

## 聚乙烯工程材料氟化层表面形貌及耐油性研究

李晓越, 费逸伟, 杨宏伟

(徐州空军学院 航空油料物资系, 徐州 221000)

**[摘要]** 为了研究聚乙烯工程材料氟化后的表面形貌及耐油性,采用 SEM 和 XPS 对经不同氟化浓度氟化的聚乙烯工程材料表面的形貌和元素含量进行了分析,指出在进行氟化反应时不要过度追求氟化层的厚度,而忽略了氟化层表面的均匀程度。另外,耐油性质量损失实验表明,表面氟含量高的聚乙烯工程材料具有较好的耐油性。

**[关键词]** 聚乙烯; 表面氟化; 形貌; 耐油性

**[中图分类号]** TQ322.3

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2012)02-0061-03

## Research on the Fluorinated Layer Surface Topography and Oil-resistant Property of Polyethylene Engineering Material

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

(Department of Aviation Oil and Material, Xuzhou Air Force College, Xuzhou 221000, China)

**[Abstract]** In order to study the surface topography and oil-resistant property of polyethylene engineering material after fluorination, the topography and surface's element content of polyethylene engineering material in different fluorine concentration were analyzed with scanning electron microscopy and X-ray energy dispersive spectrometer. It pointed out that it does not pursue the thickness of fluorinated layer excessively without paying attention to the surface's homogeneity. Moreover, by oil resistant weight loss experiment, it indicates that the higher surface's fluorine content of polyethylene engineering material has better oil resistant property.

**[Key words]** polyethylene; surface fluorination; topography; oil-resistant

聚乙烯工程材料由于其良好的机械性能,已在油气储运领域被用于输油管道、天然气管道、汽车油箱、油桶等产品中,但为了免受油品和油蒸气的侵入,避免溶解或溶胀<sup>[1-4]</sup>,需要对聚乙烯工程材料进行表面氟化处理,以形成具有优良的阻隔和抗化学侵蚀性能的氟化层。为此,笔者对经不同氟化条件氟化后的聚乙烯工程材料表面的形貌特征和元素含量进行了分析研究。

### 1 实验

选取两个实验组(HDPE,吹塑小球直径为 2 cm),分别在 2%和 4%(均为体积分数,后同)的氟中处理 2 h,用 JSM-5610LV 型扫描电镜<sup>[5]</sup>和 Phoenix 型 X 射线能谱仪<sup>[6]</sup>分别对氟化后的微球进行表面氟化层形貌特征和表面氟化层元素成分分析。然后将表面氟含量

分别为 283,226 和 190  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ (依次命名为 1<sup>#</sup>,2<sup>#</sup>和 3<sup>#</sup>)的氟化微球置于 50  $^{\circ}\text{C}$  的 75 号航空汽油中,每隔一定时间(间隔  $\Delta t$ )取出称量,根据质量变化情况确定其耐油性。称量前用丙酮清洗后放入 40  $^{\circ}\text{C}$  干燥箱烘烤 10 min,每组试样试验时间为 10 d。

耐油性质量损失计算方法参照 ASTM D 2684-89 标准,质量增加百分率  $\eta = (m_n - m) / m$  ( $m$  为每小组球的初始质量,  $m_n$  为第  $n$  次称量时的质量)。

### 2 结果与分析

#### 2.1 氟化层扫描电镜分析

图 1 是 HDPE 试样在 40  $^{\circ}\text{C}$ ,氟气体积分数分别为 2%和 4%的条件下氟化 2 h 后的氟化层表面形貌,氟化层厚度值分别为 5.74  $\mu\text{m}$  和 7.94  $\mu\text{m}$ 。由此可以看出,随着氟气浓度的提高,氟化层厚度明显增加,但

**[收稿日期]** 2011-11-29; **[修回日期]** 2012-02-03

**[作者简介]** 李晓越(1985-),男,满族,辽宁人,硕士生,主攻轻质燃料油蒸发损耗控制软浮顶油罐技术。

**[通信作者]** 费逸伟(1961-),男,江苏人,博士,教授,主要研究方向为材料科学与油品分析。

增加的幅度没有达到 2 倍,表明氟化层厚度的增加变得越发困难。这是因为在氟化过程中,刚开始形成氟化层的反应速度较快,在材料表面形成了比较致密的氟化层,在一定程度上抑制了材料内部的氟化反应,所以从材料氟化层表面形貌中可以看出,氟化过程中材料表面的氟化层厚度与氟气浓度成非线性增加关系。

