

差示扫描量热法研究全氟乙丙烯 共聚物的化学组成分布*

史 观 一**

(中国科学院上海有机化学研究所)

摘 要

本文从共聚物结晶的两种模型出发,总结了共聚物的熔点、熔化热与组成的关系,提出了从熔化曲线得到组成分布的方法。然后以全氟乙丙烯共聚物作为研究对象,用实验方法对上述关系进行了验证,再用来测定乳液及悬浮聚合试样的组成分布,得到了初步结果。发现乳液聚合试样的组成分布要比悬浮聚合为窄;对于平均组成相近的试样,组成分布宽的,其应力开裂性能较差。

共聚物的组成分布一般要在溶液中测定,至于测定不溶性共聚物组成分布的工作,文献尚未见报道。本文提出了通过差示扫描量热法(DSC)测定的结晶共聚物的熔化曲线来研究其组成分布的方法。首先对共聚物结晶的两种模型,总结并推导了共聚物熔点、熔化热与共聚单体含量之间的关系,并将它应用于具有一定组成分布的实际共聚物,就可从共聚物的熔化曲线得到它们的组成分布。我们以全氟乙丙烯共聚物作研究对象,用DSC及红外光谱等测定和验证了这些关系,并通过不同组成试样的共混证明,F-46的熔化曲线与组成分布之间确实存在直接的联系。用此法来研究悬浮及乳液聚合试样的组成分布,得到了初步结果。

理 论

无规共聚物以二种极端形式结晶。一种是把共聚单元B排除在晶格之外,即生成两相体系,其中完全由A单元组成的晶格与A及B单元混合组成的无定形相平衡,见图1a。另一种为共聚单体嵌入模型(图1b)。晶相由A单元及B单元的固相溶液所组成。现分别对这两种模型推导共聚物的熔点、熔化热与组成、晶片厚度及结晶度之间的关系式。

1. 理想共聚物

设想一种理想共聚物,只含有组成为 n_B 的分子,没有组成分布。

(1) 平衡熔点

对于排斥模型 Flory^[1]曾推导出下列公式

* 曾在中国化学会1978年高分子物理交流会上宣读,本刊于1978年11月22日收到。

** 曹友虹参加部分实验工作。

$$T_m^0(n_B) = (1 - An_B)T_m^0 \quad (1)$$

式中 $A = RT_m^0/\Delta H(T_m^0)$, $T_m^0(n_B)$ 为共聚物的熔点, T_m^0 为均聚物的熔点, R 为气体常数, $\Delta H(T_m^0)$ 为均聚物的熔化热。

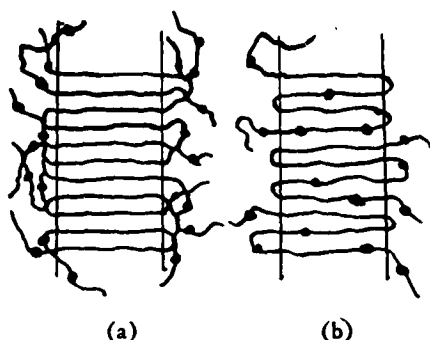


图1 共聚物结晶的两种模型

a. 排斥模型 b. 嵌入模型

对于嵌入模型, Eby 等^[2,3]也得到了与式(1)相同的关系式, 但参数 $A = \Delta H_D/\Delta H(T_m^0)$, ΔH_D 为共聚物晶格上产生缺陷后热焓的增加值。

实际晶体是小的片晶, 有很大的比表面, 故熔点应低于大晶体的平衡熔点, 考虑到片晶底面的表面自由能 σ_e 后^[4], 式(1)修正为

$$T_m^0(n_B) = \left(1 - An_B - \frac{2\sigma_e}{\Delta H} \cdot \frac{1}{l}\right) T_m^0 \quad (2)$$

(2) 熔化热

假定热效应具有加和性, 对于嵌入模型

$$\frac{\Delta H^*}{X_c} = \Delta H - n_B \Delta H_D - 2 \frac{\Delta H_e}{l} \quad (3)$$

