

用辐射交联方法测定含氟聚合物分子量

FEP 分子量的测定*

罗云霞 孙家珍

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

本文提出并研究了用辐射交联方法测定难溶高聚物的分子量问题。不同熔融指数 FEP 共聚物,辐射交联后,其凝胶化剂量随熔融指数增大而增高。由高温弹模测得 FEP 的交联 G 值为 1.2。由交联 G 值和凝胶化剂量计算得 FEP 的 \bar{M}_w , 它与熔融指数的关系为 $\log \bar{M}_w \propto 3.5 \log \left(\frac{1}{MI} \right)$ 。该结果与一般高聚物的本体粘度与分子量关系相一致。

许多含氟高聚物,在室温或比室温稍高的温度下无合适的溶剂。因此,它们的分子量不能用一般的方法测得。如四氟乙烯-六氟丙烯共聚物 (FEP), 三氟氯乙烯-乙烯共聚物 (F-30) 等。

和所有高聚物一样,分子量及分子量分布的数据对于含氟高聚物的聚合,成型加工和性能,以及对于聚集态结构和性能关系的研究都是很需要的。因此,测定氟高聚物的分子量及其分布,既具有实际意义,又有理论意义。

我们曾在 F-30 的辐射交联研究工作中^[1,2],应用无规交联的理论,及 Flory 的交联网络弹性理论计算了 F-30 的重均分子量。用辐射交联方法测定了含氟聚合物的分子量。但对这一方法能否作为难溶高分子分子量的测定方法,尚没有进行系统的研究。

本工作拟用上述方法,测定一系列不同熔融指数(即不同分子量) FEP 的分子量。由所得分子量与熔融指数的关系,进一步探讨和检验此方法的可用性。同时以聚偏氟乙烯为试样,用其它方法测得的分子量数据与此法测得的分子量数据对比,进行检验。

实 验 部 分

试样

试样选用上海有机氟研究所生产的,熔融指数 1.5—20.4 的七种不同的 FEP 粒料。在 320°C 下模压成型,制得厚约 1mm 的试片,在低于其熔点 20°C 温度下,在真空中进行钴-60 γ 射线辐照。聚偏氟乙烯 (PVF₂) 则是在 195°C 模压成型,在真空室温下辐照。

* 曾在 1982 年 9 月成都全国第二次辐射加工及辐射应用学术会议和 1983 年 4 月上海中日辐射化学双边学术会议上宣读; 1983 年 1 月 19 日收到。

溶胶分数的测定

FEP 试样用氟氯油在氮气保护下,抽提 48h,用丙酮再抽提去掉氟氯油,然后烘干用重量法测定其凝胶量。聚偏氟乙烯则是用二甲基乙酰胺 (DMAC) 作溶剂进行多次溶解提取,过滤测定其凝胶量。

高温弹性模量的测定

哑铃形试片在 DL-1000B 型电子拉力试验机上,分别在 270°C 及 180°C 测定 FEP 及 PVF₂ 的应力-应变曲线,并由小形变线段即起始段计算弹性模量。

PVF₂ 的分子量系用 DMAC 为溶剂,在 37°C 下借粘度法测得。

结 果 和 讨 论

1. 凝胶化剂量 γ_g

图 1 为各种熔融指数 FEP 试样的溶胶分数 (s) 与剂量 (r) 的关系图。由图中一系

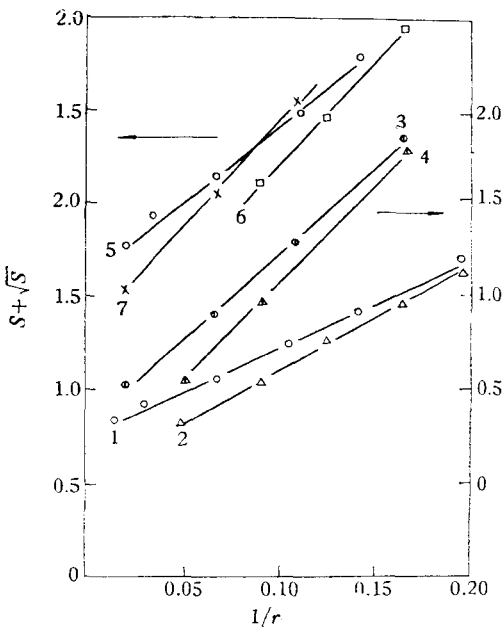


图 1 不同熔融指数 FEP $s + \sqrt{s}$ 与 $1/r$ 关系图
MI: 1— 1.5; 2— 4.4; 3— 7.9; 4— 10.2; 5—
13.3; 6— 18.8; 7— 20.4。

横坐标的单位为 (Mrad^{-1})。

我们利用 Flory 交联高聚物弹性理论^[4],在高于聚合物熔点的温度下,作试样的应力-应变曲线。根据弹性理论,在恒定温度下外加应力与伸长有如下关系:

$$\begin{aligned} f &= \frac{dF}{de} = -T \frac{ds}{de} = \frac{\rho RT}{Mc} \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) \\ &= 2.08 \times 10^{-6} \rho RT (\alpha - 1/\alpha^2) \gamma G_{\text{交联}} \end{aligned} \quad (2)$$

