

VDF/TFE/PMVE 三元共聚物的结构与性能研究*

袁才根 胡春圃**

徐旭东 张勤来 胡庆华

(华东理工大学材料科学与工程研究所 上海 200237)

(上海市有机氟材料研究所 上海 200241)

摘 要 控制不同单体的起始组成合成了一系列偏氟乙烯(VDF)/四氟乙烯(TFE)/全氟甲基乙烯基醚(PMVE)三元共聚物,通过 ^{19}F -NMR测定了这类三元共聚物的组成,结果与按竞聚率的计算结果吻合.进一步分别用DSC和WAXD表征了玻璃化温度和结晶度,实验结果发现用这类三元共聚物制成的硫化胶的性能与其组成和微观结构密切相关.

关键词 氟橡胶,结构与性能,四氟乙烯,偏氟乙烯,全氟甲基乙烯基醚

自 50 年代中期研制开发氟橡胶以来,由于这类橡胶具有耐高温、耐溶剂、耐老化等优异的综合性能而得到普遍关注,作为特殊密封材料等已获得广泛应用.最早的氟橡胶生胶是偏氟乙烯(VDF)和六氟丙烯(HFP)的共聚物,之后为进一步改善氟橡胶的耐介质性能,在共聚物大分子链中引入四氟乙烯(TFE)链节,成为普通生胶的主要类型.70 年代中期对改善氟橡胶的低温性能进行了研究,合成了 VDF/TFE/全氟甲基乙烯基醚(PMVE)三元共聚物,在共聚物大分子链中引入 PMVE 链段可以明显降低共聚物的结晶性以及玻璃化温度,从而改善了氟橡胶的低温性能.目前,为了得到具有更好性能的材料,在含氟共聚物合成、生胶处理、橡胶硫化、不同材料的配伍、添加剂等方面都在进行研究^[1-9].前文报道了上述含氟单体共聚时单体的竞聚率测定^[10],本文进一步对不同组成的 VDF/TFE/PMVE 三元共聚物的组成、微观结构,以及硫化胶的力学性能进行了研究.

1 实验部分

1.1 原料

四氟乙烯、偏氟乙烯、全氟甲基乙烯基醚均为聚合级,由上海三爱富新材料股份有限公司提供.全氟辛酸(分析纯)由上海三爱富新材料股份有限公司生产,使用前将其与定量氢氧化钠反应配制成全氟辛酸钠溶液.过硫酸铵(分析纯)由上海化学试剂三厂生产,其它原料均为分析纯.

1.2 乳液聚合

VDF/TFE/PMVE 三元乳液共聚反应过程已在 前文报道^[10].共聚反应在 2 L 不锈钢反应釜中进行,反应体系的起始压力为 1.5 MPa.每当反应压力下降 0.1 MPa 时补加单体至原压力,补加单体的组成确保反应体系的组成与初始组成相同.当共聚反应的累计压力下降达到预定值时终止反应,停止搅拌、降温并出料.所得乳液用 5% CaCl_2 水溶液凝聚,并用去离子水洗涤至水的电导率小于 $5\ \mu\text{S}/\text{m}$ 为止.按此合成的三元共聚物在 80℃ 的真空烘箱中干燥至恒重.

1.3 分析测试

VDF/TFE/PMVE 三元共聚物的 ^{19}F -NMR 图谱由 100 MHz FX-100 核磁共振仪测定,溶剂为氘代丙酮.广角 X-衍射(WAXD)图谱用 Rigake D/Max- γ_{B} 型 X 射线衍射仪测定(Cu 靶,功率 40 kV, 40 mA).共聚物的 DSC 图谱用 Du Pont TA 2910 调制式热分析仪测定,升温速率为 20 K/min,扫描温度范围为 -100 ~ 300℃.

1.4 混炼胶样品制备

将三元共聚物按表 1 的配方在练胶机上制得混炼胶,再由二段硫化技术制得氟橡胶.

