mm); 13. mouth under dilatometer; 14. platinum filament(~0.2 mm); 15. vacuum rubber tube

胀泡中一部分汞沿毛细管12上升至汞贮球2中。立即用液氮冷冻1。于是存留于膨胀泡底部的汞被冻结,使充于毛细管及2中的汞不会下落,同时又封住了膨胀计下口13,而且膨胀泡中汞面上部留有足够的空间,为单体灌入用。

(4) 关闭活塞6, 启开10, 抽真空至 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ mmHg, 关闭10。去掉并4的液氮冻结,使并4中的单体及溶剂汽化(可缓缓加热)转移至膨胀泡1中,因1保持在液氮冷冻状态下,转移至1中的溶剂及单体立即被冻结。开10, 抽真空至 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ mmHg, 关10。从7处熔断。

(5) 自活塞11处灌注少量相同配比的共单体于液氮冷冻下的压力平衡泡3中。从6处抽真空

通至操作室中的电桥和记录仪表,调节好零点,升源辐照聚合。聚合结束后,在液氮冷却下切断膨胀泡,取出聚合物。

聚合率的计算同(1)、(3)、(5)式。

典型的聚合动力学如图(5)所示。

3. 压力下溶剂中进行共聚合的膨胀计

利用膨胀计测定具有压力的溶液共聚合的聚合进程是比较困难的。我们设计了一种膨胀计用于测定以三氟三氯乙烷为溶剂的乙烯与三氟氯乙烯辐射共聚合进程,得到了满意的结果。膨胀计的结构如图6所示。

其操作步骤于下:

(1) 在压力图中按一定比例配置的共聚合溶剂及单体体系,定量地灌注入液氮冷冻下的转移瓶4中。在液氮冷冻下,将瓶4熔接于9处。

(2) 由支管5处定量注入汞入膨胀泡1中,然后5与高真空系统用橡皮管15接通。关闭活塞10。

(3) 启开活塞6,膨胀计与真空系统相通,膨

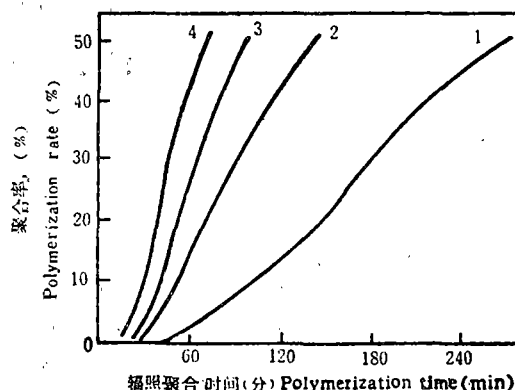


图7 在FC-113中,CTFE与E辐射共聚合的进程^[7]
聚合温度20°C(Radiation temperature 20°C)

1. 1.9 rad/s; 2. 7.5 rad/s; 3. 4.7 rad/s; 4. 1.1 rad/s.
Fig. 7 Radiation-induced copolymerization progress of CTFE and E in FC-113.

后,自8处熔断。

(6)完成上述操作的膨胀计,去掉液氮冷冻,单体及溶剂和汞解冻。汞自2经13将单体和溶剂压至膨胀泡的上部。然后将膨胀计置于辐照室恒温水浴中规定剂量强度的位置,接通记录仪表,调好零点,升源辐照聚合。

聚合结束后,降源,取出膨胀计,在液氮冷冻下,切断膨胀泡,置于烧杯中。小心地分离汞后,未聚合的单体乙烯和三氟氯乙烯气化除去。留下的聚合物及溶剂FC-113(沸点46.7℃),于80℃真空干燥8小时,称重。其最终聚合率可按(3)式计算;某一时间的聚合率可按(5)式计算。典型的聚合动力学如图7所示。

参 考 文 献

- [1] А. П. шейнкер, А. Д. АБкин, *Высокомол. соед.*, 5 716(1961).
- [2] C. B. Roberts, H. A. Brejcha, *Anal. Chem.*, 35, 1104 (1963).
- [3] L. C. Rubens, R. E. Skochdopole, *J. Appl. Polym. Sci.*, 9, 1487 (1965).
- [4] Л. Ц. Сарынцна, А. А. Анжропов, *Высокомол. Соед.*, 3, 305(1970).
- [5] Liu Yuming, Xie Imci and Hu Fumin, *Radiat. Phys. Chem.*, 22, 1026 (1983);
- [6] 刘钰铭,姜林宗,化学学报, 34, 95(1976).
- [7] 刘钰铭,汤国强,化学学报, 37, 31 (1979).

(1985年7月10日收到)

SOME DILATOMETER ON KINETIC STUDY OF RADIATION-INDUCED POLYMERIZATION

Liu Yuming

(Shanghai University of Science and Technology)

ABSTRACT The three systems of dilatometer on kinetic study of radiation induced polymerization are presented.

(1) The atmospheric dilatometer. It is suited to determine the homogeneous polymerization and copolymerization process under atmospheric polymerization.

(2) The pressure dilatometer of bulk polymerization. It is suited to determine the bulk homogeneous polymerization and copolymerization process under 10 kg/cm² such as radiation induced bulk polymerization of some fluoro-alkene monomers.

(3) The pressure dilatometer of solvent polymerization.

It is suited to determine the solvent polymerization and copolymerization process under 10 Kg/cm² such as radiationinduced copolymerization of Chlorotrifluoroethylene (CTFE) and ethylene(E) in trifluorotrichloroethane (FC-113).

All of the above-mentioned delatometers are made of hard glass, and they are simple in construction, easy to handle, measuring at long-distance and recording by automatic recorder. In addition, the abovementioned dilatometers not can only measure the initial polymerization process, but can also measure the autocatalytis reaction after gel effect.

KEY WORDS Atmospheric dilatometer; Pressure dilatometer; Dilatometer bulb; Preirradiation polymerization; Polymerization kinetic.