

氟共聚物 VDF-CTFE 乙酸乙酯体系的 MARK-HOUWINK 方程参数订定

罗顺火 姬广富

(中国工程物理研究院化工材料研究所)

摘要 通过凝胶渗透色谱和特性粘度实验技术,应用普适校正的原理,订定了偏二氟乙烯和三氟氯乙烯按 1:4 分子比的共聚物在乙酸乙酯中(25℃)的 Mark-Houwink 方程参数。结果得 $K=1.36 \times 10^{-3}$, $\alpha=0.835$ 。将这结果运用到该色谱谱图计算,所得的特性粘度值与用粘度法的实测值比较,最大相对偏差小于 2%。

关键词 Mark-Houwink 方程 乙酸乙酯 VDF-CTFE 共聚物(1:4)

1 引言

偏二氟乙烯和三氟氯乙烯的共聚物(Vinylidene fluoride-chlorotrifluoroethylene copolymer, VDF-CTFE)应用比较广泛。当测定其聚合分子比为 1:4 的聚合物的分子量分布时,为了得到有物理意义的分子量表征值,必须用它的 Mark-Houwink 方程(M-H 方程)参数,来完成测试体系标定关系的转换。同时,这个方程也将使特性粘度这个常用的产品规格指标量,得与该物质的分子结构相联系。

我们用逐步沉淀分级和重沉淀分级相结合的方法,将该聚合物分成十多个聚合度不同的级分,由它们的 GPC 谱图和特性粘度值,求得该聚合物的 M-H 方程参数值,该值用于从 GPC 谱图计算特性粘度,获得了满意的结果。

2 仪器与试剂

2.1 液相色谱仪

Waters ALC/GPC 244 型,串联装入 μ Styragel 500 Å, 10³ Å, 10⁴ Å, 10⁵ Å, 10⁶ Å 色谱分离柱各 1 支;401 型示差折射计和 486 型紫外光度计的检测信号由 Waters 820 型色谱工作台采集、处理。

2.2 Ubbelohde (Ub. 氏)稀释型粘度计

ID2-0.39 型,上海玻璃仪器一厂出品。

2.3 聚苯乙烯校正样

分子量值范围为 $1.8 \times 10^3 \sim 2.3 \times 10^6$,分子量值误差 $\pm 5\%$,从 American Polymer Standard 公司购买。

2.4 乙酸乙酯

成品试剂加醋酐回流后蒸馏,蒸馏液经无水碳酸钾处理再蒸馏。

3 色谱图的绘制

主要测试条件为:

溶剂及流动相	乙酸乙酯
流量(ml/min)	1.0
色谱柱箱温度(°C)	25
进样量(μl)	200

4 特性粘度测定

以乙酸乙酯作溶剂,在 $25 \pm 0.01^\circ\text{C}$ 恒温水浴里,用 Ub. 氏粘度计分别测定纯溶剂和试样的流出时间,经动能改正后再进行计算。

5 结果与讨论

由 GPC 谱图计算 VDF-CTFE 1:4 共聚物的特性粘度。根据文献报导^[1,2]:

$$[\eta] = \sum_{i=1}^n A_i [\eta]_i \quad (1)$$

按照普适校正原理,该共聚物第 i 级分处的特性粘度 $[\eta]_i$ 和该处分子量 M_i 乘积的对数,与色谱该处的淋出时间 t_i ,当不满足直线关系时,可用五次多项式拟合之。

$$\log\{[\eta]_i M_i\} = \sum_{j=0}^5 b_j t_i^j \quad (2)$$

又根据 M-H 方程,

$$[\eta]_i = KM_i^\alpha \quad (3)$$

若将(2)、(3)式代入(1)式,得:

$$[\eta] = K^{\frac{1}{1-\alpha}} \cdot \sum_{i=1}^n [A_i \cdot 10^{(\frac{5}{2} b_j t_i^j) \cdot \frac{\alpha}{1-\alpha}}] \quad (4)$$

式中: $[\eta]$ 为该共聚物的特性粘度, ml/g; K, α 为该共聚物在实验流动体系的 M-H 方程参数项; A_i, t_i 为该共聚物第 i 个色谱级分所在处的色谱图区域面积份率与对应的淋出时间; b_j, j 为实验体系标定曲线的数学拟合式的系数项与拟合方次。

应用(4)式进行计算,需要代入的数据很多,计算颇为繁杂。但从原理上讲,只要有二个聚合度不同的试样,取得一系列数据后,即可从式(4)得出 α 值,再求出 K 值。考虑到实验可能存在的偶然误差和体系非线性校正的影响,我们取十多个分级试样,其计算数据经统计处理找出 K, α 值的取值范围,再用试算值确定 VDF-CTFE 1:4 共聚物在乙酸乙酯体系的 M-H 方程。结果为:

$$[\eta] = 1.36 \times 10^{-3} \cdot M^{0.835}$$

将此参数值代入式(4),由 GPC 实验谱图计算出分级试样的特性粘度值。部分结果列在表 1;还绘出了部分试样的 GPC 谱图,如图 1~图 4 所示。

表 1 部分试样的特性粘度值
Table 1 Intrinsic viscosity of samples

试样号	5-1	4-1	10-1	3-1	11-2
色谱计算值/(ml/g)	92.23	91.38	81.45	72.50	54.92
实验测定值/(ml/g)	92.02	91.86	81.96	72.57	54.29
相对差/(%)	+0.23	-0.52	-0.62	-0.10	+1.16

