

液体含氟橡胶流变性能的研究

刘 煜 李吉明 齐士成*

(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要: 采用 DV-II + Pro 型旋转黏度计分别测试了液体氟碳、氟醚及氟硅橡胶的流变性能。结果表明,在 30 ~ 45 °C 的范围内,分子量对端羧基液体氟碳橡胶的黏度影响较大;3 种液体含氟橡胶在较宽的剪切范围内均为牛顿流体,黏度均随温度的升高而降低,在低温范围内,端羧基液体氟碳橡胶的黏度远远大于液体氟醚橡胶,当温度达到 60 °C 以上时,二者的黏度值相差不大,均在 20 Pa·s 附近,液体氟硅橡胶的黏度很低,稳定值在 5 Pa·s;黏流活化能从小到大依次为端羧基液体氟碳橡胶,液体氟醚橡胶,液体氟硅橡胶。

关键词: 液体含氟橡胶; 端羧基; 分子量; 流变性能

中图分类号: TQ333.93

引 言

含氟橡胶是指主链或侧链的碳原子上接有氟原子的一种合成高分子弹性体,最早由美国杜邦公司开发成功,但因其价格昂贵,直到上世纪 50 ~ 70 年代初期,该行业才得到迅猛发展。传统含氟橡胶基本是以固态形式出现的,通过模压或挤出成型制备成零件,主要用于发动机膜片、燃油胶管、加油口盖 O 型环等。传统含氟橡胶虽然具有优异的耐热性和耐化学性能,但受模具尺寸、形状等的限制,对一些复杂形状的孔洞、填缝等无法加工成需要的形状,且其加工流动性较差^[1-3]。因此,人们期望能够获得可室温固化、无溶剂的涂料、密封剂组合物,固化后又具有高分子量固体含氟橡胶的耐热性和耐化学性能。目前,低分子量的液体含氟橡胶可满足这些要求,它可以与填料、添加剂配合作为腻子使用,能固化成任何需要的形状,加工应用十分方便,且耐强酸、耐热氧化稳定性及耐油性能很好,特别适合飞机油箱的密封、建筑物外表面的涂装,已广泛应用于航空航天、汽车电子、石油化工等领域^[4-6]。

聚合物流变学是研究聚合物形变与流动的科学,它所研究的问题首先来自于聚合物成型加工的实际需要^[7]。聚合物的流变性能直接影响其加工

性能,并间接影响最终产品的物理机械性能,测量材料的流变数据,对控制加工性能和改善产品质量是很重要的,而流变性能又受聚合物链结构、相对分子量及温度、剪切速率等的影响^[8]。目前,国内关于液体含氟橡胶的报道主要集中于液体氟硅橡胶,对于液体氟碳及氟醚橡胶的报道很少,更未见有关液体含氟橡胶流变性能的系统研究。基于这一点,本工作采用 DV-II + Pro 型旋转黏度计测试了液体氟碳、氟醚及氟硅橡胶的流变性能,主要是黏度随剪切速率及温度的变化情况,根据拟合求得三者的黏流活化能并进行了比较,旨在为胶料的加工性能提供理论依据。

1 实验部分

1.1 原材料

液体氟碳橡胶,端羧基偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物,实验室合成^[9-10];液体氟醚橡胶(牌号为 A-1504)、液体氟硅橡胶(牌号为 FVMQ-25),俄罗斯列别捷夫合成橡胶研究院产品;丙酮,分析纯,北京化工厂产品。

1.2 样品黏度测定

(1) 特性黏数($[\eta]$)

采用北京永佳科贸有限公司生产的乌式黏度计进行测定,乌式黏度计规格为:毛细管内径 $\Phi 0.3 \sim 0.4$ mm,测定球容积 2 mL。

丙酮作溶剂,将试样配成质量浓度(ρ)为 3 mg/mL 的溶液,测试温度为 (30 ± 0.2) °C。测试时,先测定纯溶剂的流出时间(t_0),再测定溶液的流出时