式中 r 为吸收剂量(兆拉特); ρ 为试样密度; T 为绝对温度; α 为相对伸长 (L/L_0); R 为气体常数; f 为单位面积试样承受的外应力。按照式(2), f 与 $(\alpha - 1/\alpha^2)$ 成正比关系。现

列 $s + \sqrt{s} \sim 1/r$ 曲线的斜率,求得各自的凝胶化剂量 γ_g ,它们与熔融指数的关系如表 1 所示。由表 1 可以看出,随着熔融指数的增大,凝胶化剂量有增高的趋势。一般说来,熔融指数越大,表明分子量越小,这就是说分子量小的试样,凝胶化剂量较高;而分子量大的试样,凝胶化剂量较低。这是合乎高聚物辐射交联的一般规律,也是易于理解的。因为达到凝胶化时,起始分子量低的,所需的剂量高;分子量高的试样所需的剂量低。

2. 交联 G 值

对于许多已知重均分子量 \bar{M}_w 的高聚物,如聚乙烯等,只需根据溶解度试验结果,求得凝胶化剂量后,按关系式^[5]:

$$\gamma_g \cdot \bar{M}_w = 0.48 \times 10^6 / G \quad (1)$$

进行计算,即可求得此高聚物的交联 G 值。但对于其起始分子量尚不知晓的聚合物,仅用此种方法就不能求得交联 G 值了。

表 1 不同熔融指数 FEP 的凝胶化剂量

试样号	熔融指数 MI	凝胶化剂量 (兆拉特)	试样号	熔融指数 MI	凝胶化剂量 (兆拉特)
FEP-7	1.5	3.3	FEP-6	13.3	5.7
FEP-4	4.4	3.6	FEP-5	18.8	5.8
FEP-2	7.9	5.3	FEP-3	20.4	6.7
FEP-1	10.2	5.5			

将实验所得到的一组应力-应变曲线中各对应的 f 值与 $(\alpha - 1/\alpha^2)$ 值作图, 得到一组斜率不同的直线, 如图 2 所示. 直线的斜率即为 $2.08 \times 10^{-6} \rho RT \gamma G$, 此斜率对 γ 作图得到

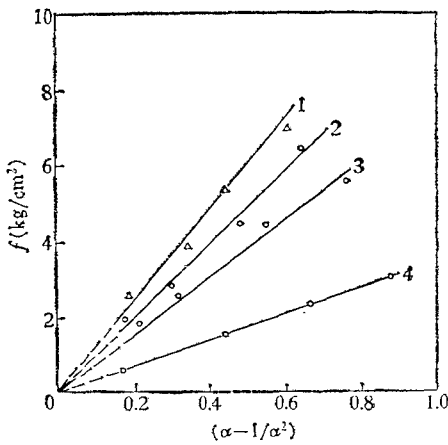


图 2 辐照后的 FEP 在 280°C 下 $f \sim (\alpha - 1/\alpha^2)$ 的关系曲线

1— 5.0×10^7 ; 2— 3.0×10^7 ; 3— 1.5×10^7 ;
4— 7.0×10^6 .

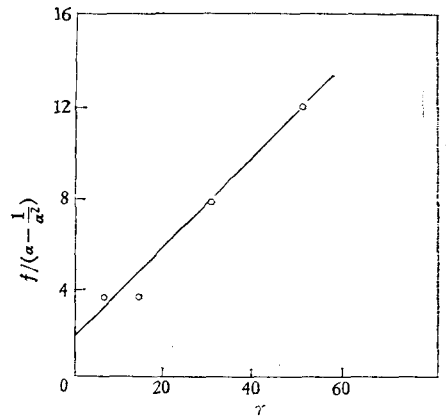


图 3 FEP 的 $f/(\alpha - 1/\alpha^2)$ 与剂量关系图

横坐标的单位为 (Mrad).

图 3 的一条直线. 由此直线的斜率即可求得 G 值为 1.2. 这与 F-30 在 150°C 的交联 G 值^[1,2]相比要小一些. 因为 F-30 的分子链结构中含有 H 原子, 而 FEP 的分子链中无 H 原子存在. 所以, 若在相似条件下辐照, 它的交联 G 值会有较大差别的. 但因 FEP 的辐照温度远比 F-30 的辐照温度为高 (在熔点以下 20°C 左右). 所以交联 G 值与 F-30 比较起来就小不了多少.