上式中: ΔH^* 是结晶度为 X_c 的共聚物的熔化热, $n_B \Delta H_D$ 为晶格上产生缺陷后热焓的增加, ΔH_e 为生成片晶后热焓的增加值。对于排斥模型

$$\Delta H^*/X_c = \Delta H - 2\Delta H_e/l \quad (4)$$

2. 实际共聚物

实际的共聚物具有某种组成分布。设共聚物中第 i 个级分的组成为 n_{Bi} , 重量为 W_i 。假定它的熔化热与它单独存在时相同, 即

嵌入模型

$$\Delta h_i = (\Delta H - n_{Bi} \Delta H_D - 2\Delta H_e/l_i) X_{ci} W_i = \Delta H_i^* W_i \quad (5)$$

排斥模型

$$\Delta h_i = (\Delta H - 2\Delta H_e/l_i) X_{ci} W_i = \Delta H_i^* W_i \quad (6)$$

假设该级分的熔点也不因混合而发生变化, 则

$$T_{mi} = \left(1 - An_{Bi} - \frac{2\sigma_e}{\Delta H} \cdot \frac{1}{l_i}\right) T_m^0 \quad (7)$$

共聚物的总熔化热

$$\Delta H^* = \frac{\sum \Delta h_i}{W} = \frac{\sum \Delta H_i^* W_i}{W} \cdot C \quad (8)$$

可以从 DSC 熔化曲线得到。共聚物的熔化曲线是在单位温度间隔内熔化的晶体所吸收的热量 dH/dT 与熔化温度 T_m 的关系曲线, 因此 dH/dT 是与 Δh_i 亦是 W_i 成正比的, 故从下式可算出熔点为 T_{mi} 的级分重量

$$W_i = \frac{\Delta h_i}{\Delta H_i^*} = \frac{\left(\frac{dH}{dT}\right)_{T_{mi}}}{\Delta H_i^*} \quad (9)$$

因此, 若已知共聚物的熔点及熔化热和组成的关系, 就可从熔化曲线得到共聚物的组成分布 $W = f(n_B)$ 。

实 验

试样 FEP 100、140、160 为美国 du Pont 公司产品, 其它试样用乳液及悬浮聚合方法制备, 全氟丙烯含量用 Perkin-Elmer 577 型红外分光光度计测定, 根据 982 和 2350 厘米⁻¹的光密度, 按下式算得

$$C_3F_6(\%) = \frac{D_{982}}{D_{2350}} \times 4.5$$

熔化曲线用 Perkin-Elmer DSC-2 型差示扫描量热计测定。试样用量约 20 毫克, 升温速度为 10°K/分, 热量量程 2 毫卡/秒。试验中采用扫描自动调零装置以保证基线平直。温度及热量校正用 In、Sn、Pb 等纯金属。试验结果的重现性见表 1。熔融指数的测定按照 ASTM 的方法^[5]。

表 1 DSC 测定结果的重现性

熔点(°C)			ΔH (卡/克)	峰高/试样重(厘米/毫克)
T_i	T_p	T_e		
197	261	281	4.56	2.9
197	260		4.79	2.8
196	260	281	4.72	2.7

结 果 与 讨 论

聚合物的熔点与结晶及热处理条件有关, 由于 F-46 共聚物在造粒时的结晶及热处理条件基本相同, 所以我们采用粒料进行研究, 不再进行重新结晶或热处理。我们选用熔程较窄的试样, 分别测定组成及熔化曲线, 采用 F-46 熔化曲线的峰顶温度 T_p 作熔点, 对组成作图, 见图 2 的直线。图 2 表明, 在研究的组成范围内 F-46 的熔点与组成的关系符合于式(1)。式(2)考虑了片晶厚度的影响, 但在我们的条件下, 片晶厚度随组成的变化可以忽略, 至少它不影响 F-46 的熔点与组成的线性关系。在推导式(1)或式(2)时, 没有考虑分子量对熔点的影响, 但表 2 的数据说明, 这种影响也是可以忽略的。虽然列举三个试样的熔融指数亦即分子量相差较大, 但它们的熔点及组成在实验误差范围内, 可以认为是相同的。

