

氟橡胶 F₂₃₁₄ 物理老化的研究

韦兴文, 李 伟, 王 翕, 涂小珍, 周筱雨

(中国工程物理研究院 化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要:采用差示扫描量热(DSC)和动态力学分析等方法研究物理老化对氟橡胶 F₂₃₁₄ 性能的影响。结果表明:在 45 ℃ 下进行物理老化, 随着物理老化时间的延长, 氟橡胶 F₂₃₁₄ 的储能模量增大, 损耗因子减小; DSC 吸收峰的热焓没有明显变化, 但峰值向高温方向移动; 松弛模量增大, 且增幅逐渐增大。

关键词:氟橡胶; 物理老化; 动态力学性能

中图分类号: TQ333.93 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2013)10-0614-03

当非晶态聚合物在玻璃化温度(T_g)以上冷却时, 其分子链段冻结体系处于非平衡态; 当非晶态聚合物在 T_g 以下放置时, 体系向趋于平衡态转化, 该结构弛豫过程通常称为物理老化^[1]。近 10 年来, 高分子物理老化研究非常活跃, 非晶态聚合物的物理老化概念已被扩展到多晶态聚合物中^[2]。氟橡胶 F₂₃₁₄ 是偏氟乙烯(VDF₂)和三氟氯乙烯(CTFE)按共聚比 1:4 制备的共聚物。氟橡胶 F₂₃₁₄ 由于具有较好的粘合性能和耐热性能, 因此作为高耐候性涂料和粘结剂广泛用于国防、航空等领域^[3-5]。与其他结晶高聚物一样, 氟橡胶 F₂₃₁₄ 存在等温结晶过程, 在 40~80 ℃ 范围内, 含氟基团具有向表面高温区迁移的趋向, 其结晶过程与温度、湿度等环境因素有关^[6-9]。目前对氟橡胶 F₂₃₁₄ 的物理老化、结构与性能的研究鲜有报道。

本工作采用动态热力学分析(DMA)仪和差示扫描量热(DSC)仪研究氟橡胶 F₂₃₁₄ 的物理老化对其结构和动态力学性能的影响, 以期对氟橡胶 F₂₃₁₄ 的工程应用提供基础理论依据。

1 实验

1.1 主要原材料

氟橡胶 F₂₃₁₄ (块状和粉末态), 中昊晨光化工

研究院产品。

1.2 主要设备和仪器

LG-223C 型高温老化试验箱, 上海爱斯佩克环境设备有限公司产品; Universal V2.4F 型调幅式 DSC 仪和 Q-800 型 DMA 仪, 美国 TA 公司产品。

1.3 物理老化

将氟橡胶 F₂₃₁₄ 放入高温老化试验箱中, 升温至 100 ℃ 后保温 2 h (消除热历史), 然后以约 10 ℃·min⁻¹ 的速率降温至 45 ℃ 进行物理老化, 老化时间分别为 24, 48, 96 和 192 h, 再缓慢冷至室温, 静置 24 h 后进行性能测试。

1.4 测试分析

1.4.1 动态力学性能

物理老化前后的氟橡胶 F₂₃₁₄ 采用 DMA 仪测试动态力学性能曲线, 试样尺寸为 30 mm×5 mm×2 mm, 试验条件为: 双悬臂梁模式, 温度 20~90 ℃, 升温速率 3 ℃·min⁻¹, 频率 1 Hz, 应变 0.1%。

1.4.2 DSC 分析

采用 DSC 仪在氮气气氛中测试物理老化前后氟橡胶 F₂₃₁₄ (粉末状) 的热焓吸收峰, 升温速率为 10 ℃·min⁻¹。

1.4.3 松弛性能

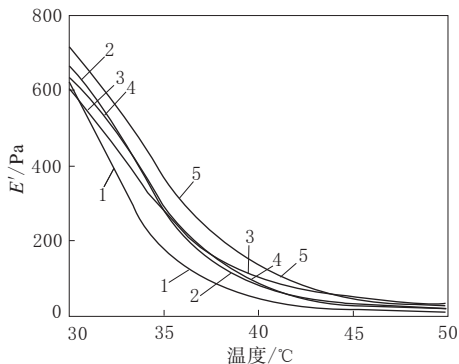
采用 DMA 仪测试氟橡胶 F₂₃₁₄ 薄膜的松弛过程, 试样尺寸为 20 mm×5 mm, 拉伸模式, 温度为 (45±0.5) ℃, 应变为 15%。

