

氟化聚乙烯高分子材料化学稳定性研究

李晓越, 费逸伟, 杨宏伟, 赵伟

(徐州空军学院, 徐州 221000)

摘要: 分析了聚乙烯高分子材料氟化后化学稳定性增强的原理, 并选用经过氟化处理的聚乙烯微球进行了耐油实验。结果表明, 经氟化处理后的聚乙烯微球表面形成了一层有效的阻隔层, 能够阻止油分子进入微球内部。

关键词: 高分子材料; 聚乙烯微球; 氟化处理; 耐油性

中图分类号: TB484.3; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)03-0055-04

Research on Chemical Stability of Polyethylene Fluoride Material

LI Xiao-yue, FEI Yi-wei, YANG Hong-wei, ZHAO Wei

(Xuzhou Air Force College, Xuzhou 221000, China)

Abstract: The principle of chemical stability enhancement of polyethylene after fluoridation was analyzed. Oil resistance experiment was carried out on polyethylene fluoride microspheres. The results showed that an effective barrier layer forms on the surface of polyethylene fluoride material, which can prevent oil from penetrating inside the material.

Key words: polymer material; polyethylene microsphere; fluoridation; oil resistance

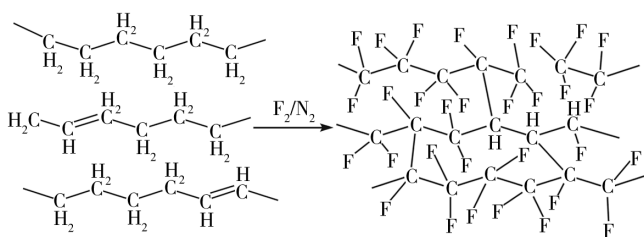
氟是所有元素中电负性最大的, 范德华原子半径又是除氢以外最小的, 而且原子极化率也是最低的, 所以氟原子形成的单键比其他元素原子的单键键能都要大, 键长也较短^[1]。另外, 氟化聚乙烯中的 C—F 键很难以共价键的均裂方式断裂分解, 也很难发生共价键的异裂分解, 因此, C—F 键是非常稳定的, 当遇到化学试剂攻击时, 聚合物分子中首先发生断裂的是 C—C 键而不是 C—F 键。

在聚乙烯结构中引入氟原子以后, 聚乙烯表面致密度增强, 表面性能得到了明显的提升, 使材料不仅对化学试剂具有更高的化学稳定性, 而且可以减少化学试剂可能对材料产生的破坏作用, 因此, 氟化聚乙烯的化学稳定性很高。将其作为化学试剂的包装材料, 不仅能抑制化学试剂分子的扩散, 还可以阻止化学试剂分子侵入到材料内部, 避免包装的溶解和溶胀, 从而进一步延长化学试剂的保存期限。

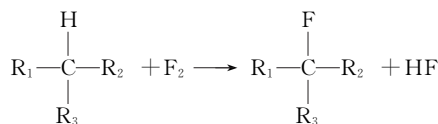
1 氟气氟化处理基本原理

氟气最突出的特点是高的电负性和强的化学反

应性, 由于相比于 C—F 键, F—F 键的键能弱得多, 有机化合物极易发生氟化反应, 且由于大量氟自由基的存在, 含氟的取代或加成反应都比较容易进行。氟原子可以以 C—F 键的形式进入到聚合物表面, 并可能引发交联反应, 具体反应:

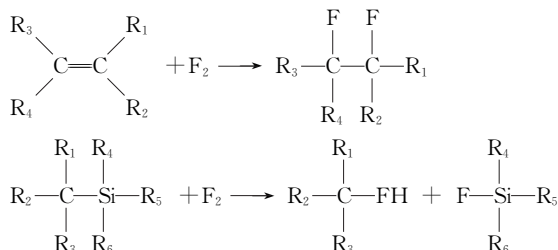


具体化学反应可分为取代反应和加成反应, C—H 键上的氢原子会被氟原子所取代, 形成 C—F 键。表面的碳碳双键以及其他一些共轭结构与氟气发生加成, 形成碳氟键。而一些杂原子(Si, N, O 等)与碳相连的化学键, 也易发生断裂, 而后各自与氟原子成键:



收稿日期: 2011-09-15

作者简介: 李晓越(1985—), 男, 满族, 辽宁人, 徐州空军学院硕士生, 主攻轻质燃料油蒸发损耗控制软浮顶油罐技术。



由于 C—F 键的强极性和强化学稳定性,同时氟原子取代氢原子不但形成了牢固的 C—F 键,还使 C—C 键变得牢固,同时由于氟原子半径比氢原子大,恰好对碳链形成了“屏蔽外套”^[2-6]式保护作用,使其化学反应性能降低,化学稳定性增强。

2 实验

2.1 材料与仪器

材料:HDPE,5502,上海金菲石油化工有限公司(吹塑小球 $D=2\text{ cm}$);未氟化微球(命名为 $0^\#$);采用氟气氟化微球(经四川大学高分子科学与工程学院检测,3 种微球表面氟含量分别为 $283, 226, 190\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^3$,依次命名为 $1^\#, 2^\#, 3^\#$),成都百塑高分子科技有限公司;75 号航空汽油,兰州炼油厂;丙酮(分析

纯),市售。
仪器:电子天平($\pm 0.1\text{ mg}$),BS124S,北京赛多利斯天平仪器厂;干燥箱,101-2,上海实验仪器总厂。

2.2 方法

计算方法参照 ASTM D2684—89 标准测试,按照质量增长量 $=m_n-m$;质量增长率 $=(m_n-m)/m\times 100\%$ (其中 m 为每组小球的初始质量; m_n 为第 n 次称重时每组小球的质量),计算出质量增长量和质量增长率。

2.3 步骤

将 HDPE 小球分成若干组,分别置于常温和温度为 $50, 70, 90\text{ }^\circ\text{C}$ 的油中,每隔一定时间间隔 Δt 取出称重,用丙酮清洗后放入干燥箱($40\text{ }^\circ\text{C}$, 10 min),然后取出称重,每组试样试验时间为 10 d 。

3 结果与讨论

3.1 未氟化微球对油的阻隔效果

未氟化微球在 75 号航空汽油中不同温度条件下的耐油实验数据见表 1,未氟化微球在 75 号航空汽油

表 1 未氟化 HDPE 微球在不同温度条件下的增重率

Tab.1 The weight gain rate of HDPE microspheres in different temperature

Tab.1 The weight gain rate of HDPE microspheres in different temperature												%
	温度 /℃	样品	实验时间/d									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
75 号航 空汽油	50	HDPE	6.32	7.55	7.71	8.10	8.21	8.09	8.16	8.14	8.39	7.97
	70	HDPE	11.03	11.71	11.79	11.88	12.12	12.38	12.20	12.02	11.78	11.85
	90	HDPE	15.30	16.59	17.30	17.50	17.31	17.41	17.10	16.79	16.44	16.58

中的增重率见图 1。

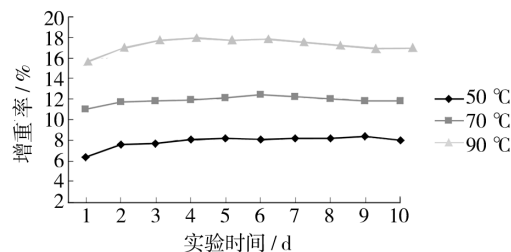


图 1 未氟化 HDPE 微球在不同温度条件下的增重率

Fig.1 The weight gain rate of HDPE microspheres in different temperature

从图 1 可以看出,开始一段时间,增重量会逐渐增加,随着浸泡时间的变长,增重量将逐渐减少,趋于一条直线,并维持这一增重量。高分子材料“吸纳”油

分子的多少和温度有很大关系,从图 1 可以看出在 3 种不同温度条件下,增重率是 3 条不交叉的曲线。随着温度的升高,高分子材料分子链运动加剧,分子链之间将产生较大的“空隙”,从而更多的油分子将渗透扩散到“空隙”中去。然而,由于微球内部是密闭的环境,油分子通过高分子材料后扩散到微球内部空间,油分子浓度迅速增加,很快达到平衡,这时微球内部空间和高分子材料中无法再“吸纳”更多的油分子,而最终达到饱和状态。