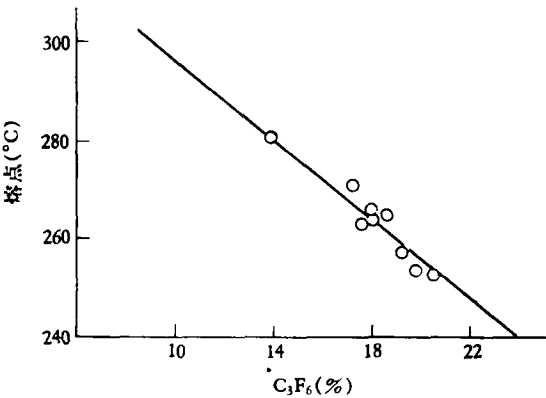


图 2 F-46 共聚物熔点与组成的关系

表 2 不同熔融指数试样的组成与熔点

试样	$T_p(^{\circ}\text{C})$	ΔH (卡/克)	$\text{C}_3\text{F}_6(\%)$	熔融指数(克/10 分)
FEP 100	265	4.08	18.6	6.5
FEP 140	263	3.61	17.6	2.6
FEP 160	264	4.12	18.6	1.1

从 DSC 熔化曲线可以测定熔化热,F-46的熔化热与熔点的关系见图 3, 图 3 表示熔化热随熔点上升稍有增加。式(3)及(4)中均未考虑分子量对熔化热的影响。由于聚四氟乙烯的结晶热及熔化热与分子量有关^[6], 故选择一批熔点及组成基本相同、熔融指数不同的试样, 测定其熔化热, 以阐明分子量对熔化热的影响, 见表 3。表 3 的数据表明, F-46 的熔化热并不随熔融指数的增加而发生明显变化。对组成一定的共聚物来说, 熔融指数随分子量增大而减小, 因此表 3 数据说明, 分子量对 F-46 的影响也可忽略。

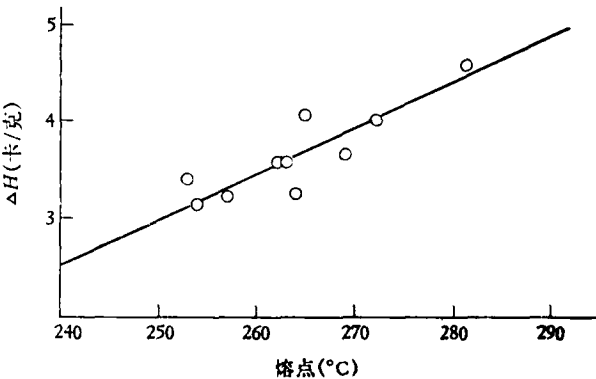


图 3 F-46 的熔化热与熔点的关系

在式(5)–(7)中,曾假定共聚物中每一组分的熔点及熔化热不因其它的组分存在而改变,与它单独存在时同。为了检验这一假定是否成立,我们研究了两种组成不同的F-46 共聚物的共混。Stein^[10]认为 DSC 是研究结晶聚合物共混前后的相态变化的灵敏方法,因此我们也采用此法。将两种不同组成的 F-46 共聚物切成细粒后均匀混合,热压成片。用

表 3 某些 F-46 共聚物的熔化热与熔融指数

试样	C ₃ F ₆ (%)	T _p (°C)	熔融指数 (克/10 分)	ΔH (卡/克)
乳-10	18.0	266	0.21	4.55
乳-11	16.1	264	0.70	3.32
FEP-160	18.6	264	1.1	4.12
乳-12		264	1.5	4.41
乳-13	17.5	261	2.3	4.24
乳-14	17.7	264	2.4	3.29
FEP-140	17.6	263	2.6	3.61
乳-15	18.2	262	3.5	3.92
FEP-100	18.6	265	6.5	4.08

DSC-II 型测定熔化及结晶曲线, 曲线上都出现两个峰, 高温峰的温度不因共混而发生变化, 低温峰温度上升, 是由于高温峰尾部叠加在低温峰上的缘故, 见图 4 及表 4。若 F-46 的熔化热不因共混而发生变化, 则混合试样的熔化热应为

$$\Delta H_{A+B} = \Delta H_A W_A + \Delta H_B W_B = 4.02 \text{ 卡/克}$$

它与实验值 3.94 卡/克是很接近的, 说明式(5)一(7)是可以采用的。

要从熔化曲线得到 F-46 的组成分布, 先从熔化曲线的横坐标 (温度) 根据图 2 找出与此温度对应的组成, 纵坐标 dH/dT 除以与该温度 (组成) 对应的熔化热 (根据图 3) 得到相应的组分的重量。以重量对组成作图即得到组成分布曲线。但测定图 2 的关系时, 所用试样的熔融温度仍比较宽, 由于 F-46 无溶剂, 不能用分级方法或其他方法得到组成分布窄的试样, 使它像均聚物一样具有尖锐的熔点, 因此上述方法测定的组成尚需修正, 使从 F-46 组成分布曲线求出的平均组成与红外测定的平均组成相符。图 5 为经修正的

