

几种典型含氟树脂流变行为研究概述

王 婧, 李宇龙*, 刘体建, 杨森坤

(山东东岳高分子材料有限公司, 淄博 256400)

摘要: 主要对乙烯-四氟乙烯共聚物 (ETFE)、聚全氟乙丙烯 (FEP)、聚偏氟乙烯 (PVDF)、全氟磺酸树脂 (PFSA) 和全氟羧酸树脂 (PFCR) 这几种典型含氟树脂的加工流变行为和线性粘弹性进行了综述。FEP 高速挤出时稳定流动区非常窄, 并且进行模型拟合时发现其剪切流动行为符合 Carreau 模型。ETFE 为热流变简单高分子, 其剪切粘度、拉伸粘度、挤出胀大和动态模量等流变函数均可进行时温叠加。在低剪切速率下, PVDF 熔体表现出牛顿流体行为; 在高剪切速率下, PVDF 熔体呈现出剪切稀化现象。PFSA 和 PFCR 熔体的表观黏度随剪切速率、温度的升高而降低, 流动曲线显示该熔体属于假塑性流体。

关键词: 乙烯-四氟乙烯共聚物; 聚全氟乙丙烯; 聚偏氟乙烯; 全氟磺酸树脂; 全氟羧酸树脂; 流变

引言

含氟高分子是指高聚物分子中主链或者侧链上的 C—H 键被 C—F 键全部或部分取代的高分子聚合物。含氟聚合物是高分子材料家族中的特殊成员, 由于氟原子较低的极化率、强的电负性、较小的范德华半径 ($1.32\text{\AA}$)、很强的 C—F 键能 (485kJ/mol)^[1], 因而有着较高氟含量的含氟塑胶体具有一些特殊的性能, 特别是对于许多溶剂、碳氢化合物、各种酸碱的不活泼性, 表现出很高的耐热性、耐化学腐蚀性、耐久性、耐候性、低电容、低可燃性、低折射率、低的表面能 (既不亲油也不亲水) 和吸湿性能。含氟高分子性能优异, 用途广泛, 相对通用高分子而言, 含氟高分子在国民经济部门中的产量和用量都不是很大, 但作用却相当重大, 尤其是在国防和军工科技领域, 起到举足轻重的作用。这促使人们对含氟高分子进行更加深入和全面的研究, 从而理解并掌握其微观结构、加工成型和最终产品性能三者之间的有机联系, 为控制优化含氟高分子的生产、加工和应用提供理论指导和科学依据^[1~5]。研究含氟树脂分子结构和指导其加工的方法有很多, 如 NMR、XPS、高温溶液光散射、DSC 和流变等, 而其中最基础、最有效的方法是流变, 流变又分为旋转流变、毛细管流变和转矩流变, 可以通过测定含氟聚合物在不同条件下的流变性能指导含氟聚合物的加工过程。本文着重介绍了几种常见含氟树脂的流变行为。

1 热塑性含氟树脂

热塑性氟塑料是指用一般热塑性塑料的加工设备即可加工的氟塑料, 可采用普通热塑性树脂的成型方法如熔融、挤出、吹塑、压延等。其优点是既可保持与 PTFE 相似的优良特性, 又可以熔融加工成各种形状的制品。

1.1 乙烯-四氟乙烯共聚物 (ETFE)

乙烯-四氟乙烯交替共聚物 (ETFE) 被广泛地应用在核能利用、航空航天、太阳能开发利用和现代建

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.03.009

收稿: 2014-07-21; 修回: 2014-10-14;

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划资助项目 (2011BAE08B00) 和科技部国际科技合作项目 (2011DFA52110) 资助;

作者简介: 王婧 (1979—), 女, 山西大同人, 高级工程师, 博士, 主要从事含氟材料加工及结构与性能关系方面的研究;

* 通讯联系人, E-mail: liyulong216@126.com.