3. 重均分子量 \bar{M}_w

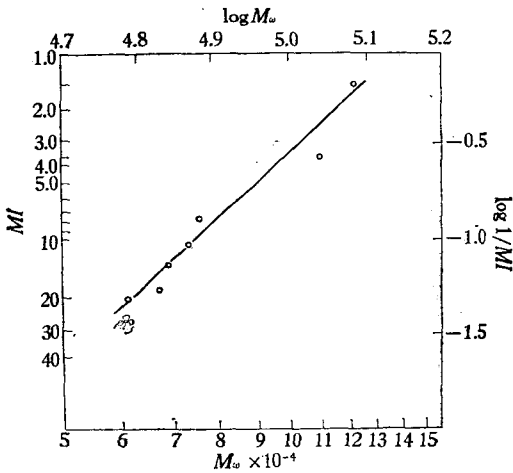
由以上所得交联 G 值和各试样的凝胶化剂量 γg , 根据 Charlesby^[3] 推得的关系式(1) 计算得各试样的重均分子量 \bar{M}_w , 其结果示于表 2. 众所周知, 聚合物分子量的大小, 对其粘性流动影响极大. 分子量大, 流动性能差, 粘度高, 熔融指数小. 分子量的增加能引起表观粘度的急剧增加和熔融指数大幅度下降. Fox 和 Flory 曾对聚苯乙烯、聚异丁烯等进行过分子量与表观粘度关系的研究. 结果指出, 粘度随分子量的增加而增大. 当分子量较低 (一般在几千至两三万) 时, 粘度随分子量的 1.5—2.0 次方增加; 而当分子量高于某一临界值以后, 粘度则随分子量的 3.4 次方增加^[5].

由于聚合物的熔融指数与表观粘度成反比关系. 我们将表 2 中的分子量 \bar{M}_w 和熔融

表 2 FEP 的熔融指数和重均分子量

试样号	熔融指数 MI	重均分子量 \bar{M}_w	试样号	熔融指数 MI	重均分子量 \bar{M}_w
FEP-7	1.5	1.2×10^5	FEP-6	13.3	6.9×10^4
FEP-4	4.4	1.1×10^5	FEP-5	18.8	6.8×10^4
FEP-2	7.9	7.5×10^4	FEP-3	20.4	6.2×10^4
FEP-1	10.2	7.4×10^4			

指数的倒数 $1/MI$ 分别取对数作图 (图 4)。图中直线斜率为 3.5, 也就是说 FEP 的表现粘度随分子量的 3.5 次方增加。

图 4 FEP 的 $MI \bar{M}_w$ 关系图

由此可见, 由辐射交联法测得的分子量与熔融指数的关系, 与上述的一般高聚物本体粘度随分子量增加呈指数下降的规律是相符合的。这就表明, 可用此方法测定氟高聚物一类难溶性高聚物的分子量。

为进一步验证上述方法的可靠性, 我们用二甲基乙酰胺作溶剂, 测定了聚偏氟乙烯的粘度。按公式 $[\eta] = 2.53 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.755[6]}$ 计算得聚偏氟乙烯试样的分子量为 $\bar{M}_n = 4.2 \times 10^4$ 。其次, 用上述与 FEP 分子量测定相同的方法, 对辐射交联的聚偏氟乙烯试样进行溶解度测定, 求得凝胶化剂量为 3.9, 由高温弹性模量与剂量的关系

求得交联 G 值为 1.1。对于聚偏氟乙烯的交联 G 值, 文献报道差异甚大, 低的只有 0.6—0.8, 高的达 2 以上。通过研究, 我们认为这种差异是由于辐照前试样的微观结构, 受热史以及辐射交联条件和测定凝胶的方法等不一样而引起的。

根据实验得到辐射交联 PVF_2 的凝胶化剂量和交联 G 值, 按前述关系式 (1) 计算得 PVF_2 的重均分子量 $\bar{M}_w = 1.18 \times 10^5$ 。该值与粘度法计算所得数均分子量之比 \bar{M}_w/\bar{M}_n 为 2.8。日本幕内惠三等^[6]在 PVF_2 的辐射交联工作中, 测得 \bar{M}_w/\bar{M}_n 之值为 2.1—2.5, 这与我们的结果比较接近。

参 考 文 献

- [1] Luo Yunxia, Pang Fucheng and Sun *Radiat. Phys. Chem.*, 1981, 18, 445.
- [2] 罗云霞、庞福成、孙家珍, 高分子通讯, 1982, (1), 19.
- [3] Charlesby, A., "Atomic Radiation and Polymers", Chapter 9, Pergamon Press, Oxford, London, 1960.
- [4] Flory, J., "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
- [5] Billmeyer, F. W., "Textbook of Polymer Science", Second Edition, Chapter 6, New York, 1977.
- [6] 幕内惠三, 瀬口忠男, 諏訪武, 阿部俊彦, 田村直幸, 武久正昭, 日本化学会誌, 1973, 8, 1574.

MOLECULAR WEIGHT DETERMINATION OF FLUORO-POLYMERS WITH RADIATION CROSSLINKING METHOD

FEP Copolymers

Luo Yunxia and Sun Jiazhen

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

A radiation-crosslinking method to determine the molecular weight of a fluoropolymer is suggested and described. For FEP copolymer with different melt indices, its dose of gelation increases with the melt index. G value of crosslinking is 1.2 as determined by elastic modulus measurement of the radiated samples at a temperature above its melting point. The molecular weight (M_w) of this copolymer calculated from the G value of crosslinking and the dose of gelation relates to its melt index as

$$\log M_w \propto 3.5 \log \frac{1}{MI}$$

This is quite consistent with a well-known relation between melt viscosity and molecular weight determined with a conventional method.