收稿日期: 2010-07-05

第一作者: 女,1985 年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: qisc@mail.buct.edu.cn

间(t),流出时间需用停表准确测量,且每个数据要重复操作 3 次,每次的流出时间相差不应大于 0.2 s,取 3 组数据的平均值由式(1)计算 $[\eta]$ 。

$$[\eta] = [2(t - t_0)/t_0 - 2\ln(t/t_0)]^{1/2}/\rho \quad (1)$$

(2) 动力黏度(η)

SS 采用美国 Brookfield 公司生产的 DV-II + Pro 型旋转黏度计测试,参照国标 GB/T 10247—2008。

首先将待测液体橡胶加热到预定温度,之后保持恒温;根据液体橡胶的黏度大小选择相应的转子及转速,然后开动转子,待读数恒定,所得数据即为液体橡胶的动力黏度(简称黏度)。每种样品测定 3 次,然后取平均值。

2 结果与讨论

2.1 分子量对端羧基液体氟碳橡胶黏度的影响

特性黏数是反映聚合物特性的黏度,其与聚合物的相对分子质量存在着定量的关系,可作为分子量的量度,特性黏数越大表明聚合物的分子量越大。表 1 为特性黏数不同即分子量不同的几种端羧基液体氟碳橡胶的黏度-温度关系。从表 1 中可以看到,在相同的测试温度下,分子量大的端羧基液体氟碳橡胶其黏度也越大,这是因为聚合物相对分子质量增大,不同链段偶然位移相互抵消的机会增多,因而分子链重心移动减慢,要完成流动过程就需要更长的时间和更多的能量,所以聚合物的黏度随相对分子质量增加而增大;在 30 ~ 45 °C 的范围内,分子量对黏度的影响较大,温度达到 55 °C 后,分子量不同的端羧基液体氟碳橡胶的黏度相差不大,黏度值均在 50 Pa·s 左右,说明此时分子量对黏度几乎没有影响。

表 1 分子量不同端羧基液体氟碳橡胶在不同温度下的黏度

Table 1 Viscosity of different liquid fluoroelastomers at different temperatures

试样	$[\eta]/$ $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	$\eta/\text{Pa}\cdot\text{s}$					
		30 °C	35 °C	40 °C	45 °C	50 °C	55 °C
1#	0.0054	358	210	139	89	63	54
2#	0.0060	412	254	158	102	65	47
3#	0.0065	455	278	197	132	98	58

2.2 黏度与剪切速率的关系

为了研究剪切速率对液体含氟橡胶黏度的影响,实验中采用改变马达转速的方法,即变化纺锤体剪切速率,观察在不同剪切速率下液体含氟橡胶黏度的变化情况^[11]。由图 1(a)中可以看到,端羧基液体氟碳橡胶在 50、60 和 70 °C 下的黏度均不随转速的改变而改变,黏度-转速关系曲线为一条直线,黏度和转速的关系实质上反映了黏度和剪变率的关系,黏度不随剪变率变化而变化,说明端羧基液体氟碳橡胶在较宽的剪切范围内是牛顿流体;由图 1(b)中可以看到,俄罗斯 A-1504 型液体氟醚橡胶在 50、60 和 70 °C 下的黏度-转速关系曲线基本为一直线,说明其符合牛顿流体的流动特点,转速低于 30 r/min 时曲线上的微小波动源于低转速下的瞬态应力过冲,可能与样品存在应力历史有关;由图 1(c)中可以看到,FVMQ-25 在 50 和 60 °C 下的黏度-转速关系均符合直线关系,说明其与端羧基液体氟碳橡胶和液体氟醚橡胶一样,流动性能表现为牛顿流体的特性。