筑领域^[1,6],因为它们具有耐热和化学腐蚀性、阻燃性、抗风化以及电绝缘性。因此,对于 ETFE 的微观结构和结构参数、热熔和结晶行为的研究一直方兴未艾^[7~13]。但是关于它的毛细管流动和高剪切流变行为很少见报道,尽管流变是材料最基本的并且是非常重要的参数。上个世纪 90 年代 Wang 等^[14]研究了 ETFE 的己二酸异丁酯稀溶液的粘度,并给出了重均分子量(M_w)和溶液特性粘度(η)的关系曲线。Kung 等^[15]用离心球粘度计测定了在低剪切速率时不同温度下 ETFE 熔体的粘度,发现 ETFE 溶体粘度符合幂次定律并建立了粘度、分子量和温度的方程从而可以通过熔体粘度确定 ETFE 的 M_w 。此外,Kostov 等^[16]采用同轴圆筒测粘仪测试了纯 ETFE 熔体和 ETFE/TiO₂ 体系的低速剪切粘度其结果和 Kung 等研究结论大致相同。Tuminello 等^[17]建立了测量 ETFE 平均分子量及其分布的动态粘弹方法,该方法的合理性由标准聚苯乙烯验证。近些年来,占晓强等^[18]用动态流变法测定了 ETFE 的平均分子量及其分布,采用 Carreau-Yasuda 方程(式 2-1)拟合复数黏度与频率(X)的关系,得到零剪切黏度并计算分子量(式 2-2)。

$$|\eta^*(\omega)| = \eta_0 / (1 + (\lambda\omega)^{\alpha})^{n-1/\alpha}$$

(2-1)

$$\eta_0 = K_1 M_w^{\alpha}$$

(2-2)

式中: $|\eta^*(\omega)|$ 为复数黏度的绝对值; η_0 为熔体零切粘度; λ 为时间常数; α 为描述从黏度从牛顿区到非牛顿区转变的无量纲参数; n 为非牛顿系数。

上海交通大学陈晓勇等^[19]研究了 ETFE 的加工流变行为,对熔体的流动不稳定性、表观粘度。剪切应力、拉伸粘度以及挤出胀大和熔体弹性做了深入探讨,结果发现,随剪切速率增加,ETFE 经历稳定、规则熔体破裂和无规熔体破裂三个流动阶段(无鲨鱼皮阶段和第二光滑流动阶段);不同温度下的剪切粘度能够运用时温叠加规则进行很好的叠加,说明 ETFE 是热流变简单流体;拉伸粘度和挤出胀大也可用粘度主曲线的位移因子进行叠加,意味不同类型分子运动其松弛机理在不同温度下类似;ETFE 剪切粘度的频率依赖性符合 Carreau 模型(见图 1);剪切粘度和拉伸粘度分别存在显著的剪切变稀和“拉伸稀化”现象。

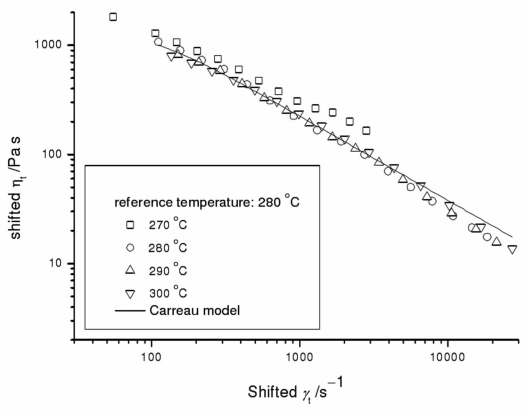


图 1 ETFE 在不同温度时的粘度主曲线^[19]

Figure 1 The master curve of ETFE melts flowed through capillary die under different temperature^[19]

1.2 聚全氟乙丙烯(FEP)

聚全氟乙丙烯(FEP)是四氟乙烯(TFE)和六氟丙烯(HFP)的无规共聚物,其分子结构相当于 PTFE 分子链上的一部分含氟原子被三氟甲基取代后形成的结构。由于 HFP 单体的引入,相当于破坏了 PTFE 分子链的对称性,降低了其结晶度、熔点及黏度,使得 FEP 成为综合性能优异的氟塑料,能用熔融挤塑、模压、喷涂等一般热塑性塑料加工方法进行加工^[1]。DuPont 于 1950 年完成了 FEP 的商品化,其著名牌号为 Teflon^[20]。近些年来除了 DuPont 外,日本的 DaKin 和中国的东岳集团也能够生产和供应 FEP。FEP 是难溶高分子^[21],因此很多常规方法都不能测定其分子量(MW)和分子量分布(MWD),实