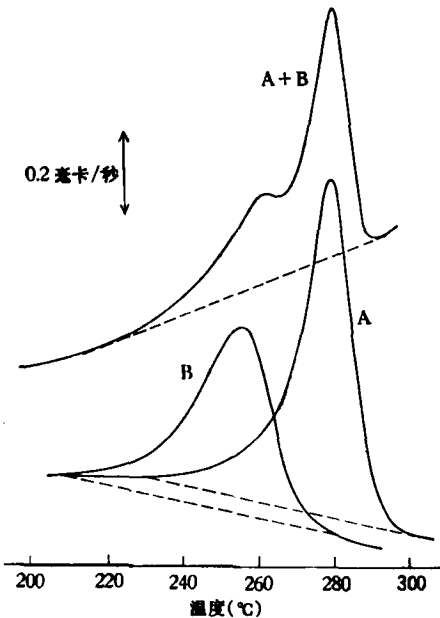


图 4 试样 A 与 B 共混前后的熔化曲线

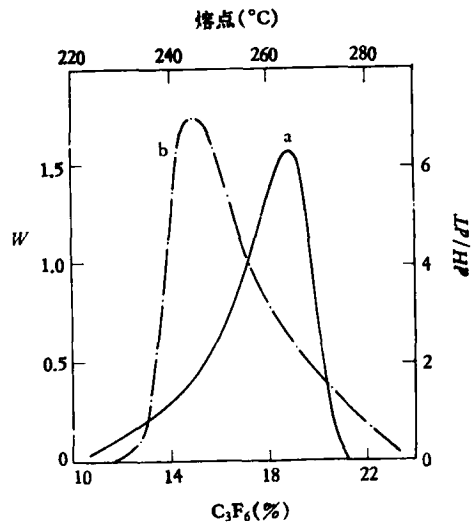


图 5 试样 5 的熔化曲线及组成分布曲线
(a) 熔化曲线 (b) 组成分布曲线

表 4 二种 F-46 试样共混前后的熔点和熔化热

试样	T_p (°C)	ΔH (卡/克)	结晶温度(°C)	C_2F_4 (%)
A	281	4.63	256	13.9
B	253	3.41	232	20.5
A + B(1:1)	282, 262	3.94	252, 232	

组成分布曲线。

由于上述原因,严格讲,这种计算组成分布的方法是半定量的,但在一般情况下,重要的是比较 F-46 共聚物组成分布的宽窄,以阐明组成分布对它的某些性质如应力开裂的影响。我们参考应琦琮用 GPC 二淋出体积之差表征高聚物分子量分布的方法^[7],提出用 $(T_p - T_s)$ 来表征 F-46 共聚物组成分布的宽度。 T_p 为熔化峰峰顶温度, T_s 为共聚物熔化吸热 5% 的温度。选用 $(T_p - T_s)$ 的理由是 F-46 的熔化峰是不对称的,峰顶与开始熔化温度 T_s 之差要比完全熔化温度与峰顶温度之差大。前者随试样变化,而后者基本恒定。

表 5 列举了部分试样的 T_p 及 T_s 值。悬-1—3 的 $T_p - T_s$ 值超过 40°C,说明分布特别宽,且易开裂。与它们组成及熔融指数相近的乳-1—3、5 及 FEP140、160 等的 $(T_p - T_s)$ 不到 36°C,是耐应力开裂的树脂。图 6 中列举了悬-2 的熔化曲线,它要比试样 5 宽得多。表 5 还列举了某些试样的 β 值^[8]。 β 是单位负荷下聚合物熔体在毛细管中的流出量 Q/K 对负荷 K 的关系曲线的斜率。该值与熔体流动的非牛顿性质有关^[9],分子量分布宽的试样,熔体流动的非牛顿特性越明显, β 值较大。根据表 5, $T_p - T_s$ 值大的试样,其 β 值也大。组成分布对熔体流动的非牛顿性质的影响,应该与分子量分布一样。因此,这一结果也间接说明 $T_p - T_s$ 是反映组成分布的。根据这些实验规律,从 DSC 熔化曲线测定共聚物组成分布的方法是有一定根据的。可用来半定量地比较 F-46 的组成分布。