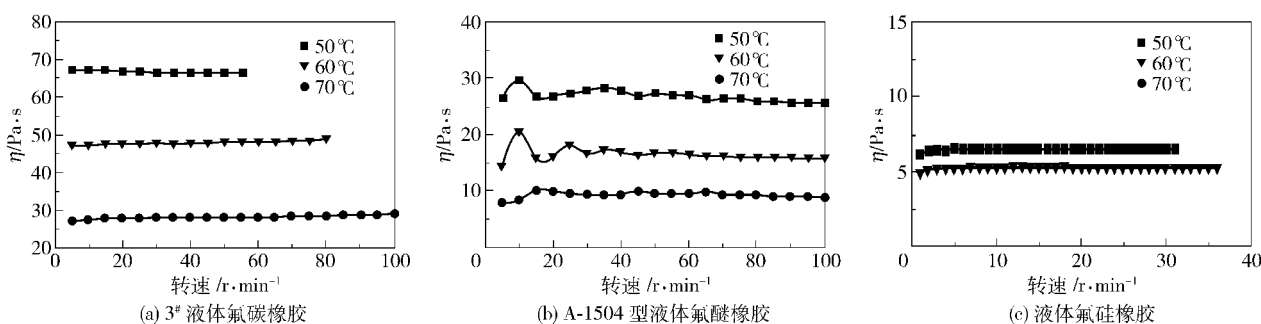


图 1 3 种液体含氟橡胶黏度-转速关系

Fig. 1 Viscosity-rotation speed relationships for liquid rubber at different temperatures

2.3 黏度与温度的关系

3 种液体含氟橡胶的黏度均随温度的升高而降低(见图 2,图 3 为图 2 中 FVMQ-25 液体氟硅橡胶

的黏度-温度曲线的详图),在低温时,黏度随温度变化的幅度很大;当温度高于 65 °C 后,黏度随温度变化的幅度很小,基本达到了一个黏度平台区。在

给定剪切速率下,液体黏度主要取决于自由体积和大分子之间的缠结,温度升高,液体分子的运动速度增大,分子间相对滑动比较容易,解缠结容易,同时由于大分子内自由体积增加,分子间引力也相对减弱^[12],使得液体流动性能更好,黏度较低。另外,通过对比发现,在低温范围内,端羧基液体氟碳橡胶的黏度要远远大于俄罗斯 A-1504 液体氟醚橡胶,当温度达到 60 °C 以上时,二者的黏度值相差不大,均在 20 Pa·s 附近;FVMQ-25 液体氟硅橡胶的黏度在常温时仅为 10 Pa·s 左右,远远小于另外两种液体含氟橡胶,说明其流动性能很好,这与氟硅橡胶主链为柔性的—Si—O—键有关,温度高于 65 °C 后,黏度维持在 5 Pa·s 左右。

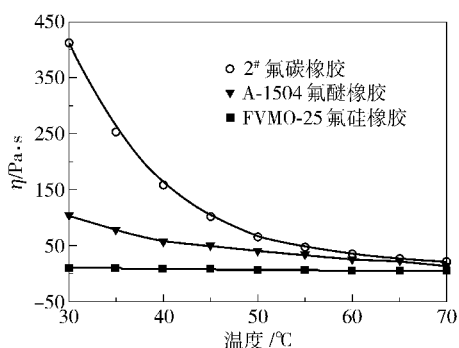


图 2 几种液体含氟橡胶的黏度-温度关系

Fig. 2 Viscosity-temperature relationship for liquid rubbers

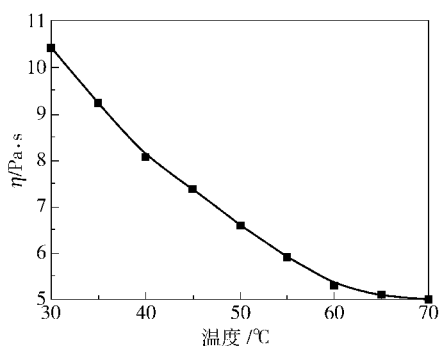


图 3 FVMQ-25 液体氟硅橡胶的黏度-温度关系

Fig. 3 Viscosity-temperature relationship for FVMQ-25 fluorosilicone rubber

2.4 黏流活化能

对 $\ln\eta - 1/T$ 数据做线性拟合,拟合曲线见图 4。从图 4 可以看出,这 3 种液体含氟橡胶的黏度-温度关系均比较好的满足 Arrhenius 方程。同时,求得端羧基液体氟碳橡胶、俄罗斯液体氟醚橡胶和氟硅橡胶的黏流活化能分别为 70.27、35.61 和 18.40 kJ/mol。黏流活化能是高聚物流体黏度-温度敏感

