

DOI: 10.7652/xjtuxb201507001

HFE7000、HFE7200 的表面张力和黏度实验研究

毕胜山¹, 赵贯甲², 吴江涛¹, 孟现阳¹

(1. 西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室, 710049, 西安;

2. 太原理工大学电气与动力工程学院, 030024, 太原)

摘要: 为了获得氢氟醚 HFE7000、HFE7200 的表面张力和黏度参数, 补充现有数据不足, 为其作为电子元器件的冷却介质、工业清洗剂等工程应用提供技术支持, 采用表面光散射实验系统, 对 HFE7000、HFE7200 在 293~393 K 温度范围内饱和状态下的表面张力和黏度进行了实验研究, 共计得到 44 组实验数据。利用得到的实验数据, 拟合得到了 HFE7000、HFE7200 的表面张力和黏度计算方程。其中, 表面张力方程计算值和实验数据之间的绝对偏差在 $\pm 0.1 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 以内, 黏度方程计算值和实验数据之间的相对偏差在 2% 以内。所获得的表面张力和黏度实验数据以及计算方程, 可为 HFE7000、HFE7200 的工程应用提供基础热物性数据。

关键词: 氢氟醚; 表面张力; 黏度; 表面光散射

中图分类号: TK124 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2015)07-0001-05

Experimental Research on the Surface Tension and Viscosity of HFE7000 and HFE7200

BI Shengshan¹, ZHAO Guanjia², WU Jiangtao¹, MENG Xianyang¹

(1. Key Laboratory of Thermal-Fluid Science and Engineering of MOE, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. College of Electrical and Power Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: HFE7000 and HFE7200 have been widely used as heat transfer fluids in semiconductor industry and cleaning solvents in electronic components because of their favorable thermophysical and environmental properties. To obtain their surface tension and viscosity data, HFE7000 and HFE7200 were measured in the temperature range from 293 to 393 K based on surface light scattering method in the present work. The obtained 44 experimental data were used to fit the equations of surface tension and viscosity. The absolute deviations between the calculated surface tension from the equations and the experimental results are within $\pm 0.1 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, and the relative deviations are within 2%. The experimental data of surface tension and viscosity and the equations obtained in this research can provide the basic thermal physical data for the engineering applications of HFE7000 and HFE7200.

Keywords: HFE; surface tension; viscosity; surface light scattering

氢氟醚 HFE7000、HFE7200 具有良好的物化性质和环境性能^[1], 是多种化工合成物的原料。如表 1 所示, HFE7000、HFE7200 的臭氧破坏潜能(ODP)均

为 0, 温室效应潜能(GWP)分别为 370 和 55, 大气寿命为 4.9 和 0.77 a。此外, HFE7000、HFE7200 还具有高挥发性、低表面张力, 可作为电子元器件的

收稿日期: 2014-10-28。 作者简介: 毕胜山(1978—), 男, 副教授。 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51276142); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(XJJ2012jdhz37)。

网络出版时间: 2015-04-21

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20150421.1711.006.html>

表1 HFE7000和HFE7200的基本性质

物质	化学式	T_c/K	$\mu/C \cdot m$	ODP	GWP	可燃性	大气寿命/a
HFE7000	$C_3F_7OCH_3$	437.7	2.66	0	370	不可燃	4.9
HFE7200	$C_4F_9OC_2H_5$	482	2.94	0	55	2.4%~12.4%	0.77

注: μ 为电偶极矩。

冷却介质^[2-3],还可以替代 HCFC-141b、HFC-43-10mee 作为工业清洗剂。在能源领域,HFE7000 还可作为朗肯循环工质,用来回收低温热源的低品位能量^[4]。

表面张力和黏度是流体重要的物性参数,在工质相变传热和传质过程的计算中具有重要的作用。目前,涉及 HFE7000 和 HFE7200 的热物性数据均源于 3M 公司提供的产品说明,且仅提供 25℃ 下的单点值。从热物性测量的角度分析,3M 公司提供的数据并未给出测量方法和测量的不确定度,可信度较低。本课题组利用高压振动管密度计测量了 HFE7000 和 HFE7200 在 283~363 K、0~100 MPa 的密度^[5-6]。本文采用表面光散射实验系统研究了 HFE7000、HFE7200 在饱和状态下、293~393 K 温度范围的表面张力和黏度,为其进一步的工程应用提供了基础热物性数据。