3.2 氟化微球对油的阻隔效果

氟化 HDPE 微球在 75 号航空汽油中的实验数据见表 2,氟化 HDPE 微球在不同温度下的增重率见图 2。

表 2 氟化 HDPE 微球在 75 号航空汽油中的增重率

Tab. 2 The weight gain rate of HDPE fluoride microspheres in 75[#] aviation gasoline %

样品		实验时间 / d									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
HDPE 50 °C	1 [#]	1.25	2.42	3.58	4.80	6.00	6.81	7.28	7.64	7.95	8.07
	2 [#]	1.99	3.80	5.61	6.90	7.87	8.29	8.44	8.56	8.62	8.71
	3 [#]	5.91	7.51	7.67	8.84	9.13	9.20	9.30	9.44	9.56	9.30
HDPE 70 °C	1 [#]	5.17	10.41	11.55	12.21	12.64	13.09	13.31	13.53	13.83	14.07
	2 [#]	6.56	11.20	12.06	12.52	12.89	13.11	13.25	13.38	13.62	13.58
	3 [#]	11.60	11.67	11.42	11.82	12.10	11.69	11.73	11.77	12.16	12.27
HDPE 90 °C	1 [#]	16.13	20.83	21.22	21.03	21.31	21.33	20.97	20.61	20.79	21.14
	2 [#]	17.81	20.65	21.10	21.04	20.86	20.68	20.64	20.60	20.43	20.81
	3 [#]	18.30	17.32	16.31	15.63	15.74	15.92	15.93	15.94	14.82	15.03

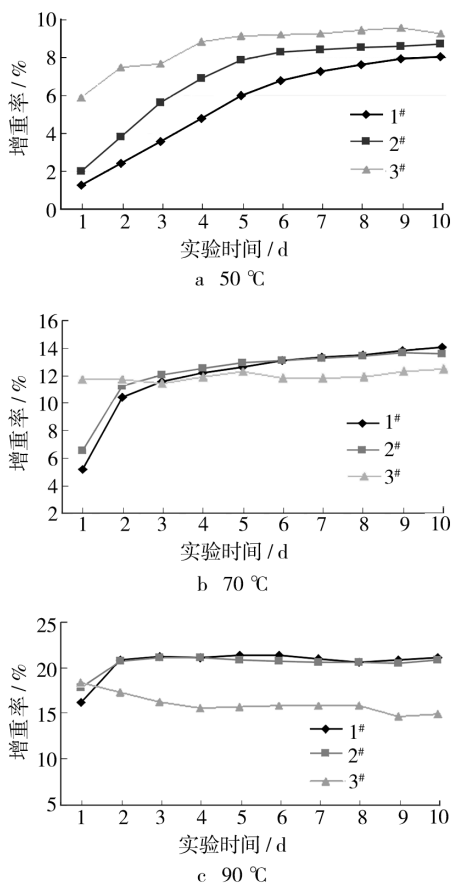


图 2 HDPE 微球在 75 号航空汽油中的增重变化

Fig. 2 The weight gain of HDPE microspheres in 75[#] aviation gasoline

图 2a 的曲线说明,氟化后的 HDPE 在油品中的质量随着实验时间的增加而不断增加。由图显示,3 种不同表面氟含量的微球增重幅度大小依次为:3[#] > 2[#] > 1[#],这与预期的结果相同。1[#] 微球的表面氟含

量最高,氟原子较多地取代了 HDPE 微球表面的氢原子,形成一层类似于聚四氟乙烯^[7-9](PTFE)结构的阻隔层,这一层阻隔层比 2[#],3[#] 微球表面的阻隔层厚,油分子在通过较厚的阻隔层时也较困难,因此,氟化微球的阻隔效果:1[#] > 2[#] > 3[#]。

