

辐射引发聚合自动记录膨胀计

蒋培云 张志成 吴相玥 张曼维

(中国科技大学应化系, 合肥)

摘要 本文介绍了一种辐射引发聚合自动记录膨胀计系统。它制作简易, 其特点是反应器有三个出口, 因而操作方便。它适宜于跟踪乳液聚合、低转化率的溶液或本体聚合过程。

关键词 膨胀计, 辐射引发聚合

膨胀计法有价廉、简单易行、方便准确等优点, 而成为跟踪自由基聚合反应、测定聚合速度的重要方法。膨胀计的制作因实验要求而异, 有复杂和简单^[1-3]。在实际应用中, 应满足下列两主要要求: (1) 易于装料取料, 操作方便; (2) 反应器表面积与体积比足够大, 以有效地进行热交换。不同制作者制作的膨胀计各有优点, 但其反应器有些只有一个出口^[4,6,8], 装料必须在真空

下进行, 且通过毛细管装料很慢, 聚合后取料很困难, 常常需切下反应器; 有些虽有二个出口^[5], 可在常压下不通过毛细管装料, 但聚合后取料仍很困难。本文将介绍作者在研究辐射引发反相乳液聚合时制作的一种膨胀计系统, 其特点是采用管式反应器并三个出口, 因而传热效果好, 操作方便; 并实现了辐射场中聚合反应的远距离自动跟踪。

(1) 膨胀计 结构见图1。必须选用经检测的内径均匀一致的毛细管, 焊上铂丝后, 将毛细管下端稍稍拉长, 确使铂丝伸直, 再用汞仔细校准毛细管中间部分, 求出单位长度的体积。若毛细管两端因焊接铂丝时加热而变形, 则不宜使用。反应器用汞或水充满后, 称量放出的汞或水, 求出其体积。用水校准时, 反应器必须严格洗净, 以防器壁沾水而影响结果。膨胀计操作步骤如下: 将膨胀计置于通风橱中, 旋转三通活塞3使毛细管与反应器断开, 用注射器将汞自A加入毛细管中, 并旋转活塞3调整汞柱至适当高度, 进入反应器的汞从C放出。将C插入除氧后的单体乳液或溶液中, 从B将反应器吸满, 关闭活塞6, 旋转活塞3使毛细管与反应器相通, 再慢慢打开活塞6, 使毛细管内的一部分汞进入反应器, 以防反应器加热恒温时因热膨胀而使单体乳液或溶液进入毛细管。进入反应器的汞所占体积可由毛细管内汞柱下降的高度计算, 于是反应器中样品重可由式(1)给出:

$$W = (V_R - \Delta HV)d \quad (1)$$

式中 W 为单体乳液或溶液重(g); d 为其在装样温度下的比重(g/ml), 由比重瓶测定; V_R 为

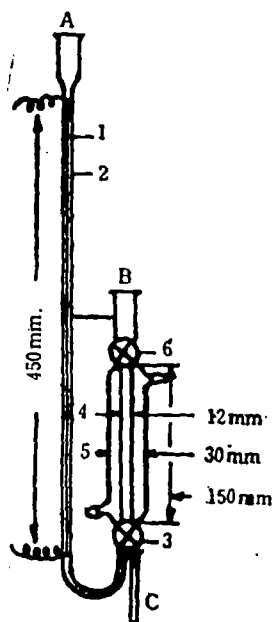


Fig 1. Dilatometer.

1. Pt wire ($\phi 0.1$ mm),
2. Calibrated capillary (ID 1-2 mm); 3, 6, Stop cocks,
4. Reactor; 5. Thermoregulator; A, B, C. Tubes

反应器总体积(ml); V 为单位长度毛细管体积(ml/cm); ΔH 为部分汞进入反应器时毛细管内汞柱下降值(cm)。膨胀计置于辐射源室内, 恒温水套 5 与超级恒温槽循环水连通, 铂丝二端接电桥, 待毛细管内汞柱不变时, 记下其高度 H_0 (cm)(毛细管后贴一坐标纸进行标度)。调好记录仪, 此时读数 L_0 ; 升源辐射聚合。聚合后记下毛细管内汞柱高 H_1 (cm), 对应记录仪读数 L_1 。打开活塞

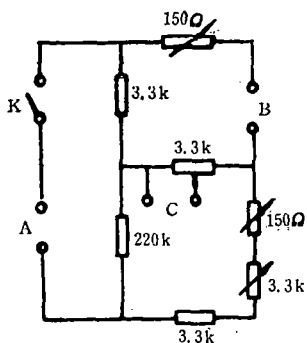


Fig 2. Electric bridge

A. DC source (5-20 V); B. Dilatometer;
C. Recording meter

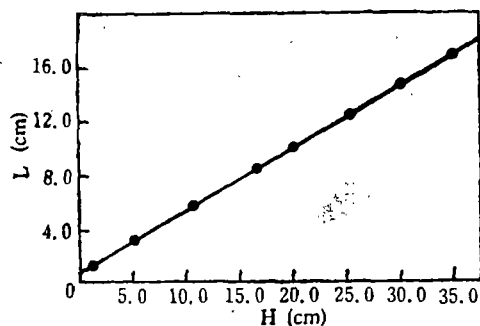


Fig 3. Relation between mercury level (H) and reading of the recording meter (L).