1 实验

1.1 实验材料

HFE7000、HFE7200 由美国 3M 公司提供,纯度(质量分数)为 99.5%,采用水分分析仪测量得到含水量(质量分数)小于 0.01%。

1.2 实验原理

表面光散射理论可详细参考文献[7-9],这里只重点介绍如下。对于没有外界振动影响的气液界面(纯质也称为表面),由于分子的热运动引起密度涨落会在液面上形成波动,即表面波。表面波的波长为微米级,振幅为纳米级。表面波的波动特性由液体的表面张力、黏度和密度性质决定,通过对表面波色散方程的求解^[10],即可以获得液体的表面张力和黏度,如下式所示

$$\begin{aligned} & [\eta(q-m) - \eta'(q-m')]^2 + i[\eta(q+m) + \\ & \eta'(q+m')](\sigma q^2/\alpha + i[\eta(q+m) + \\ & \eta'(q+m')]) + g(\rho - \rho')/ \\ & \alpha - \alpha(\rho + \rho')/q = 0 \end{aligned} \quad (1)$$

式中: $\alpha = \omega \pm i\Gamma$ 为表面波复频率, ω 表征表面波单频率, $\Gamma = 1/\tau_c$ 表征表面波衰减, τ_c 为表面波衰减的特征时间; $m = (q^2 + i\alpha\rho/\eta)^{1/2}$, $m' = (q^2 + i\alpha\rho'/\eta')^{1/2}$,其

中未知参数 q 、 η 、 η' 、 ρ 、 ρ' 分别为表面波波数、液相黏度、气相黏度、液相密度、气相密度; σ 为表面张力。

参数 ω 、 τ_c 和 q 通过实验的方法获得。由于式(1)是复数方程,因此 η 、 η' 、 ρ 、 ρ' 和 σ 这 5 个参数知其中 3 个便可以求得剩余 2 个。对于 HFE7000 和 HFE7200,其气相参数 η' 和 ρ' 可以通过估算得到, ρ 是采用实验室利用振动管密度计已经获得的实验数据,因此通过求解式(1)便可以获得高精度的 σ 和 η 值。

在实验过程中,借助几何光学, q 可由下式计算得到

$$q = 2\pi/\lambda_0 \sin\Theta_i \quad (2)$$

式中: λ_0 为入射光波长; Θ_i 为入射角,本文取 $\Theta_i = 3^\circ \sim 4.5^\circ$,由高精度旋转台测量得到。

由于表面波信号较弱,在频域范围内直接测量 ω 难度较大,因此采用被表面波散射的散射光的时间相关方程来描述表面波的频率特征。对于本文研究的振荡衰减的表面波,散射光强度时间相关方程可以表示为^[9]

$$G^2(\tau) = A + B\cos(\omega\tau + \phi)\exp(\tau/\tau_c) \quad (3)$$

式中: A 为相关函数的基线; B 为比例常数; ϕ 为相位偏移量,表征了提取到的表面波功率谱相对于标准洛仑兹函数的偏差。因此,通过拟合散射光强度时间相关方程即可以获得 ω 和 τ_c 。

1.3 实验系统

本文采用的表面光散射实验系统由实验光路、耐高压实验本体、控温系统和数据采集与处理系统组成,图1为实验系统示意图,详细参见文献[9]。

激光器采用低功率连续型固体激光器, $\lambda_0 = 532 \text{ nm}$ 。高精度旋转台的直径为 80 mm、角度分辨率为 $0.000\ 67^\circ$,经过校正角度测量的精度可以达到 $\pm 0.05\%$,数字相关器为 ALV-LinCorr,可以计算两路信号的相关函数。实验本体采用 304 号不锈钢材料,内部直径为 70 mm、容积为 150 cm^3 ,实验中所需的样品体积约为 50 cm^3 。实验本体可控制在温度为 250~400 K、压力为 0~10 MPa 的范围。实验本体温度控制采用电加热方式,采用 Fluke2100 温控器控温,采用经过标定的 Pt100 铂电阻温度计