图中曲线的末端有呈一条直线的趋势,特别是实验的最后 3 d,增重量小于实验前期,由于随着温度的升高,更多的油分子将渗透扩散到分子链间的“空隙”中去。然而,油分子通过高分子材料后扩散到微球内部密闭的空间内,油分子浓度迅速增加,很快达到平衡。而从实验前期的数据中发现,3[#] 微球的质量增长过程较短,快速增重后达到平衡状态,而 1[#] 和 2[#] 微球的质量增长过程较长,比较缓慢地达到平衡状态。这是因为 1[#] 和 2[#] 微球的表面氟含量较高,阻止油分子渗透扩散到高分子材料内的能力也越强,因而进一步证明了氟化层阻隔油分子的作用明显,见表 2。

图 2a 中的曲线没有平行关系,3 条曲线的末端有相交的趋势。由图 2b,c 可见:温度升高后,高分子材料分子链运动也相应加剧,产生较大的“空隙”;油分子获得更多的能量,会加速扩散到高分子材料内部。达到平衡状态时,高分子材料的增重量会高于低温时的增重量,但质量增长过程,即油分子扩散过程是不会改变的,所以提高温度,可以看出低温时的质量增长趋势。

当 75 号航空汽油温度升高到 70 °C(如图 2b)时,HDPE 微球在实验第 3 天时出现转折,1[#] 和 2[#] 微球增重量超过 3[#];当 75 号航空汽油温度升高到 90 °C(见图 2c)时,实验第 2 天就出现转折。随着浸泡时间的增加,1[#] 和 2[#] 微球的质量继续增长,由于 3[#] 微球

的表面氟含量最低,最先达到平衡状态,这时微球内部空间和高分子材料中无法再“吸纳”更多的油分子,微球在油品中浸泡的时间越长,其增重量将逐渐减少,最终不再增加,达到一种平衡状态,微球维持一定的增重率,到实验后期,3种微球都达到了平衡状态。

从最后3d的实验数据来看,1[#]微球的增重率最高,其次是2[#]微球、3[#]微球,这和实验的预期结果不同。因为氟化微球在油品中浸泡,油分子首先与类似于聚四氟乙烯(PTFE)结构的氟化层接触,由于氟化层的阻隔作用,油分子不容易渗透到塑料材料内部,这时,表面氟含量越高的微球,其增重量越低(1[#]<2[#]<3[#])。不过表面氟化层是非常薄的一层阻隔层(5~100 nm)(氟气氟化反应只发生在塑料极薄的表面5~100 nm),油分子虽然通过这层阻隔层困难,实际上还是有油分子通过。随着浸泡时间变长或温度的升高,更多的油分子会渗透扩散到高分子材料基体内部,只要高分子材料内部未达到平衡,其质量会不断增加,图2b中的实验后期反映了这种趋势。当油分子完全占据了高分子材料“空隙”,即达到了饱和平衡后,质量将不会增加,从图中反映出一条直线关系。

氟化微球与未氟化微球达到饱和平衡时的情况是不同的,塑料微球在70℃或90℃的饱和增重量要高于50℃或更低温度。当微球从高温油品中取出放入40℃的烘箱烘干时,油分子将从塑料微球中扩散出来(油分子在 高分子材料中的浓度大于外界空气浓度),因此经过10 min烘干,再称取时增重量必然减少。从表3中的数据可以看出,从烘箱取出10 min

表3 不同时间称取时HDPE微球质量变化对比*

Tab.3 The comparison of the mass changing of HDPE microspheres at different weighting times

样品	从烘箱取出 直接称取	从烘箱取出 5 min后称取	从烘箱取出 10 min后	微球质 量变化
	/g	/g	称取/g	/g
HDPE	0 [#] 10.979 8	10.977 4	10.975 0	0.004 8
	1 [#] 10.177 6	10.177 6	10.177 3	0.000 3
	2 [#] 10.689 1	10.688 5	10.688 0	0.001 1
	3 [#] 10.708 1	10.706 8	10.706 5	0.001 6

