

自动记录膨胀计的设计和应用

陈用烈 梁兆熙 叶廷恩

王 霞 李曼孚

(高分子研究所)

早期的膨胀计不适于研究聚合反应的全过程或有早期凝胶化现象的体系。为克服这些缺点,在膨胀计的结构上作过许多改进。1964年Rubens^[1]报导一种适于研究辐射聚合的膨胀计,他的设计最主要的改进是把单体装入聚氟乙烯薄膜制的袋中,这样就不仅克服了由于粘度增大,体系内部出现气泡或裂隙以及聚合速率很大时难以保持恒温等二个缺点,同时还避免了清洗反应器的麻烦。这对光聚合(尤其是光交联)反应尤为重要。McGinniss等^[2]在研究MMA的光聚合时即采用了这个方法。Твороб^[3]、Саринина^[4]等亦有类似的设计,但不如Rubens的简便。

为提高测量的精确性(尤其是在反应速率很大时),广泛采用了各种自动记录方法,其中主要的有:测量电阻变化^[4,5,6],光电跟踪^[1,7]以及其他传感器^[2,8]等。

我们实验室需要研究一类反应活性很大的单体的感光聚合过程,它们的粘度较大,且在反应的早期亦极易生成凝胶。为此,我们主要参照文献[2]设计制成了下述的自动记录膨胀计。

图1为该装置的示意图。

M为封装有单体的聚乙烯薄膜袋,将之放入盛满蒸馏水的石英试管T内,该试管下部受光照部份已压成扁平形。试管T用一个中间插有注射器S的胶塞K₁塞紧,此时水压可将注射器的柱塞顶起到一定位置,用石蜡封好。注射器又套入另一胶塞K₂内,通过K₂可将试管及注射器固定到连通恒温水的大石英试管J中,试管J则放到辐照暗盒B内。此盒具有光门E,上部有一圆孔使胶塞K₂和注射器顶部露出。

将B安置于距紫外光源L一定距离的位置后,注射器柱塞顶部即可与差动变压器DT(CWZ-10F型,辽宁阜新传感器厂出品,它由线圈C和衔铁R组成)的衔铁R相接触。R重约20克。差动变压器的工作频率为3KC,输入

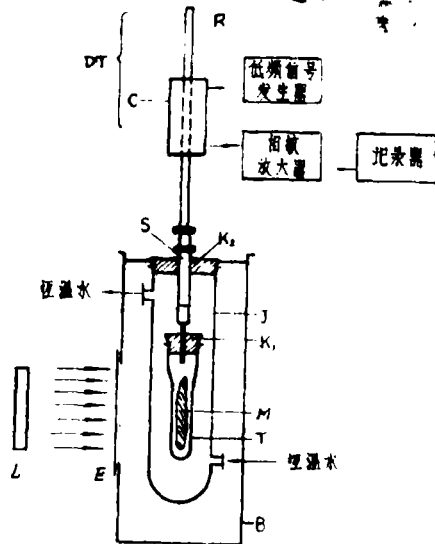


图1. 自动记录膨胀计装置示意图

● 本文于1982年9月收到,卢志明、梁葵铭同志参加了部份工作。

电压为2.0伏。

当单体因聚合而发生体积收缩时，可以引起注射器中的水面随之下降。由于R自身的重量足以使其与柱塞也随之下降，故R与C产生相对运动而感生一输出信号，经相敏放大器检波放大后，用记录器记录。

实验方法及结果

我们进行了MMA的自体感光聚合实验。MMA单体经减压蒸馏一次，加入1%的安息香乙醚作光敏剂。单体用精制N₂气充分冲洗后，用注射器抽出约2毫升注入已知重量并经精制N₂气冲洗过的聚乙烯薄膜袋中。注射完毕，抽尽其中的气体，立即将薄膜袋热封，称重。将薄膜袋装入石英试管中，再照图1安装好。通恒温水，待体系温度恒定、记录器指示基线不再飘移后，即可开启光门进行光照。所用光源为250瓦高压汞灯，灯距34厘米，聚合温度30±0.05℃。聚合至一定转化率时停止光照，立即取出试样，剪破薄膜袋后以丙酮溶解，以甲醇—水作沉淀剂。聚合物经真空干燥后称重，计算转化率。

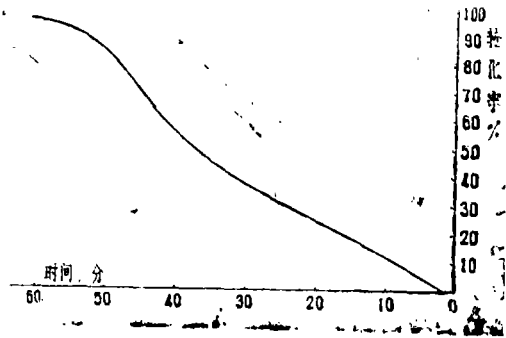


图2. MMA自体感光聚合曲线

图2为典型的MMA自体感光聚合曲线。可以看出曲线平滑，并有明显的诱导期及自加速现象。

表1列出了用重量法测得的转化率和用本仪器的指示值计算的转化率(MMA在30℃聚合时的最大收缩率为23.3%⁽⁹⁾，密度为0.935克/毫升)。结果表明，用此膨胀计所得结果与重量法所得结果相当接近，误差一般在2%以内。