作者简介: 韦兴文(1977—), 男, 广西贵港人, 中国工程物理研究院助理研究员, 硕士, 主要从事高分子材料老化的应用研究工作。

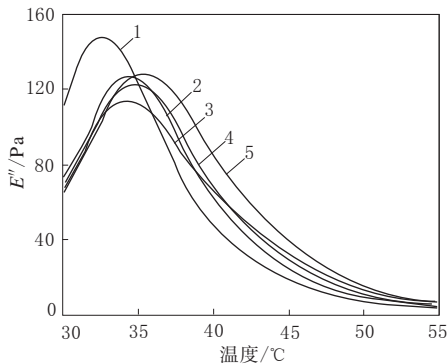
2 结果与讨论

2.1 动态力学性能

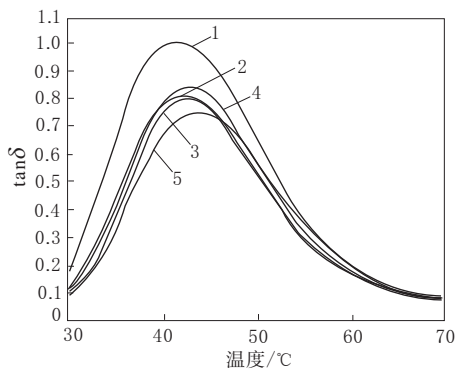
物理老化对氟橡胶 F₂₃₁₄ 动态力学性能的影响如图 1 所示。



(a) 储能模量(E')-温度曲线



(b) 损耗模量(E'')-温度曲线



(c) 损耗因子($\tan\delta$)-温度曲线

老化时间/h: 1—0; 2—24; 3—48; 4—96; 5—192。

图 1 物理老化对氟橡胶 F₂₃₁₄ 动态力学性能的影响

从图 1 可以看出:与未经物理老化的试样相比,物理老化后氟橡胶 F₂₃₁₄ 的 E' 增大;温度低于 35 °C 时, E'' 减小,温度高于 35 °C 时, E'' 增大; $\tan\delta$

减小,高弹态温度区域变窄,玻璃化转变区向高温方向移动。

分析认为,物理老化使氟橡胶 F₂₃₁₄ 的凝聚结构产生了一定程度的变化,自由体积减小,导致老化后氟橡胶 F₂₃₁₄ 的 E' 增大。具体的 T_g 和 $\tan\delta$ 如表 1 所示。

表 1 物理老化对氟橡胶 F₂₃₁₄ 的 T_g 和 $\tan\delta$ 的影响

项 目	老化时间/h				
	0	24	48	96	192
$T_g/^\circ\text{C}$	41.5	42.0	42.5	42.7	44.1
$\tan\delta$	1.0	0.8	0.8	0.8	0.7

从表 1 可以看出,物理老化后氟橡胶 F₂₃₁₄ 的 $\tan\delta$ 略有减小, T_g 略有升高。这表明物理老化使氟橡胶 F₂₃₁₄ 高分子链段活动能力降低,材料变硬、柔性下降,导致阻尼性能下降。物理老化引起氟橡胶 F₂₃₁₄ 松弛的力学损耗的降低,一方面与聚合物链堆砌的紧密程度有关,另一方面与氟橡胶 F₂₃₁₄ 等温结晶有关。

2.2 DSC 分析

物理老化对氟橡胶 F₂₃₁₄ 的 DSC 数据的影响如表 2 所示。

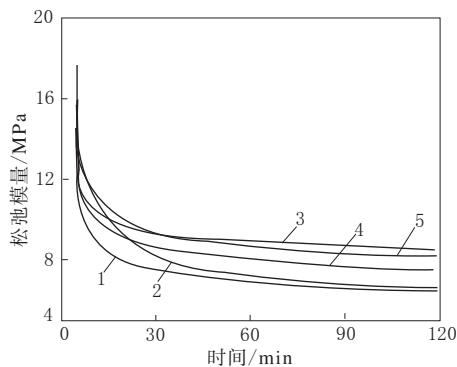
表 2 物理老化对氟橡胶 F₂₃₁₄ 的 DSC 数据的影响

项 目	老化时间/h				
	0	24	48	96	192
吸热峰温度/ $^\circ\text{C}$	114.8	115.3	116.0	116.3	116.5
吸热焓/ $(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	1.0	1.2	0.9	1.0	1.0