际中通常采用辐射交联、流变学和核磁共振等技术进行测定^[1]。贾广志等^[22]和史观一等^[23]先后对 FEP 的毛细管挤出流动行为做了研究,并对粘度曲线和流动行为作了分析;梁基照等^[24,25]研究了 FEP 及 FEP/PP 复合体系的流动曲线与表观粘度,发现 FEP 表观粘度随着剪切速率、温度、载荷和口模半径的增加而降低,表现出假塑性流体行为;沈烈等^[26]采用动态流变测定了 FEP 的分子量及其分布,并对 FEP 试样模量与频率的关系曲线进行了阐释。国外对 FEP 的研究也起步较晚,较早报道是 Wu 等^[27]测定了 FEP 的动态流变行为并分析测定了其 MW 和 MWD;Tuminello^[28]进一步对测试 FEP 的动态流变分析方法做了完善。Rosenbaum^[29,30]对 FEP 的流变行为做了比较全面的研究工作,他对 FEP 树脂的加工流变行为做了大量的研究,并将其用于指导 FEP 的涂覆成型,同时研究发现 FEP 熔体高速剪切挤出流动具有五个流动区-稳定流动区、鲨鱼皮区、粘滑区、第二光滑区和全破裂区;其加工性能很差,稳定流动区远窄于 PE、PP 等通用高分子,在 $>80\text{s}^{-1}$ 时开始发生显著的熔体破裂(即使是 HFP 含量达 55%(wt)的 FEP 树脂),如此狭窄的稳定区极大地限制了 FEP 的加工。

近几年来陈晓勇等^[19, 31]用毛细管流变和动态流变的手段研究了 FEP 熔体的流变行为,进一步证实 FEP 树脂在高速挤出时展现五个流动区(见图 2),测定了 FEP 树脂在不同温度及变形速率下的剪切和拉伸粘度,发现存在剪切稀化和“拉伸稀化”现象(见图 3),综上得出 FEP 加工性能差的原因是由于 FEP 具有比 PE 等通用高分子强的链刚性,从而使其分子链运动极为困难,进而弹性能松弛、耗散缓慢而累积相对容易,以致在极低剪切速率下即达到熔体破裂临界应力而发生流动不稳定。

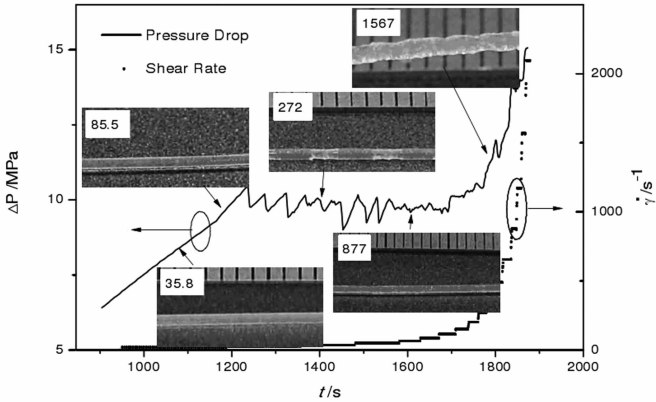


图 2 FEP 熔体高速挤出时多流动区现象^[19]
Figure 2 Representative photos of surface texture of FEP extrudates^[19]

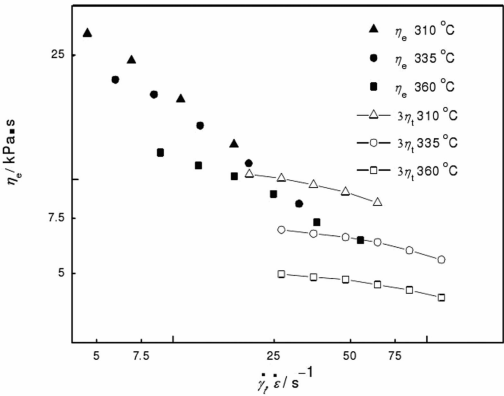


图 3 FEP 的拉伸粘度与剪切粘度对比(ϵ -拉伸变形速率)^[19]
Figure 3 Comparison of extensional and shear viscosities for FEP at different temperatures^[19]

1.3 聚偏氟乙烯(PVDF)