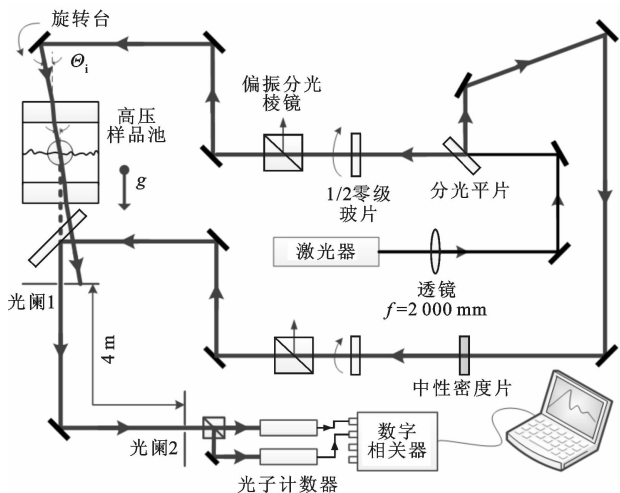


图 1 表面光散射实验系统示意图

和 ASL 的 F200 高精度测温仪测温,温度测量的不确定度小于 ± 30 mK。

为了检验系统的可靠性,利用标准物质甲苯对装置进行了检验,结果表明表面张力和黏度的实验值与理论值最大偏差为 1.3% 和 0.39%^[11],可以满足

$$F_p^0 = \begin{cases} 1, & \mu_r < 0.022 \\ 1 + 30.55(0.292 - Z_c)^{1.72}, & 0.022 \leq \mu_r < 0.075 \\ 1 + 30.55(0.292 - Z_c)^{1.72} | 0.96 + 0.1(T_r - 0.7) |, & \mu_r \geq 0.075 \end{cases}$$

其中 Z_c 为临界压缩因子, μ_r 为对比偶极矩,定义为

$$\mu_r = 52.46 \frac{\mu^2 P_c}{T_c^2} \quad (8)$$

对于极性化合物,利用对比态估算低压气相黏度的预期不确定度为 4%。

2 实验结果及分析

本文对 HFE7000 和 HFE7200 在饱和状态下 293.17~393.00 K 和 293.27~393.35 K 温度区间的表面张力和黏度进行了实验研究,结果列于表 2。

表面张力采用与温度相关的 van der Waals 关联式进行拟合

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n \quad (9)$$

式中: σ_0 和 n 是拟合参数。

黏度采用多项式拟合

$$\nu = \nu_0 + \nu_1 T + \nu_2 T^2 + \nu_3 T^3 \quad (10)$$

表 3 列出了拟合得到的参数值。HFE7000、HFE7200 表面张力实验值与拟合方程(9)的计算值的最大偏差分别为 0.064 mN·m⁻¹ 和 0.068 mN·m⁻¹, 平均偏差分别为 0.030 mN·m⁻¹ 和 0.024 mN·m⁻¹。黏度实验值与拟合方程(10)的计算值的平均

足表面张力和黏度的高精度测试要求。

1.4 气相参数估算

由式(1)可以求解表面波色散方程需要的 ρ' 和 η' , 本文中 HFE7000 和 HFE7200 在饱和状态下的气相密度由 PR 方程结合饱和蒸气压方程进行估算, 估算的预期不确定度为 1%。

对于气相黏度的估算, 对比态法仅需临界参数、摩尔质量等输入参数, 本文采用文献[12]的对比态方程来估算气相对比黏度

$$\eta_r = (0.807 T_r^{0.618} - 0.357 \exp(-0.449 T_r) + 0.34 \exp(-4.058 T_r) + 0.018) F_p^0 F_Q^0 \quad (4)$$