从表 2 可以看出,氟橡胶 F₂₃₁₄ 在 115 °C 附近存在一个吸热峰,随着物理老化时间的延长,吸收峰的热焓没有明显变化,但峰位向高温方向移动。吸热峰面积通常被认为反映的是凝聚缠结点的数量,而其峰值温度对应于凝聚缠结点的强度。凝聚缠结点越多,打开缠结所需的能量就越大;同时缠结点的强度越大,解开缠结点所需的温度就越高。凝聚缠结点的强度和数量与热老化温度和时间有关,老化时间越长,形成缠结点的强度越大、数量也越多,在 DSC 曲线上其热焓吸收峰的强度越大,并向高温方向移动。

2.3 松弛性能

物理老化对氟橡胶 F₂₃₁₄ 松弛性能的影响如图 2 所示。



注同图1。

图2 物理老化对氟橡胶 F₂₃₁₄ 松弛性能的影响

从图2可以看出:物理老化后,氟橡胶 F₂₃₁₄ 的松弛模量曲线变得更为平缓,即物理老化使氟橡胶 F₂₃₁₄ 的松弛变慢;氟橡胶 F₂₃₁₄ 松弛模量变大,且增幅随着物理老化时间的延长而增大,说明物理老化使氟橡胶 F₂₃₁₄ 变硬、变脆。这可以从材料自由体积的变化方面进行解释。高分子材料的自由体积是指材料中未被分子链占据的无规分布的孔穴和由于物质密度涨落、分子运动时所形成的空间,从分子运动角度来看,它就是分子链段运动所需的空位。物理老化影响高分子材料的自由体积,随着老化时间的延长,自由体积减小,分子链运动变得缓慢而艰难,表现为材料的粘度增大,松弛蠕变速率减小,因而松弛模量增大。

3 结论

物理老化后氟橡胶 F₂₃₁₄ 的 E' 增大, $\tan\delta$ 减小,物理老化使一部分分子链之间形成了新的凝聚缠结。随着物理老化时间的延长,氟橡胶 F₂₃₁₄ 松弛变慢, T_g 向高温方向移动,材料变硬、变脆。

参考文献:

- [1] Struik L C E. Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials[M]. Leiden: Elsevier Scientific Publishing Company, 1978.
- [2] Hutchinson J M. Physical Aging of Polymers[J]. Progress in Polymer Science, 1995, 20(4): 703-760.
- [3] 高大元, 何碧, 何松伟, 等. 氟橡胶 F₂₃₁₄ 黏结剂的热分解动力学[J]. 火炸药学报, 2006, 29(5): 29-31.
- [4] 胡应杰, 黄玉成, 肖继军, 等. TATB/氟聚物 PBX 沿不同晶面力学性能的分子动力学模拟[J]. 中国科学(B辑化学), 2005, 35(3): 194-199.
- [5] 周红萍, 庞海燕, 温茂萍, 等. 3种粘结剂材料的力学性能对比研究[J]. 材料导报, 2009, 23(12): 34-36.
- [6] 付海涛, 陈玮, 于瀛, 等. 偏氟乙烯/三氟氯乙烯无规共聚物的结晶[J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(10): 1958-1961.
- [7] 程克梅, 舒远杰, 周建华, 等. F₂₃₁₄ 的结晶度及结晶度增长[J]. 含能材料, 2005, 13(4): 233-235.
- [8] 刘俊玲, 王晓川, 孙杰. 老化对 VDF/CTFE 无规共聚物结晶行为的影响[J]. 工程塑料应用, 2007, 35(4): 54-57.
- [9] 郑敏侠, 程克梅, 罗毅威, 等. F₂₃₁₄ 加速热老化后的性能分析[J]. 合成材料老化与应用, 2006, 35(1): 20-23.

收稿日期: 2013-04-19

Study on Physical Aging of Fluoropolymer F₂₃₁₄

WEI Xing-wen, LI Wei, WANG Xi, TU Xiao-zhen, ZHOU Xiao-yu

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: The physical aging of fluoropolymer F₂₃₁₄ was studied by differential scanning calorimetry (DSC) and dynamic mechanical analysis. The results showed that, as the time of physical aging at 45 °C prolonged, the storage modulus of F₂₃₁₄ increased, the loss factor was decreased; the enthalpy of DSC absorption peak had no significant change, but the peak position moved towards higher temperature zone; the relaxation modulus increased and the amplitude increased gradually.

Key words: fluoropolymer; physical aging; dynamic property

欢迎订阅 2014 年《橡胶工业》《轮胎工业》杂志