表 5 F-46 试样的组成分布宽度

试样	C_2F_4 (%)	T_p (°C)	T_s (°C)	$T_p - T_s$ (°C)	熔融指数	β^*
FEP100	18.6	265	235	30	6.5	
FEP140	17.6	263	236	27	2.6	
FEP160	18.6	264	228	36	1.1	
悬-1	17.8	260	217	43	2.5	
悬-2	16.1	264	223	41	3.6	0.59
悬-3	17.2	271	218	53	2.2	0.36
乳-1	17.6	261	226	35	2.0	
乳-2	18.0	264	237	27	3.4	0.08
乳-3		262	233	29	2.2	
乳-4	18.0	266	239	27	0.21	
5	16.1	264	237	27	0.70	0.03
6	17.1	270	240	30	1.2	0.05

* β 值由中国科学院吉林应用化学研究所提供^[8]。

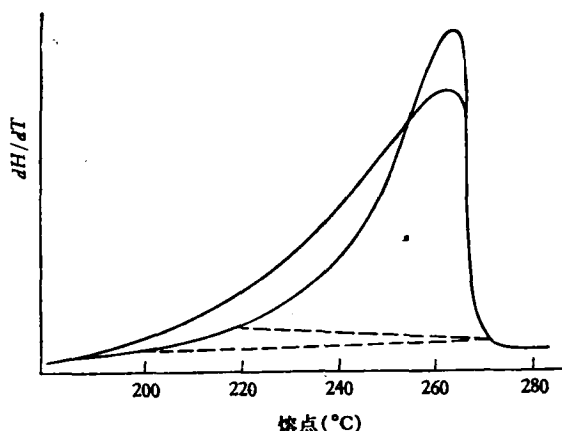


图6 组成相同、组成分布不同的试样的熔化曲线。

致谢: 承上海纺织科学研究院惠予借用 P. E. DSC-2型示差扫描量热仪, 由本所 603 组提供熔融指数数据, 谨致谢忱。

参 考 文 献

- [1] Flory, P. J., *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 848 (1955).
- [2] Eby, R. K., *J. Appl. Phys.*, **34**, 2442 (1963); Colson, J. P. and Eby, R. K., *ibid.*, **37**, 3511 (1966).
- [3] Bolz, L. H. and Eby, R. K., *J. Res. Nat. Bur. Standard*, **69A**, 481 (1965).
- [4] Wunderlich, B., *Thermochimica Acta*, **4**, 175 (1972).
- [5] *ASTM Standards, Part 26 D2116*, p302, (1971).
- [6] Suwa, T., et al., *J. Polym. Sci.*, **A2**, **13**, 2183 (1975).
- [7] 应瑞霖, 高分子通讯, 1978(1), 17.
- [8] 傅铁垣, F-46 树脂耐应力开裂性能的表征, 高分子物理学术交流会报告, 1978.
- [9] Frank, H. P., *Rheol. Acta* **7**, 222 (1968).
- [10] Stein, R., 共混高聚物的研究.

STUDY ON THE CHEMICAL COMPOSITION DISTRIBUTION OF FEP COPOLYMERS FROM DSC MELTING ENDOTHERMS

Shi Guan-yi

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

Attempts have been made to establish the interrelations between composition distribution and melting endotherms of crystalline copolymers. Several basic equations have been obtained theoretically from the thermodynamics of copolymer crystals and its melt, and parameters of these equations have been measured empirically in the case of FEP copolymers. On the basis of these relations the melting endotherms can be converted to the composition distributions. Some preliminary results on composition distribution of FEP copolymers were given. It is founded that the copolymers with broad distributions have a poor stress-cracking resistance.