*:常温条件下浸泡于75号航空汽油中60 d后的称取情况

后,质量变化最大的是0[#],其次是3[#],2[#],1[#],说明油分子从氟化微球内部扩散到空气中变得困难,因此,微球表面氟化层的存在使得油分子渗入和渗出都变得困难^[10]。这是因为未氟化微球表面无阻隔层,油

分子容易从高分子材料内部扩散到空气中去,氟化微球表面有一层阻隔层,油分子从高分子材料内部扩散到空气中变得困难^[11-13]。

4 结论

1) 经氟化处理后的聚乙烯材料表面形成了一层阻隔层,这层阻隔层的效果非常明显,其表现为:在材料未达到饱和状态时,阻止溶剂分子进入材料内部,并延缓材料达到饱和状态的时间;当材料达到饱和平衡后,又阻止材料内部的溶剂分子向空气中扩散。

2) 表面氟含量越高,阻隔效果越好,即耐油性越好。1[#]HDPE微球(表面氟含量为283 μg/cm³)在75号航空汽油中的阻隔性提高了30%左右。

参考文献:

[1] 杨宏伟,费逸伟,李源,等. 高分子聚合物表面氟化处理技术研究[J]. 包装工程,2010,31(13):140-142.
YANG Hong-wei, FEI Yi-wei, LI Yuan. Study on Surface Fluorination Technology of Macromolecule Polymers [J]. Packaging Engineering, 2010, 31(13): 140-142.

[2] BANK R E, SWART B E, TATLOW J C. Organofluorine Chemistry[M]. New York: Plenum Press, 1994.

[3] 梁治齐,陈薄. 氟表面活性剂[M]. 北京:中国轻工业出版社,1998.
LIANG Zhi-qi, CHEN Bo. Fluorocarbon Surfactants [M]. Beijing: China Light Industry Press, 1998.

[4] BANK R E. Fluorocarbons and Their Derivatives [M]. London: Macdonald, 1970.

[5] 周冰,张丽叶. 弹性聚四氟乙烯/聚氨酯复合薄膜性能的研究[J]. 中国塑料,2007,21(6):67-70.
ZHOU Bing, ZHANG Li-ye. Study on Properties of Polytetrafluoroethylene/Polyurethane Membranes with Rebound Elasticity [J]. China Plastics, 2007, 21(6): 67-70.

[6] 董文丽. 阻隔性包装材料及生产技术的发展[J]. 包装工程,2009,30(10):177-120.
DONG Wen-li. Application and Development of Barrier Packaging Materials and Their Production Technologies [J]. Packaging Engineering, 2009, 30(10): 117-120.

[7] 王波,易建政,祁立雷. 弹药包装高阻隔防潮封套材料透湿性研究[J]. 包装工程,2010,31(13):47-51.

的干燥时间能够合理安排生产工序和产品质量检测时间。在实验中得到的专色油墨密度干退变化规律可以对印刷品抽样密度进行控制,并能够根据该规律在印刷各环节中进行合理补偿,减少由于专色油墨的干退密度现象而使印品产生废品率的影响。

参考文献:

- [1] 王利捷,朱元泓. 四色印刷实地色标准及其允差范围的测定[J]. 武汉大学学报, 2005, 30(10): 936-939.
WANG Li-jie, ZHU Yuan-hong. Experiment and Measurement for Acquiring Solid Standards of Four Colors Metal Printing[J]. Geomatics and Information Science of Wuhan University, 2005, 30(10): 936-939.
- [2] 李茂斌,张海燕. 墨层厚度与实地密度关系数学建模[J]. 包装工程, 2007, 28(10): 121-122.
LI Mao-bin, ZHANG Hai-yan. Modeling of the Relationship between Ink Thickness and Solid Density[J]. Packaging Engineering, 2007, 28(10): 121-122.
- [3] 刘昕. 印刷工艺学[M]. 北京: 印刷工业出版社, 2005.
LIU Xin. Printing Technology[M]. Beijing: Printing Industry Press, 2005.
- [4] 廉洁. 正确地理解和掌握实地密度值[J]. 印刷标准化,

1994(1): 10-12.