聚偏氟乙烯(PVDF)是偏氟乙烯(VDF)的均聚物或 VDF 与少量其它用来改性的含氟单体的共聚物,是 20 世纪 70 年代发展起来的具有优良综合性能的功能材料^[1]。PVDF 树脂的机械强度是氟树脂中最优越的,且在一定温度和压力下仍能保持良好的强度。PVDF 树脂除了具有良好的耐化学腐蚀性、耐高温性、耐氧化性、耐气候性、耐紫外线、耐辐射性能,还有压电性、热电性等特殊性能,其应用范围不断扩大,现已成为氟树脂中仅次于聚四氟乙烯(PTFE)的第 2 大品种^[32]。因此对于 PVDF 的加工流变学的研究就显得尤为重要,武利顺^[33]采用二甲基亚砷为溶剂配制不同质量分数的聚偏氟乙烯溶液,并研究了不同质量分数溶液的流变曲线、零切黏度与质量分数的关系。乔宁宁^[34]研究了 PVDF/聚砜(PS)/聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)三元聚合物的流变性能,找出了最佳共混比例。谢浩军^[35]采用转矩流变仪对 PVDF 复合材料与 PVDF 进行流变性能研究,发现 PVDF 复合材料与 PVDF 一样,属于非牛顿流体,具有典型的剪切变稀行为。郑强等^[36]采用高压毛细管流变仪和先进流变扩展系统相结合的方法研究了 PVDF 熔体在较宽剪切速率范围($1 \times 10^{-2} \text{ S}^{-1} \sim 5 \times 10^3 \text{ S}^{-1}$)的流变行为,结果发现,在极低的剪切速率范围内,PVDF 熔体黏度几乎不随剪切速率的变化而变化,表现出牛顿流体特性;而在较高的剪切速率范围内,PVDF 熔体表现黏度随剪切速率的增加而明显降低,表现出强烈的剪切变稀行为,为假塑性非牛顿流体。Wu 等^[37]研究了碳纳米管填充的 PVDF 熔体的稳态和动态流变行为。Koizumi 等^[38]用毛细管流变仪研究了 PVDF 剪切和拉伸粘度对其分子量的依赖性,发现拉伸粘度和剪切粘度都随分子量的增大而增大。

2 全氟离子交换树脂

全氟离子交换树脂通常分为两种:全氟磺酸离子交换树脂和全氟羧酸离子交换树脂。全氟离子交换树脂生产工艺复杂,属于高科技含量产品,主要应用在制备全氟离子膜领域,在氯碱、能源、水处理等领域发挥着至关重要的作用。

2.1 全氟磺酸树脂(PFSA)

全氟磺酸离子交换树脂分子主链为碳原子和氟原子组成的线性结构,支链是带有磺酸或磺酰氟基团的全氟醚结构。主链提供了树脂分子的热稳定性、化学稳定性和制品的力学性能,侧链端基的功能基团提供了树脂分子和制品的离子交换能力^[1]。由于生产和供应全氟磺酸树脂的厂家很少,所以国内外对于全氟磺酸树脂的研究报道很少,而对其流变行为的研究就更鲜有报道了。全氟磺酰氟树脂(PFSF 全氟磺酸离子交换树脂前驱聚合物)是含氟高分子中著名的、对国民经济意义重大的功能高分子,其酸型衍生物是燃料电池和氯碱工业的核心部件——全氟磺酸离子交换膜的原材料^[39~41]。Haworth^[42]系统报道了 PFSF 在高速剪切条件下粘度的剪切速率与温度依赖性、收敛流型拉伸粘度,并指出 Carreau 模型能够很好地拟合和预测 PFSF 的高速剪切流动。陈晓勇^[19]详细研究了具不同分子参数 PFSF 树脂的高速挤出流变行为和动态流变非线性行为发现:PFSF 在高速挤出过程中,经历稳定流动、表面熔体破裂、规则熔体破裂和严重熔体破裂四个流动区,无第二光滑区存在;PFSF 是热流变简单流体,剪切粘度曲线、拉伸粘度曲线都能很好叠加,幂律模型能够很好地拟合和预测其高速挤出流动;PFSF 非线性强度的分子量和分子量分布依赖性报道的非氟高分子不同,分子量越小、分子量分布越窄,相应的非线性强度越大^[19]。王凤霞^[43]用毛细管流变仪研究了全氟磺酸树脂(氟型:PFSR;氢型:PFSA)熔体的流动曲线,发现该树脂熔体流动呈假塑性,属切力变稀流体,并且熔体的表观粘度与切变速率的关系曲线,也可看出熔体具有切力变稀的流动特性。