由文献[13], 对比黏度

$$\eta_r(T_r) = \xi \eta \quad (5)$$

$$\text{其中 } \xi = 0.176 \left(\frac{T_c}{M^3 P_c^4} \right)^{1/6} \quad (6)$$

式中: ξ 为对比黏度的倒数; T_c 为临界温度; M 为摩尔质量; P_c 为临界压力; $T_r = T/T_c$; F_Q^0 为考虑量子效应时的修正因子, 仅适用于 He 和 H₂ 等量子气体, 本文取 $F_Q^0 = 1$; F_p^0 为考虑极性时的修正因子

$$\begin{aligned} \mu_r &< 0.022 \\ 0.022 &\leq \mu_r < 0.075 \\ \mu_r &\geq 0.075 \end{aligned} \quad (7)$$

相对偏差分别为 0.71% 和 0.36%, 最大相对偏差分别为 1.83% 和 0.63%。

图 2 给出了 HFE7000 和 HFE7200 表面张力与温度的关系以及实验值与拟合方程计算值的偏差。两种氢氟醚的表面张力随着温度升高逐渐降低, 且随着相对分子质量增大和临界温度升高, 表面张力增大。在整个测量的温度范围内, 实验值与方程计算值的偏差不超过 ± 0.1 mN·m⁻¹。

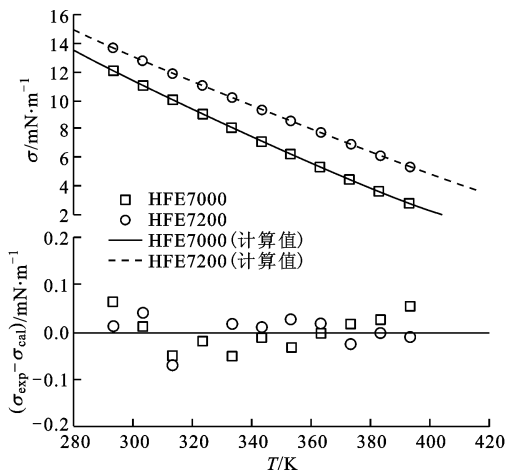


图 2 HFE7000、HFE7200 表面张力与温度的关系以及实验值与方程计算值的偏差

表 2 HFE7000 和 HFE7200 表面张力和黏度实验结果

物质	T/K	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\rho'/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\eta'/\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$	$\nu/\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\sigma/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$
HFE7000	293.17	1 421.9	4.5	11.0	0.318 5	12.18
	303.23	1 390.7	6.5	11.4	0.288 4	11.10
	313.22	1 359.8	9.3	11.8	0.260 5	10.04
	323.20	1 328.8	13.0	12.2	0.238 2	9.08
	333.17	1 297.9	17.9	12.5	0.209 7	8.08
	343.15	1 267.0	24.3	12.9	0.193 3	7.18
	353.13	1 236.0	32.7	13.3	0.177 6	6.23
	363.09	1 205.1	43.6	13.6	0.161 4	5.37
	373.07	1 174.2	57.9	14.0	0.150 5	4.52
	383.04	1 143.3	77.1	14.4	0.133 4	3.69
HFE7200	393.00	1 112.4	103.4	14.7	0.123 2	2.91
	293.27	1 434.6	1.5	10.0	0.466 3	13.75
	303.27	1 412.1	2.2	10.3	0.412 6	12.89
	313.22	1 389.2	3.1	10.7	0.366 2	11.91
	323.23	1 365.6	4.4	11.0	0.328 7	11.09
	333.24	1 341.4	6.1	11.4	0.297 1	10.28
	343.26	1 316.6	8.3	11.7	0.267 9	9.43
	353.27	1 290.9	11.1	12.0	0.245 1	8.62
	363.30	1 264.4	14.7	12.4	0.227 5	7.80
	373.32	1 236.9	19.2	12.7	0.214 8	6.96
HFE7200	383.34	1 208.5	24.9	13.1	0.202 6	6.20
	393.35	1 178.9	31.9	13.4	0.189 9	5.43