性的一种量度,即黏流活化能越大,表观黏度对温度的变化越敏感^[13]。可以看出,端羧基液体氟碳橡胶对温度的敏感性最高,这可能与其会形成羧基二聚体,进而产生氢键,使得分子运动困难有关^[14]。

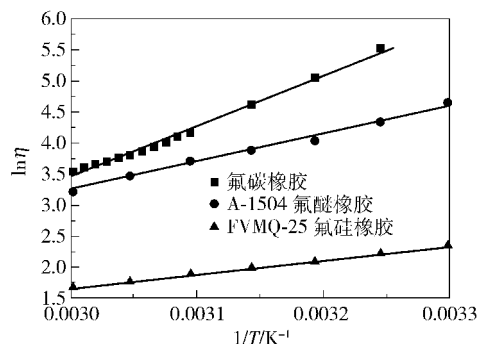


图 4 几种液体含氟橡胶的 $\ln\eta - 1/T$ 关系

Fig. 4 $\ln\eta - 1/T$ relationship for different liquid rubbers

3 结论

(1) 在 30 ~ 45 °C 的范围内,分子量对端羧基液体氟碳橡胶的黏度影响较大,温度达到 55 °C 后,分子量对其黏度影响较小。

(2) 3 种液体含氟橡胶在较宽的剪切范围内均为牛顿流体。

(3) 3 种液体含氟橡胶的黏度均随温度的升高而降低,在低温范围内,端羧基液体氟碳橡胶的黏度要远远大于液体氟醚橡胶,当温度达到 60 °C 以上时,二者的黏度值相差不大,均在 20 Pa·s 附近;液体氟硅橡胶的黏度很低,稳定值在 5 Pa·s。

(4) 3 种液体含氟橡胶的黏流活化能从大到小依次为端羧基液体氟碳橡胶,液体氟醚橡胶,液体氟硅橡胶。

参考文献:

- [1] 卿凤翎,邱小龙. 有机氟化学[M]. 北京: 科学出版社, 2007: 3-25.
Qing F L, Qiu X L. Organic Fluorine Chemistry[M]. Beijing: Science Press, 2007: 3-25.
- [2] 萧楠. 氟橡胶的应用与开发[J]. 中国石油和化工, 2005(3): 28-29.
Xiao N. Application and development of fluororubber [J]. China Petroleum and Chemical Industries, 2005 (3): 28-29. (in Chinese)
- [3] 钱伯章. 氟橡胶国内外发展现状及应用[J]. 化工新型材料, 2007, 35(10): 31-32.
Qian B Z. Current situation and application for the flu-