(3) 数据处理 体积收缩与单体的百分转化率成正比, 于是聚合过程 t 时刻的转化率 Y 由式(2)和(3)给出:

$$Y = \frac{L_0 - L}{L_0 - L_1} \times Y_1 \quad (2)$$

$$Y_1 = \frac{(H_0 - H_1)V}{W_n A} \times 100\% \quad (3)$$

式中 L 为 t 时刻记录仪记录值; Y_1 为聚合终止时的百分转化率; n 为每克单体乳液或溶液含单体摩尔数(mol/g), 由配方计算; A 为每摩尔单体完全聚合后, 在聚合温度下体积收缩的毫升数(ml/mol), 其余前文均有定义。辐射乳液聚合中, 大剂量辐照下转化率易于达到完全, 由(3)式可计算 A 值, $A = \frac{(H_0 - H_1)V}{W_n}$; 此时无需知道其它参数, 仅由记录图谱即可计算任一时刻的转

化率 $Y = \frac{L_0 - L}{L_0 - L_1} \times 100\%$ 。图 4 是用本文介绍的膨胀计测得的丙烯酸钠 ^{60}Co γ 辐射引发反相乳液

6, 用洗耳球从 B 将汞压回毛细管, 旋转活塞 3, 聚合后样品从 C 流出, 如有汞流出则回收。用分散介质或溶剂洗净反应器, 膨胀计可连续使用。

这种膨胀计要求聚合后反应器中的物质能够流动, 因此适用于乳液聚合及低转化率的溶液聚合或本体聚合。由于使用了一个三通活塞, 使反应器有三个出口, 因而装料取料很方便。反应器为管式, 传热效果好。

(2) 自动记录系统 为了连续跟踪辐射场中的聚合反应, 人们设计了多种远距离自动记录膨胀计。Niezette 等^[9]采用了一种机电-光学系统, Bell^[10]采用了一种机电系统, 而刘铭钰^[8]、А. П. Ше́нкер 等^[11]使用的方法更为简便可靠, 本文即采用这种方法。在毛细管内焊一铂丝, 用汞充满毛细管, 随着聚合进行, 因单体乳液或溶液的体积收缩而引起毛细管内汞柱的下降, 导致体系电阻增加。汞柱下降的高度与电阻的增加成正比关系。用图 2 所示的直流电桥和自动平衡记录仪, 记录体系电阻变化来跟踪汞柱的下降。见图 3, 记录仪的信号与毛细管内汞柱高成很好的线性关系, 线性相关系数 $r = 0.9999$ 。

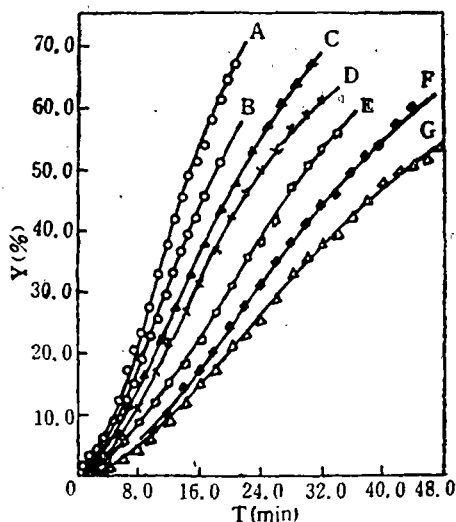


Fig 4. Conversion (Y)-time(T) curves with different dose rate for ^{60}Co γ radiation induced inverse emulsion polymerization of sodium acrylate solution

Ingredient (Wt%): SPAN 80: 1.7; Kerosene: 23.3; Sodium acrylate solution.

(pH=6.94, 2.93 mol/l); 75.0%. 23°C.

Dose rate(Gy/s): A. 0.295; B. 0.235; C. 0.188; D. 0.132;

E. 0.115; F. 0.0996; G. 0.0834.

聚合转化率-时间曲线^[12]。

参 考 文 献

- [1] D. C. Pepper Trans, Faraday Soc., 45, 404(1949).
- [2] G. M. Burnett, "Mechanism of Polymer Reactions"; p. 15, Wiley Interscience, New York, 1954.
- [3] P. Giusti and F. Andruzzi La Chimica e L'Industria (Milano), 442(1966).
- [4] M. A. Hamid, M. Nowakowska and P. H. Plesch, Makromol. Chem., 132, 1 (1970).
- [5] S. D. Pask P. H. Plesch and S. B. Kingston, Makromol. Chem., 182, 3031(1981).
- [6] W. Obrecht and P. H. Plesch, Makromol. Chem., 182, 1459(1981).
- [7] P. H. Plesch, International Laboratory, P. 18-29, Oct., 1986.
- [8] 刘钰铭, 辐射研究与辐射工艺学报, 4(3), 58(1986).
- [9] J. Niezette and V. Desreux, J. Appl. Polym. Sci., 15, 1981(1971).
- [10] C. L. Bell et al., J. Sci. Instr., 38, 27 (1961).
- [11] A. Л. Шейнкер, А. О. Абкци, Високохол. Соед., 5, 716 (1961).
- [12] 蒋培云, 硕士学位论文, 中国科技大学, 1988.

(稿件收到日期: 1989年1月16日)

AN AUTOMATIC DILATOMETER FOR RADIATION-INDUCED POLYMERIZATION

Jiang Peiyun, Zhang Zhicheng, Wu Xiangyue and Zhang Manwei

(University of Science and Technology of China, Hefei)

ABSTRACT An automatic dilatometer for radiation-induced polymerization has been introduced. It is simple in construction, convenient to handle and suitable to follow emulsion polymerization as well as bulk or solution polymerization at low conversion.

KEY WORDS Dilatometer, Radiation-induced polymerization