王婧^[44]采用毛细管流变仪测试了 PFSR 的表观黏度、非牛顿指数、黏流活化能等流变参数,讨论了熔体的表观黏度及非牛顿指数的影响和黏流活化能随剪切速率的变化规律,结果表明,PFSR 熔体的表观黏度随剪切速率、温度、离子交换容量的升高而降低;在试验温度范围内,熔体属于假塑性流体。图 4

是一种 PFSA 在不同温度下的流动曲线,由图上可以看出属于典型的假塑性流体;图 5 是一种 PFSA 在不同温度下的粘度曲线,可以看到随着温度升高粘度下降,随着剪切速率变大,出现剪切变稀现象。

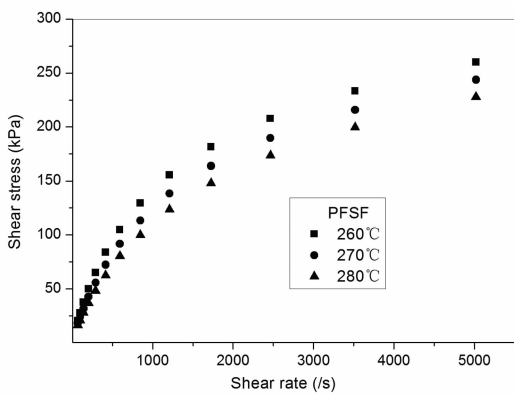


图 4 全氟磺酸树脂在不同温度下的流动曲线
Figure 4 The flow curve of PFSA melts under different temperature

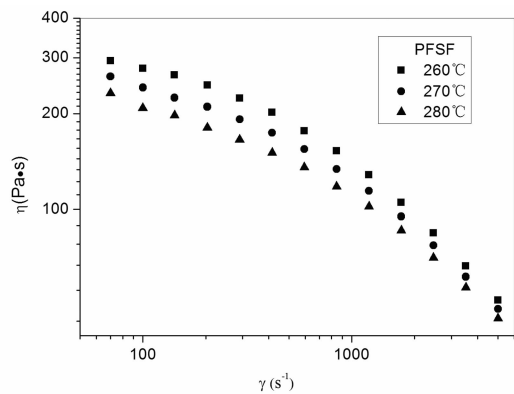


图 5 全氟磺酸树脂在不同温度下的粘度曲线
Figure 5 The master curve of PFSA melts flowed under different temperature

2.2 全氟羧酸树脂(PFCR)

1975 年,由日本旭硝子(Asahi Glass)公司开发出新的商品名为 Flemion®的全氟羧酸离子交换树脂和膜,可以有效阻挡 OH⁻的反渗透,使碱电流效率在 96%以上^[1]。1978 年该种膜进入商品化生产阶段,并大规模用于氯碱工业,1981 年与杜邦公司交换专利开发了全氟磺酸/全氟羧酸复合膜,该种膜用于氯碱工业中能同时得到较低的膜电阻和较高的电流效率,促进了全球离子膜氯碱工业发展,同时也促进了全氟离子交换树脂的发展。由于全氟羧酸树脂的应用范围非常窄,因此对于该树脂的结构、性能以及加工流变性能的研究报道非常少。全氟羧酸树脂是一种无交联的线性结构,可以熔融。共聚物中烯醚的组成含量越高其聚合物的熔程越宽,在适合实际应用的组合范围内(EW=700~1400)已无明显熔点,表现为无定形态,其玻璃化转变温度在 10℃附近。共聚物加工时的表观粘度随剪切速率和温度的升高而降低。王婧^[45]应用扭矩流变、毛细管流变及狭缝挤出流变,研究了不同交换容量的全氟羧酸树脂的加工流变性能,结果发现,全氟羧酸树脂具有良好的动态热稳定性;相比而言,高交换容量的羧酸树脂熔融温度低、熔体粘度小、流动性好、温度敏感性强、挤出稳定性好,加工可操作范围宽。图 6 是一种 PFCR 在不同温度下的粘度曲线,从图中可以看出该熔体呈现剪切稀化现象,并且熔体粘度小,温度敏感性强。