表 3 HFE7000 和 HFE7200 表面张力和黏度拟合参数

物质	$\sigma_0/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	n	$\nu_0/\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\nu_1/\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\nu_2/10^{-5}\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$	$\nu_3/10^{-8}\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-3}$
HFE7000	47.433 3	1.231 48	4.328 559 6	-0.028 785 969	6.776 107 9	-5.532 486 6
HFE7200	43.372 7	1.226 33	9.079 09	-0.063 88	15.497 2	-12.715 9

图 3 给出了 HFE7000、HFE7200 黏度与温度的关系以及实验值与拟合方程计算值的偏差,结果表明,实验值与方程计算值的偏差均在±2%之内。

根据误差传递理论,本文实验测量的不确定度可由色散方程(1)中的各测量和输入参数的不确定

度引入,但由于式(1)没有理论分析解,只能近似估算表面张力和黏度测量的不确定度。本文采用参考文献[9]中推荐的方法,表面张力和黏度的测量不确定度近似表达式为

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma}(k=2)\approx2\left(\left(\frac{\rho}{\rho+\rho'}\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)^2+\left(\frac{\rho'}{\rho+\rho'}\frac{\Delta\rho'}{\rho'}\right)^2+2\left(\frac{\Delta\omega_q}{\omega_q}\right)^2+3\left(\frac{\Delta q}{q}\right)^2\right)^{1/2}$$

(11)

$$\frac{\Delta\nu}{\nu}(k=2)\approx2\left(\left(\frac{\rho+\rho'}{\rho\nu}\bar{S}_v\right)^2+\left(\frac{1}{\rho\nu}\Delta\eta'\right)^2+\left(\frac{\eta'-\bar{\nu}\rho'}{\nu\rho^2}\Delta\rho\right)^2+\left(\frac{\bar{\nu}}{\rho\nu}\Delta\rho'\right)^2\right)^{1/2}$$

(12)

式中: $\bar{\nu}=(\eta+\eta')/(\rho+\rho')$;Δ代表各测量或输入量本身的不确定度; S_v 为角度测量和拟合弛豫时间 τ_v 所引入的不确定度,本系统的测量不确定度 S_v 对于黏度测量引入的相对不确定度不超过1%。

表 4 给出了式(11)、(12)中各参数对 HFE7000 和 HFE7200 表面张力和黏度在温度上下限($T=$

293~393 K)的扩展测量不确定度的贡献。其中,两种物质在 $T=293\text{ K}$ 时,表面张力扩展测量不确定度为 0.33%,黏度扩展测量不确定度分别为 1.04%和 1.03%;当 $T=393\text{ K}$ 时,表面张力扩展测量不确定度为 0.33%,黏度扩展测量不确定度分别为 1.35%和 1.13%;表面张力的不确定度保持不

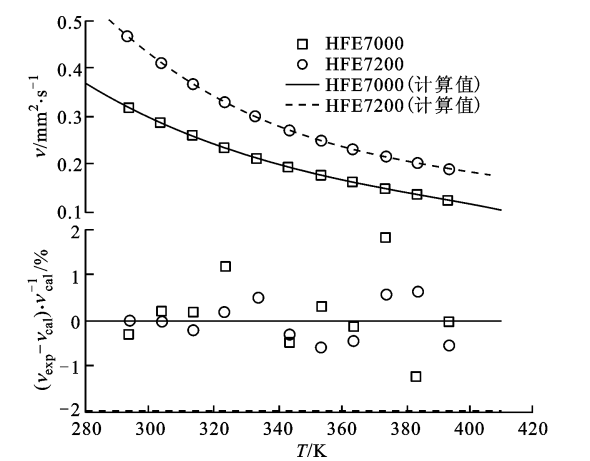


图 3 HFE7000、HFE7200 黏度与温度的关系以及实验值与方程计算值的偏差

变,随着温度的升高,黏度测量的扩展测量不确定度升高。越接近临界温度,气相密度和黏度对扩展测量不确定度的贡献越大。因此,本文 HFE7000 和 HFE7200 表面张力的扩展测量不确定度(置信因子 $k=2$)估计为 0.35%,黏度的扩展测量不确定度($k=2$)分别估计为 1.35%和 1.13%。