Table 1 Compounding ingredients for fluoroelastomer

Ingredient	Weight(g)
Copolymer	50
Filler	10
MgO	1.5
Bisphenol AF	2.5
Triallyl isocyanurate	0.5

* 2001-02-21 收稿,2001-04-18 修稿;** 通讯联系人

2 结果和讨论

2.1 VDF/TFE/PMVE 三元共聚物组成的确定

VDF/TFE/PMVE 三元共聚物的组成可通过核磁共振分析测定.图 1 列出了这类三元共聚物的¹⁹F-NMR 图谱,其中不同谱峰所对应的共聚物序列结构可由加和规则确定^[11-13].图 1 中峰 a 为 VDF/TFE/PMVE 三元共聚物中 PMVE 链节 {—CF(CF₃O)CF₂—} 侧链上 —CF₃— 基团中氟核的吸收峰.峰 b、c、d 对应共聚物中基团 —CF₂— 两边 α 位置连接两个 CH₂ 基团后的链节 (—CH₂CF₂CH₂—) 中氟核的吸收峰,其中不同位置的峰又反映了 —CF₂— 的 β、γ 位置分别被不同基团取代后的化学位移变化,这一组峰对应于共聚物中 VDF 的二元组.峰 e、f、g 对应于 —CF₂— 两边 α 位置分别连接一个 CH₂ 和 CF₂ 后的链节 (—CH₂CF₂CF₂—) 中氟核的吸收峰,其中位置不同的峰反映了 —CF₂— 在 β、γ 位置被不同基团取代后氟核的化学位移变化,这一组峰中包含了共聚物中部分 VDF 与 TFE 的二元组和 VDF 与 PMVE 的二元组.峰 h~l 对应于 —CF₂— 在 —CF₂CF₂CF₂— 链节中的 β、γ 位置被取代后氟核的吸收峰和 PMVE 链节 {—CF(CF₃O)CF₂—} 上一 —CF— 中氟核的吸收峰;其中峰 h 对应 TFE 的二元组,峰 i~k 包含了部分 VDF 与 TFE 的二元组、VDF 与 PMVE 的二元组以及部分 PMVE 链节 {—CF(CF₃O)CF₂—} 上一 —CF— 中氟核吸收峰,峰 l 对应部分 PMVE 链节 {—CF(CF₃O)CF₂—} 上一 —CF— 中氟核吸收峰.以 VDF、TFE 和 PMVE 单元中 —CF₂— 氟核的共振峰作为计算基准,由上述对谱峰的归属可得与共聚物中三种单体链节的摩尔组成成正比的一 —CF₂— 中氟核的吸收峰面积

$$S = \sum_{i=1}^G S_i + S_H/2, \text{ 与共聚物中 PMVE 链节上一 —CF}_2\text{— 中氟核对应的吸收峰面积为 } S_{\text{PMVE}} = \frac{2}{3} S_A, \text{ 与共聚物中 TFE 链节上一 —CF}_2\text{— 中氟核}$$

对应的吸收峰面积为 $S_{\text{TFE}} = \frac{1}{2} S_H + \sum_{i=1}^L S_i - \frac{1}{3} S_A$. 按此,三元共聚物的组成可由以下公式(1~3)计算,结果如表 2 所示.

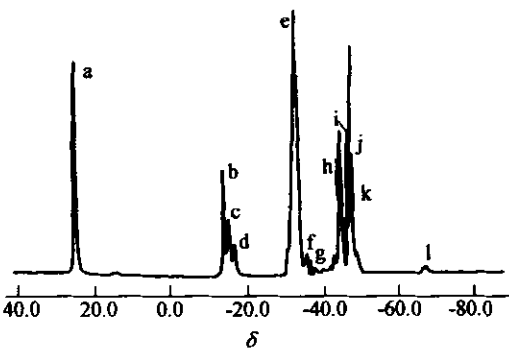


Fig. 1 ¹⁹F-NMR spectrum of VDF/TFE/PMVE ternary copolymer

$$m_{\text{TFE}} = \frac{S_{\text{TFE}}}{S} \tag{1}$$

$$m_{\text{PMVE}} = \frac{2S_A/3}{S} \tag{2}$$

$$m_{\text{VDF}} = 1 - m_{\text{TFE}} - m_{\text{PMVE}} \tag{3}$$

Table 2 The composition of VDF/TFE/PMVE ternary copolymer from ¹⁹F-NMR and polymer composition equation respectively