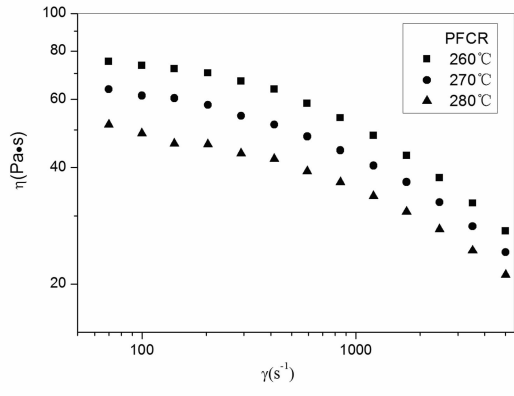


图 6 全氟羧酸树脂在不同温度下的粘度曲线

Figure 6 The master curve of PFCR melts flowed under different temperature

3 总结

- (1)从含氟树脂的流变数据可以看出来 F 原子的引入使它们的加工性能变差,加工区域变窄,但是其各方面性能如耐酸、耐热耐化学腐蚀性增强;
- (2)用动态流变的数据结合 Carreau-Yasuda 方程计算 FEP 和 ETFE 分子量及其分布的方法,为难溶含氟聚合物分子量的测定提供了一个新思路;
- (3)含氟树脂的流变数据能够很好的反映出树脂的稳定流动区、最佳流动温度范围等参数,这些参数在树脂挤出加工的小试、中试甚至量化生产时可以作为挤出机参数设定的最优选择,因此含氟树脂的流变数据可以为其加工提供有力的理论指导;
- (4)目前对于 PFSA 和 PFCR 流变行为的研究少之又少,尤其是 PFCR 方面基本上是空白,因此值得我们进行系统深入的研究。

参考文献:

[1] 张永明,李虹,张恒. 含氟功能材料. 北京:化学工业出版社,2008.

[2] Drobny J G. Technology of fluoropolymers. CRC Press, 2000.

[3] Nakajima T, Groult H. Fluorinated materials for energy conversion. London; Elsevier, 2005.

[4] Giannetti E. Polym Int, 2001, 50(1):10~26.

[5] 王凤霞,苑会林,曹慧林. 膜科学与技术,2007, 27(5): 74~77.

[6] Chen XY, Yuan W Z, Ai F, Li H, Li L, Wang J, Zhang Y. Polym Bull, 2012, 69:375~388.

[7] Wu C, Buck W, Chu B. Macromolecules, 2002, 20(1):98~103.

[8] Chu B, Wu C. Macromolecules, 2002, 19(4):1285~1286.

[9] Feng J, Chan CM, Weng LT. Polymer, 2000, 41(7):2695~2699.

[10] Phongtamrug S, Tashiro K, Funaki A, Arai K, Aida S. Polymer, 2008, 49(2):561~569.

[11] Phongtamrug S, Tashiro K, Funaki A, Arai K. Polymer, 2008, 49(23):5072~5083.

[12] Radice S, Del Fanti N, Zerbi G. Polymer, 1997, 38(11):2753~2758.

[13] Tuminello W, Buck W, Kerbow D. Macromolecules, 1993, 26(3):499~503.

[14] Wang Z, Tontisakis A, Tuminello W, et al. Macromolecules, 1990, 23(5): 1444~1446.

[15] Kung L, Chu B. Viscosity of Ethylene. Polymer, 1995, 36(11): 2265~2269.

[16] Nikolov A T, Dobрева A N, Georgiev D P, et al. Bulg Chem Commun, 1994, 27(1):118~124.

[17] Tuminello W, Buck W, Kerbow D. Macromolecules, 1993, 26(3):499~503.

[18] 占晓强,包永忠,黄志明等. 高分子材料科学与工程,2011, 27(2): 122~125.

[19] 陈晓勇. 四氟乙烯基热塑性含氟高分子流变行为与加工性能研究. 上海交通大学博士学位论文,2012.