表 4 各参数对 HFE7000 和 HFE7200 表面张力和黏度测量不确定度的贡献 %

相对不确定度	HFE7000		HFE7200	
	293 K	393 K	293 K	393 K
$\Delta\rho\cdot\rho^{-1}$	0.2	0.2	0.2	0.2
$\Delta\rho'\cdot\rho'^{-1}$	1	1	1	1
$\Delta\eta'\cdot\eta'^{-1}$	4	4	4	4
$\Delta q\cdot q^{-1}$	0.1	0.1	0.1	0.1
$\Delta\omega_i\cdot\omega_i^{-1}$	0.05	0.05	0.05	0.05
$\Delta\tau_c\cdot\tau_c^{-1}$	0.5	0.5	0.5	0.5
$\Delta\sigma\cdot\sigma^{-1}(k=2)$	0.33	0.33	0.33	0.33
$\Delta\nu\cdot\nu^{-1}(k=2)$	1.04	1.35	1.03	1.13

3 结 论

本文利用新搭建的表面光散射实验系统测量了两种氢氟醚类物质 HFE7000 和 HFE7200 在饱和状态下的表面张力和黏度,温度范围均为 293~393 K。利用获得的数据,拟合了表面张力和黏度的关联式。HFE7000 和 HFE7200 表面张力实验值与关联式计算值的平均偏差分别为 0.030 mN·m⁻¹和 0.024 mN·m⁻¹;HFE7000 和 HFE7200 黏度实验值与关联式计算值的平均相对偏差分别为 0.71%和 0.36%。

参考文献:

[1] TSAI W T. Environmental risk assessment of hydrofluoroethers (HFEs) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, A119: 69-78.

[2] SHEDD T A. Next generation spray cooling: high heat flux management in compact spaces [J]. Heat Transfer Engineering, 2007, 28(2): 87-92.

[3] JIN L, LEONG K, PRANOTO I. Saturated pool boiling heat transfer from highly conductive graphite foams [J]. Applied Thermal Engineering, 2011, 31(14): 2685-2693.

[4] REID A D. Low temperature power generation using HFE-7000 in a Rankine cycle [D]. California, USA: San Diego State University, 2010.

[5] QI Haiyan, FANG Dan, MENG Xianyang, et al. Liquid density of HFE-7000 and HFE-7100 from $T=(283$ to $363)$ K at pressures up to 100 MPa [J]. J Chem Thermodynamics, 2014, 77: 131-136.

[6] FANG Dan, LI Ying, MENG Xianyang, et al. Liquid density of HFE-7200 and HFE-7500 from $T=(283$ to $363)$ K at pressures up to 100 MPa [J]. J Chem Thermodynamics, 2014, 69: 36-42.

[7] FRÖBA A P, LEIPERTZ A. Accurate determination of liquid viscosity and surface tension using surface light scattering (SLS): toluene under saturation conditions between 260 and 380 K [J]. Int J Thermophys, 2003, 24: 895-921.

[8] FRÖBA A P. Simultane bestimmung von viskosität und oberflächenspannung transparenter fluide mittels oberflächenlichtstreuung [D]. Erlangen, Germany: Friedrich-Alexander-Universitt Erlangen-Nürnberg, 2002.

[9] ZHAO Guanjia, BI Shengshan, FRÖBA A P, et al. Liquid viscosity and surface tension of R1234yf and R1234ze under saturation conditions by surface light scattering [J]. J Chem Eng Data, 2014, 59(4): 1366-1371.

[10] LUCASSEN-REYNDERS E H, LUCASSEN J. Properties of capillary waves [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 1970, 2(4): 347-395.

[11] 赵贯甲. 表面光散射法黏度和表面张力实验系统研制及应用 [D]. 西安: 西安交通大学, 2013.

[12] LUCAS K. Phase equilibria and fluid properties in the chemical industry [M]. Frankfurt, Germany: DECHEMA, 1980.

[13] REID R C, PRAUSNITZ J M, POLING B E. The properties of gases and liquids [M]. New York, USA: McGraw-Hill, 1987.

(编辑 荆树蓉)