Sample	Initial monomer mole composition VDF/TFE/PMVE	Copolymer composition(mol)	
		¹⁹ F-NMR VDF/TFE/PMVE	Calculated VDF/TFE/PMVE
VDF	100/0/0	100/0/0	100/0/0
LT-128	88.5/5.4/6.1	91.8/5.0/3.2	87.0/8.1/4.9
LT-127	78.8/5.1/16.3	79.4/9.4/11.2	79.6/8.0/12.3
LT-131	72.1/10.8/17.1	75.5/12.9/11.6	72.9/15.4/11.7
LT-133	56.2/20.7/23.1	59.1/25.4/15.5	60.4/26.5/13.0
LT-135	50.7/20.9/28.4	55.0/25.8/19.2	57.0/27.5/15.5

已知,根据共聚反应的初始单体组成和单体的竞聚率,由共聚物组成方程式也可以计算共聚物的组成.前文^[10,14]已报道了这三种单体通过乳液共聚反应形成不同的二元共聚物时的单体的表观竞聚率,分别为 $\gamma_{\text{VDF}} = 0.63$ 、 $\gamma_{\text{TFE}} = 0.35$ 、 $\gamma_{\text{VDF}} = 1.06$ 、 $\gamma_{\text{PMVE}} = 0.11$ 、 $\gamma_{\text{TFE}} = 3.89$ 、 $\gamma_{\text{PMVE}} = 0.05$.结合三元共聚物的组成方程式(4)、(5)^[15],同样可以计算得这类共聚物的组成,计算结果列于表 2.表 2 的结果显示出,由两种方法(共聚物的序列分布和共聚反应动力学)计算的共聚物组成非常接近,说明对图 1 中特征吸收峰的归属是合理的.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] \left(\frac{[M_1]}{\gamma_{21} \gamma_{31}} + \frac{[M_2]}{\gamma_{32} \gamma_{21}} + \frac{[M_3]}{\gamma_{23} \gamma_{31}} \right) \left(\frac{[M_1]}{\gamma_{12}} + \frac{[M_2]}{\gamma_{13}} + \frac{[M_3]}{\gamma_{23}} \right)}{[M_2] \left(\frac{[M_1]}{\gamma_{31} \gamma_{12}} + \frac{[M_2]}{\gamma_{12} \gamma_{32}} + \frac{[M_3]}{\gamma_{13} \gamma_{32}} \right) \left(\frac{[M_1]}{\gamma_{21}} + \frac{[M_2]}{\gamma_{23}} + \frac{[M_3]}{\gamma_{32}} \right)} \tag{4}$$

$$\frac{d[M_2]}{d[M_3]} = \frac{[M_2] \left(\frac{[M_1]}{\gamma_{31} \gamma_{12}} + \frac{[M_2]}{\gamma_{12} \gamma_{32}} + \frac{[M_3]}{\gamma_{13} \gamma_{32}} \right) \left(\frac{[M_1]}{\gamma_{21}} + \frac{[M_2]}{\gamma_{23}} + \frac{[M_3]}{\gamma_{23}} \right)}{[M_3] \left(\frac{[M_1]}{\gamma_{21} \gamma_{13}} + \frac{[M_2]}{\gamma_{12} \gamma_{23}} + \frac{[M_3]}{\gamma_{13} \gamma_{23}} \right) \left(\frac{[M_1]}{\gamma_{31}} + \frac{[M_2]}{\gamma_{32}} + \frac{[M_3]}{\gamma_{32}} \right)}$$

(5)

2.2 三元共聚物的微观结构表征

已知聚偏氟乙烯(PVDF)是典型的结晶聚合物,因此同时测定了不同三元共聚物和 PVDF 的 WAXD 图谱,如图 2 所示.由图 2 可见,PVDF 在 2θ 为 18.2°、19.9°、26.6°处出现尖锐的衍射峰,由 Bragg 公式计算得相应晶面间距分别为 0.486 nm、0.447 nm、0.335 nm,与文献报道的结果^[16]一致.与 PVDF 相比,VDF/TFE/PMVE 组成为 91.81/4.98/3.21 的三元共聚物(LT-128)的 WAXD 谱图中在 18.0°、20.5°、40.9°处仍出现较尖锐的衍射峰,但衍射峰明显减弱并发生位移,其它的三元共聚物随着 PMVE 含量的增加未出现尖锐的衍射峰.表 3 列出了对图 2 中的 WAXD 谱峰经分峰后计算的结晶度.表 3 中结果显示出,三元共聚物的结晶度随其中 VDF 组成的下降及 PMVE 组成的增加而逐渐降低,从 PVDF 的结晶度为 60%左右迅速下降到 LT-135 仅为 9%左右.由此可见,在共聚物大分子链中引入 PMVE 链单元可以有效地降低三元共聚物的结晶性.已知 PTFE 同样为高度结晶的聚合物,因此随三元共聚物中 TFE 组成的增加,共聚物的 WAXD 图谱中衍射峰发生位移,这可能与 PVDF/PTFE 的共晶有关^[16];此外,当 PMVE 含量较高时,WAXD 图谱中衍射峰形加宽,说明共聚物在结晶度下降的同时结晶的完整性亦同时下降.