- ororubber at home and abroad[J]. *New Chemical Materials*, 2007, 35(10): 31–32. (in Chinese)
- [4] Scheirs J. *Modern fluoropolymers* [M]. Great Britain: John Wiley & Son Ltd, 1997: 422–424.
- [5] 陶慧芬. 室温硫化液体氟硅橡胶分子量及其分布的测定研究[J]. *有机氟工业*, 1994(4): 38–40.
- Tao H F. Determination of molecular weight and its distribution of RTV liquid fluorosilicone rubber[J]. *Organofluorine Industry*, 1994(4): 38–40. (in Chinese)
- [6] 吴松华, 涂洪斌. 密闭条件下使用的氟硅密封剂的制备[J]. *有机硅材料*, 2002, 16(4): 13–15.
- Wu S H, Tu H B. Preparation of fluorosilicone sealant used under airtight condition [J]. *Silicone Material*, 2002, 16(4): 13–15. (in Chinese)
- [7] 刘彩文, 吴士军. 高聚物流变性能及其测量的研究进展[J]. *内蒙古石油化工*, 2005(2): 5–8.
- Liu C W, Wu S J. Progress on rheological properties parameters of high polymer and determining [J]. *Inner Mongolian Petrochemical Industry*, 2005(2): 5–8. (in Chinese)
- [8] 刘斌, 谢毅. 材料流变性能对注塑制品熔接痕的影响[J]. *工程塑料应用*, 2008, 36(6): 30–34.
- Liu B, Xie Y. Influence of polymer rheology on weld line of injection-molded products [J]. *Engineering Plastics Application*, 2008, 36(6): 30–34. (in Chinese)
- [9] 齐士成, 刘煜, 李吉明. 端羧基液体氟橡胶的合成 [C]//2009 年全国高分子学术论报告文摘要集(上册). 天津: 中国化学会高分子学科委员会, 2009: 66–67.
- Qi S C, Liu Y, Li J M. Synthesis of liquid fluoroelastomer with carboxyl end group[C]//2009 National Polymer Papers Abstract Book Report (Volume I). Tianjin: Polymer-Disciplinary Committee of Chinese Chemical Society, 2009: 66–67. (in Chinese)
- [10] 齐士成, 刘煜, 李吉明. 端羧基液体氟聚合物的制备方法: 中国, 101717464A[P]. 2010–06–02.
- Qi S C, Liu Y, Li J M. Preparation of liquid fluoroelastomer with carboxyl end group: CN, 101717464A [P]. 2010–06–02.
- [11] Mogawer W S, Stuart K D. Effects of mineral fillers on properties of stone matrix asphalt mixtures[J]. *Transportation Research Record*, 1996, 1530: 86–94.
- [12] 史宝萍, 王迎春, 逯宝娣, 等. 几种有机液体粘度与温度关系的研究[J]. *太原科技大学学报*, 2007, 28(6): 500–503.
- Shi B P, Wang Y C, Lu B D, et al. Study on new relationship between viscosity of liquid and temperature[J]. *Journal of Taiyuan University of Science and Technology*, 2007, 28(6): 500–503. (in Chinese)
- [13] 刘辉, 王应德, 冯春祥, 等. 聚碳硅烷流变性能的研究[J]. *合成纤维工业*, 2001, 24(5): 23–25.
- Liu H, Wang Y D, Feng C X, et al. Study on rheological property of polycarbosilane[J]. *China Synthetic Fiber Industry*, 2001, 24(5): 23–25. (in Chinese)
- [14] 华静, 于鹏, 翟俊学, 等. 钼系 1, 2-聚丁二烯与顺丁橡胶、丁苯橡胶流变性能的比较[J]. *合成橡胶工业*, 2010, 33(3): 199–202.
- Hua J, Yu P, Zhai J X, et al. Comparison of rheological properties among 1, 2-polybutadiene rubber and styrene-butadiene rubber[J]. *China Synthetic Rubber Industry*, 2010, 33(3): 199–202. (in Chinese)

Rheological properties of liquid fluororubbers

LIU Yu LI JiMing QI ShiCheng

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The rheological properties of a liquid fluoroelastomer with carboxyl end groups, a liquid fluoroether rubber and a liquid fluorosilicone rubber have been characterized using a rotational viscometer. The results showed that the molecular weight had a significant impact on the viscosity of the liquid fluoroelastomer in the temperature range 30–45 °C. The three liquid fluororubbers were Newtonian fluids over a wide range of shear rate and their viscosities decreased with increasing temperature. The viscosity of the liquid fluoroelastomer was much larger than that of the liquid fluoroether rubber at low temperatures, whereas their viscosities were identical above 60 °C. The flow activation energy of the liquid fluoroelastomer was the highest of the three liquid fluororubbers studied.

Key words: liquid fluororubbers; carboxyl end group; molecular weight; rheological property