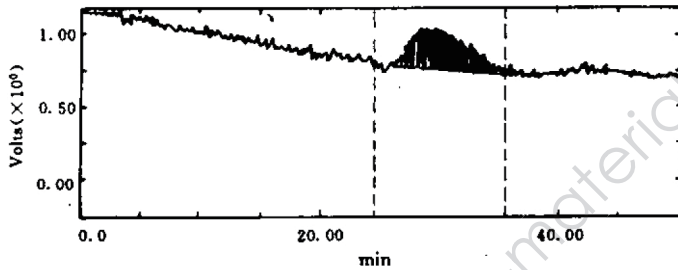


图 1 RF4-1 试样的实验谱图
Fig. 1 Chromatogram of sample RF4-1

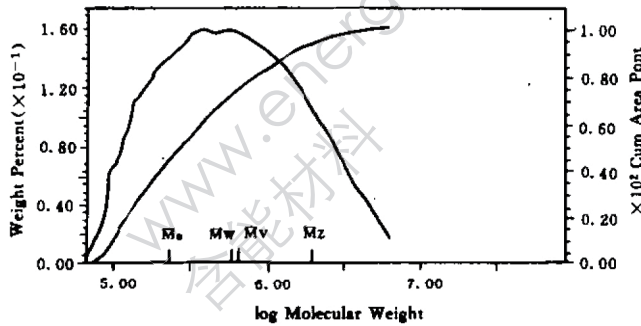


图 2 RF4-1 试样的分子量分布
Fig. 2 MW distribution plots of sample RF4-1

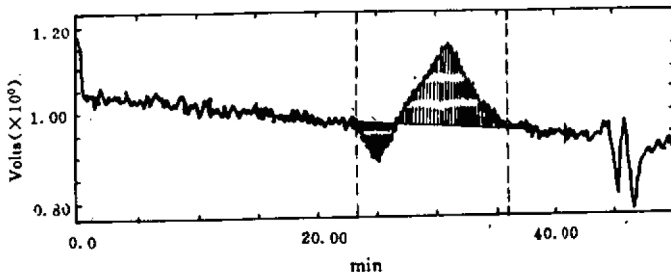


图 3 RF11-2 试样的实验谱图
Fig. 3 Chromatogram of sample RF11-2

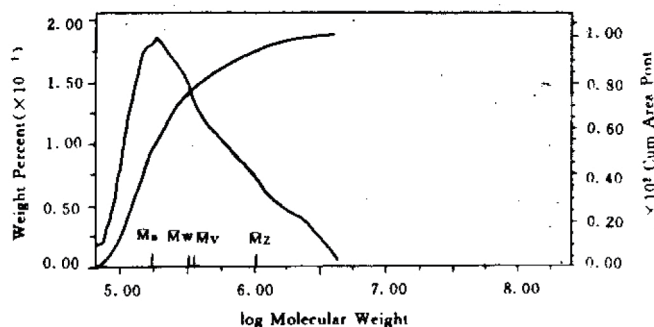


图4 RF11-2 试样的
分子量分布

Fig. 4 MW distribution
plots of sample RF11-2

按普适校正原理订定的参数,代入色谱计算所得的特性粘度与实测值相比,二者吻合较好,同时还适用于不同特点的试样。

参 考 文 献

- 1 罗顺火等. 兵工学报(火炸药分册), 1986 (1): 33~38
- 2 李伯耿等. 高分子学报, 1992 (1): 56~60

ACQUIRING MARK-HOUWINK CONSTANTS OF VDF-CTFE COPOLYMER IN ETHYL ACETATE

Luo Shunhuo Ji Guangfu

(Institute of Chemical Materials, CAEP)

ABSTRACT GPC and intrinsic viscosity measurements of vinylidene fluorided-chlorotrifluoroethylene copolymer (mole ratio 1 : 4) in ethyl acetate at 25°C were done. Based on the principle of GPC universal calibration, a method was developed for determining the Mark-Houwink constants of the system. The values of $K=1.36 \times 10^{-3}$ and $\alpha=0.835$ were obtained. When these results are used in the calculation for GPC, the intrinsic viscosity obtained therefrom is well agreeable to that from the viscosity method, and the max relative deviation between the values from two methods is less than 2%.

KEY WORDS Mark-Houwink, ethyl acetate, VDF-CTFE copolymer (1 : 4).