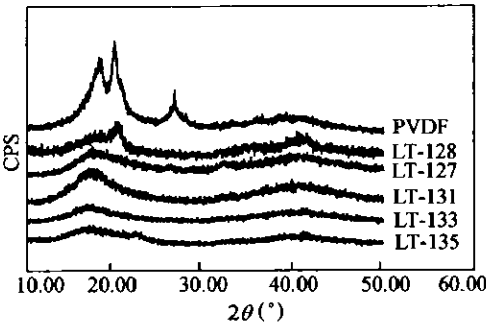


Fig. 2 WAXD spectra of VDF/TFE/PMVE ternary copolymers

进一步通过 DSC 对 PVDF 和三元共聚物进行了表征,结果如图 3 所示.DSC 的测定结果列于表 3.由图 3 表明,PVDF 和高 VDF 含量的共聚物(LT-128)的 DSC 曲线上出现明显的结晶熔融峰,而随

着共聚物中 VDF 含量的下降,LT-127 和 LT-131 的 DSC 曲线上只出现很小的结晶熔融峰,LT-133 和 LT-135 的 DSC 曲线上的结晶熔融峰消失.WAXD 分析显示共聚物 LT-133 和 LT-135 的结晶度低于 10%,据此推测少量的晶区可能分散在共聚物的无定型区中,且结晶的规整性亦明显下降,所以在 DSC 曲线上结晶熔融峰未能显示出来.

Table 3 Crystal degree, melting temperature and glass transition temperature of ternary copolymers

Sample	Crystal degree(%)	T _m (K)	T _{g,DSC} (K)
VDF	61.2	437	—
LT-128	41.2	386	—
LT-127	19.0	333	245
LT-131	11.7	332	244
LT-133	9.2	—	248
LT-135	8.9	—	251

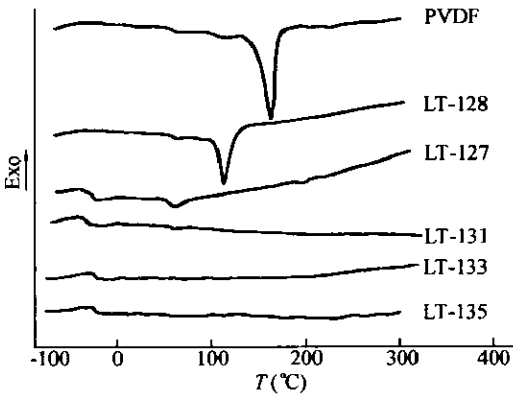


Fig. 3 DSC spectra of ternary copolymers

图 3 的 DSC 曲线还显示出除 LT-128 外,其它三元共聚物在 245 ~ 251 K 范围内出现一个明显的次级转变,按此测定的玻璃化温度(T_g)列于表 3.表 3 的结果显示,结晶度较低的三元共聚物的玻璃化温度随共聚物的组成和结晶度不同而变化,而结晶度较高的 PVDF 和 LT-128 的 DSC 曲线上未出现玻璃化转变,进一步表明这类含氟聚合物中无定型区可能已渗入较多的结晶相.

2.4 三元共聚物的力学性能

表 4 列出了由三元共聚物经混炼硫化制得的

Table 4 Physical properties of cured elastomers made from VDF/TFE/PMVE ternary copolymer

Sample	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Hardness (JIS A)	Resilience (%)
LT-127	13	150	67	0
LT-131	17.8	270	68	10
LT-133	15.2	320	66	10
LT-135	13.6	350	70	10

氟橡胶的力学性能. PVDF 和三元共聚物 LT-128 由于结晶度较高而适合于做塑料. 共聚物 LT-127 中由

于 VDF 含量较高, 结晶度相对较高, 得到的硫化胶拉伸强度和断裂伸长率较低, 扯断永久变形为零, 说明由这种共聚物制备的氟橡胶性能较差, 没有实用价值. 由共聚物 LT-131、LT-133、LT-135 制得的氟橡胶的硬度和扯断永久变形变化不大, 但拉伸强度随 VDF 含量减少和 PMVE 含量增加而逐渐下降, 而断裂伸长率增加, 这与共聚物的结晶度逐渐下降有关. 由此可见, 三元共聚物 LT-131、LT-133、LT-135 都可以用于制备氟橡胶, 材料的性能与共聚物的组成有关.