表1. 重量法测得值与膨胀计指示值计算的转化率比较

转化率, %		相对误差 %	转化率, %		相对误差 %
重量法	膨胀计法		重量法	膨胀计法	
40.6	40.7	0.2	73.2	72.5	1.0
49.0	48.2	1.6	74.0	72.5	2.0
50.1	50.5	0.8	77.2	80.0	3.6
52.7	51.9	1.5	(平均)		1.3

讨 论

1. 仪器的灵敏度

仪器的灵敏度取决于许多因素，主要有：

- (1) 恒温程度;
- (2) 试样的重量;
- (3) 注射器直径大小、均匀性及密封性;
- (4) 差动变压器的灵敏度及检测系统的稳定性。

以MMA在30°C本体聚合为例,在我们的条件下,若试样重为2克,所用2毫升注射器的柱塞直径为1厘米,则灵敏度约为0.05% (转化率)。增加试样用量可提高灵敏度,但应考虑到散热和光照的均匀性问题。减小注射器柱塞直径也可使灵敏度提高,但受差动变压器的衔铁重量限制,因为这时压强增加,容易产生漏水现象。除了注射器直径大小必须合适外,合用的注射器还必须具有很好的均匀性和密封性,但又不能太紧,否则柱塞不能自由下落,甚至使仪器不能正常工作。因此,仔细地选择合用的注射器是非常重要的。

I. 薄膜材料的选择

Rubens⁽²⁾指出,合格的薄膜材料必须:(1)对单体为惰性,(2)不含可被抽出之杂质,(3)直到150°C仍韧而柔软,(4)易封合。他推荐使用聚氟乙烯和聚己内酰胺。Mc Ginniss⁽³⁾则采用聚乙烯和其他聚烯烃。

我们认为,薄膜材料的选择还应考虑到:(1)对聚合体系(包括单体、溶剂、添加剂等)的透过性,(2)在感光聚合时,薄膜对所用光源的透过率。

我们使用的低密度聚乙烯基本上可以满足要求。薄膜厚度约为50 μ 时,对365m μ 的近紫外光透过率为75%左右,使用前须用丙酮浸洗以除去可能含有之杂质。其缺点是对低沸点单体(或溶剂)具有相当的透过性,影响实验的准确性。因此对这些体系有必要选用更加合适的薄膜材料。

结 语

1. 我们设计的这台自动记录膨胀计具有灵敏度较高、所需试料少、装料简便、操作快速的特点。特别适于进行光聚合的研究,也可用于热聚合的研究。

2. 采用了薄膜袋装料方法,使仪器可适于研究高转化率及交联体系。

3. 由于聚乙烯薄膜的透过性较大,对于低沸点的单体(或溶剂、添加剂等)会引起较大的误差。对这种体系,应选用透过性更小的薄膜。

参 考 文 献

- [1] Rubens, L. C., Skochdopole, R. E., *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**(1965), 1487.
- [2] Mc Ginniss, V. D., Holsworth, R. M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**(1975), 2243.
- [3] Творогов, Н. Н. 等, *Пласм. Массы*, 1968, 7, 64.
- [4] Саринина, Л. И. 等, *Высокомолекуляр. Соед.*, **A12** (1970), 705.
- [5] Абкиц, А. Д. 等, *Высокомолекуляр. Соед.*, **3** (1961), 716.

- [6] 蔡明志等, 自动记录膨胀计的设计、制造及其应用范围的探讨, 1980年全国高分子科学论文报告会(苏州).
- [7] Niezette, J., Desreux, V., *J. Appl. Polym. Sci.*, 15(1971), 1981.
- [8] Matheson, M. S. 等, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949), 500.

The Design and Application of a Recording Dilatometer

*Chen Yonglie Liang Zhaoxi Ye Tingen
Wang Zhan Li Mansu*

Abstract

In order to investigate the photopolymerization process of a kind of monomers which are highly reactive and crosslink easily even during the early stage of polymerization, a recording dilatometer has been designed and constructed.

The monomer was charged into a polyethylene bag which was then sealed by heating. This sample bag was placed in a silica reaction cell connected with a 2 ml glass syringe and both were filled with water. The reaction cell was placed in a larger silica tube which was joined with a thermostat to ensure the isothermal condition. By use of a differential transformer, the volume contraction was sensed through the iron rod probe which was placed on top of the plunger of the glass syringe. The shift signal was fed to a phase-sensitive amplifier and recorded by a penrecorder.

Using MMA as the monomer, results from this method were compared with gravimetric determinations for percent conversion of monomer to polymer, the agreement is good. In bulk polymerization of MMA at 30°C, the sensitivity was estimated to be 0.05 percent conversion.

Some factors affecting the sensitivity and the choice of sample bag materials were briefly discussed.