- [20] Rosenbaum E. Rheology and processability of teflon FEP resins for wire coating. Vancouver: the University of British Columbia, 1998.
- [21] Tuminello W. Int J Polym Anal Charact, 1996, 2(2): 141~149.
- [22] 贾广志, 宫秀芬, 闫礼军. 塑料工业, 1982, 10(3): 36~39.
- [23] 史观一, 乐俊士, 潘道成等. 高分子学报, 1983, 1(6): 452~457.
- [24] 彭万, 梁基照. 塑料科技, 2007, 35(11): 48~52.
- [25] 梁基照, 彭万. 现代塑料加工应用, 2008, 20(1): 30~33.
- [26] 李新军. 动态流变法测四氟乙烯-六氟丙烯共聚物分子量及分子量分布. 浙江大学硕士学位论文, 2010.
- [27] Wu S. Macromolecules. 1985, 18(10): 2023~2030.
- [28] Tuminello W H. Polym Eng Sci, 1989, 29(10): 645~653.
- [29] Rosenbaum E E, Hatzikiriakos S, Stewart C. Int Polym Proc, 1995, 10(3): 204~212.
- [30] Rosenbaum E, Hatzikiriakos S, Stewart C. ANTEC'95, 1995, 1: 1111~1115.
- [31] Chen X Y, Yuan W Z, Li H, Zhang Y M. J Appl Polym Sci, 2012, 125(5): 3361~3367.
- [32] 朱友良, 余燕. 上海塑料, 2005, 12(14): 35~37.
- [33] 武利顺, 黄英雄, 王庆瑞. 膜科学与技术, 2010, 30(4): 34~37.
- [34] 乔宁宁. 聚偏氟乙烯膜制备及其共混改性的实验研究. 北京化工大学硕士学位论文, 2009.
- [35] 谢浩军, 李文刚. 合成技术及应用, 2007, 22(4): 25~27.
- [36] 张结来, 沈烈, 李文春, 郑强. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(2): 123~125.
- [37] Wu D F, Wang J H, Zhang M, Zhou W D. Ind Eng Chem Res, 2012, 51: 6705~6713.
- [38] Koizumi T, Usui S. J Appl Polym Sci, 1999, 71: 2381~2384.
- [39] Nagarale R, Gohil G, Shahi V K. Adv Colloid Interface Sci, 2006, 119(2-3): 97~130.
- [40] Heitner-Wirguin C. J Membr Sci, 1996, 120(1): 1~33.
- [41] Smitha B, Sridhar S, Khan A. J Membr Sci, 2005, 259(1-2): 10~26.
- [42] Haworth B, Gilbert M, Myers D. J Mater Sci, 2005, 40(4): 955~964.
- [43] 王凤霞. 全氟磺酸离子交换膜的制备. 北京化工大学硕士学位论文, 2007.
- [44] 王婧, 裴素鹏, 张恒, 张永明. 现代塑料加工应用, 2011, 23(2): 44~47.
- [45] 王婧, 张恒, 张永明. 2010 中国氟化工技术研讨会论文集.

Review on Rheological Properties of Several Typical Fluoride Resin

WANG Jing, LI Yu-long*, LIU Ti-jian, YANG Miao-kun

(Shandong Dongyue Polymer Material Co. Ltd., Zibo 256400, China)

Abstract: In this paper we discuss the research on the rheological behavior of several typical fluoropolymers, such as Polyvinylidene fluoride (PVDF), fluorinated ethylene propylene copolymer (FEP), ethylene tetrafluoroethylene alternative copolymer (ETFE) and perfluorosulfonyl fluoride resin (PFSF). FEPs possess quite narrow stable flow region and very poor processability, results were fitted by using Carreau equation. ETFE is thermo rheology simplicity polymer, and ETFE holds wider stable region and superber processability. At very low shear rates, PVDF melt was Newtonian fluid, however it was non-Newtonian fluid at higher shear rates, and its melting viscosity decreased with the increase of shear rates. The apparent viscosity of PFSR and PFCR melt is decreased with increase of shear rate and temperature, and non-Newtonian index is less than 1 in the range of test temperature. The viscosity curves indicates that the PFSR and PFCR melt exhibits a pseudo plastic nature.

Key words: ETFE; FEP; PVDF; PFSA; PFCR; Rheological