REFERENCES

- Hallenbeck A, MacLachlan D. *Elastomerics*, 1977, 19(1): 41 ~ 56
- Aptotheker D, Krusic P J. US patent, C08F, 4035565. 1977-07-12; 4214060. 1980-06-22
- Weise H P, Kowalewsky H, Wenz R. *Vacuum*, 1992, 43: 555 ~ 557
- Uschold R E. *Polymer Journal*, 1985, 17(1): 253 ~ 263
- Shaffer A A, Cochoy R E. *J Appl Polym Sci*, 1981, 26(12): 3 965 ~ 3 975
- Cleek A V, Hempstead H, Herts. *Kautsch Gummi Kunstst*, 1986, 39(3): 196 ~ 198
- Stevens D, Thoms W, Brown H, Revolta W N K. *Rubber World*, 1991, 205(1): 38 ~ 42, 58
- Brinati G, Arcella V. *Kautsch Gummi Kunstst*, 1992, 45(6): 470 ~ 473
- Guerra G, Venditto V, Natale C, Rizzo P, Rosa C. *Polymer*, 1998, 39(14): 3 205 ~ 3 209
- Yuan Caigen(袁才根), Hu Chunpu(胡春圃), Xu Xudong(徐旭东), Hou Jieming(侯结民), Shi Zhiqing(施志清). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2000, (5): 604 ~ 607
- Ferguson R, Brame E G. *J Phys Chem*, 1979, 83(11): 1 397 ~ 1 401
- Pianca M, Bonardelli P, Tato M, Cirillo C, Moggi G. *Polymer*, 1987, 28: 224 ~ 230
- Yu H G(俞槐根). *Organofluorine Industry(有机氟工业)*, 1992, 3: 1 ~ 6
- Yuan Caigen(袁才根), Hu Chunpu(胡春圃), Xu Xudong(徐旭东), Zhang Qilai(张勤来), Hu Qinghua(胡庆华). *Acta Polymerica sinica(高分子学报)*, 2001, (3): 316 ~ 319
- Ying S K(应圣康), Yu F N(余丰年). *Principle of Copolymerization(共聚合原理)*. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化工出版社), 1984. 65 ~ 66
- Zhou G E(周贵恩). *X-Ray Diffraction of Polymer(聚合物 X 射线衍射)*. Hefei(合肥): University of Science and Technology of China Press(中国科学技术大学出版社), 1989. 38 ~ 42

STRUCTURE AND PROPERTIES OF VDF/TFE/PMVE TERNARY COPOLYMER

YUAN Caigen, HU Chunpu

(*Institute of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237*)

XU Xudong, ZHANG Qinlai, HU Qinghua

(*Shanghai Institute of Organo-fluorine Material, Shanghai 200241*)

Abstract A series of vinylidene fluoride (VDF)/tetrafluoroethylene (TFE)/perfluoromethyl vinyl ether (PMVE) ternary copolymer with different composition were synthesized and characterized. The composition, crystallinity and glass transition temperature of these copolymers were examined with ^{19}F -NMR, WAXD and DCS respectively. The experimental data showed that the composition of these ternary copolymers measured with ^{19}F -NMR is consistent with those calculated from the apparent monomer reactivity ratios of the monomers. The fluororubber was made from VDF/TFE/PMVE copolymer and its physical properties were measured. The results showed that the crystallinity of the copolymer decreased with the decrease of concentration of VDF and increase of PMVE in copolymer. The copolymers with low crystallinity have glass transition temperature between 245 ~ 251 K. The fluororubber can not be made from copolymers having high VDF composition because of the high crystallinity. The tensile strength of fluororubber decreased and its elongation at break increased with the decreasing of VDF concentration in the copolymer.

Key words Fluororubber, Structure and properties, Vinylidene fluoride, Tetrafluoroethylene, Perfluoromethyl vinyl ether