LIAN Jie. Correctly Understand and Grasp the Solid Density[J]. Printing Quality & Standardization, 1994(1): 10-12.

- [5] 刘淑凤. 基于 PANTONE 色标的专色油墨调配[J]. 印刷杂志, 2008(2): 75-77.
LIU Shu-feng. Spot-color Ink Formulation Base on PANTONE Color Code [J]. Printing Magazine, 2008(2): 75-77.
- [6] 杜功顺. 印刷色彩学[M]. 北京: 印刷工业出版社, 1995.
DU Gong-shun. Color Science and Technology [M]. Beijing: Printing Industry Press, 1995.
- [7] LUO M R, RIGG B. BFD(1:c) Colour-difference Formula Part II — Performance of the Formula[J]. JSoc Dyers Col, 1987, 103(3): 126-132.
- [8] LUO M R, RIGG B. BFD(1:c) Colour-difference Formula Part I Development of the Formula[J]. JSoc Dyers Col, 1987, 103(2): 86-94.
- [9] 冯瑞乾. 印刷原理及工艺[M]. 北京: 印刷工业出版社, 2007.
FENG Rui-qian. Principle and Process Printing[M]. Beijing: Printing Industry Press, 2007.

(上接第 58 页)

- WANG Bo, YI Jian-zheng, QI Li-lei. Vapor Transmission Study of High Barrier Moisture proof Envelop Materials[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(13): 47-51.
- [8] 周加彦,赵江. 正确认识材料的阻隔性[J]. 包装工程, 2007, 28(8): 238-239.
ZHOU Jia-yan, ZHAO Jiang. Accurate Understanding the Barrier Properties of Materials[J]. Packaging Engineering, 2007, 28(8): 238-239.
- [9] 韩永生,郝丽荣,郭利春. 聚四氟乙烯、硅油共同改性聚苯乙烯包装材料的研究[J]. 包装工程, 2010, 31(3): 33-34.
HAN Yong-sheng, HAO Li-rong, GUO Li-chun. Study on PTFE and Silicone Oil Modified Polystyrene Packaging Materials[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(3): 33-34.
- [10] 胡炎清,李子繁,孙红旗. 耐水改性聚乙烯醇涂布膜的研究进展及发展前景[J]. 包装工程, 2010, 31(1): 108-110.
HU Yan-qing, LI Zi-fan, SUN Hong-qi. Research Progress and Development Prospects of Water Resistant

Modified PVA Coated Films[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(1): 108-110.

- [11] 刘彩凤,张晓惠. 基于油墨附着性能的塑料软包装材料印刷适性分析[J]. 包装工程, 2006, 27(6): 98-100.
LIU Cai-feng, ZHANG Xiao-hui. Analysis of Plastic Flexible Packaging Material Printability Based on Printing Ink Adhesion Capability[J]. Packaging Engineering, 2006, 27(6): 98-100.
- [12] 郝喜海. 水溶性塑料包装薄膜的研究、开发与用现状[J]. 包装工程, 2004, 25(4): 175-176.
HAO Xi-hai. The Study, Development and Application of Soluble Plastic Packing [J]. Packaging Engineering, 2004, 25(4): 175-176.
- [13] 王明乐,吴晓华,刘剑. 金属表面氧化法表征高阻隔特性液晶聚合物膜的透氧性[J]. 包装工程, 2010, 31(11): 1-5.
WANG Ming-le, WU Xiao-hua, LIU Jian. Characterization of Oxygen Permeability of Liquid Crystal Polymer Film with High Barrier Properties by Ferrous Matrix Surface Oxidation [J]. Packaging Engineering, 2010, 31(11): 1-5.