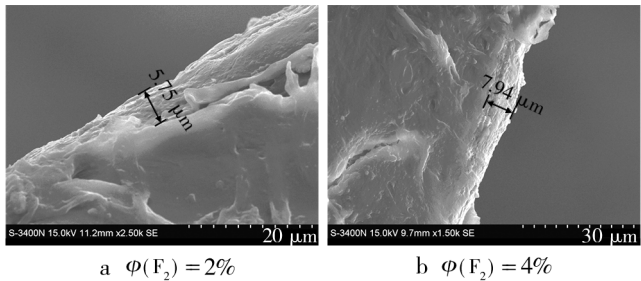


图 1 试样氟化后表面的 SEM 照片

另外还发现,随着氟化浓度的提高,氟化层厚度随之增加后,其表面的平滑性反而变差,说明均匀性氟化效果变弱。因此,在今后的氟化处理工艺中,要避免过度追求高的氟化浓度,而忽略了氟化层表面的平滑性,否则会使氟化效果不符合要求。

2.2 氟化层 X 射线能谱分析

用计算机采集聚乙烯工程塑料氟化层的 X 射线能谱分析宽谱图后,再标注出每个峰的结合能位置,然后根据结合能的数据在标准手册中寻找对应的元素,结果发现:氟气体积分数为 2% 时,氟化层 X 射线能谱图中除了 F,C 和 O 各自对应的高峰外,Ca 对应的峰不存在,而形成了新的 0.4 keV 处的峰,对应着 N 元素,见图 2a;在氟气体积分数为 4% 的宽谱图中可以观测到 4 个峰,最低场 0.25 keV 处的高峰对应着 C 元素,3.6 keV 处的高峰对应着 Ca 元素,0.35 keV 处的峰对应氟化层中的 O 元素,而氟化层表面所含 F 元素对应 0.6 keV 处的高峰,见图 2b。通过以上分析认为,聚乙烯工程材料氟化层表面的元素成分为 F,C,O,Ca 和 N。

通过 XPS 谱图中的谱峰,设置每个元素谱峰的面积、计算区域等,最后得出聚乙烯工程材料氟化层表面所含 C,O,F,N 和 Ca 等元素的相对含量,并通过计算机自动计算出每个元素的相对原子质量分数,见表 1 所示。

表 1 氟化层的元素含量

| Tab.1 The element content in the fluorinated layer |            |       |      |      |      |
|--|------------|-------|------|------|------|
| $\varphi(\text{F}_2)/\%$                           | 相对原子质量分数/% |       |      |      |      |
|  | F          | C     | O    | N    | Ca   |
| 2  | 36.64      | 53.05 | 8.61 | 1.49 | —    |
| 4  | 39.00      | 52.05 | 8.78 | —    | 0.16 |

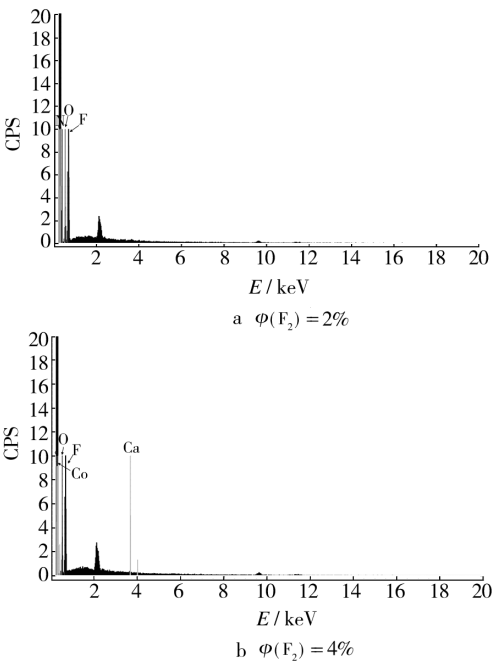


图 2 HDPE 材料表面 XPS 全谱

Fig.2 HDPE surface's XPS full spectrum

氟气浓度不同,氟化层中各元素的含量却基本不变,4% 氟气处理的材料表面氟含量略高于 2% 氟气处理的材料。由此可见,尽管氟气浓度增加了一倍,但氟化层中各元素的含量变化并不明显,说明在一定的氟气浓度下,当氟化反应进行到一定程度的时候,HDPE 材料表面形成的氟化层抑制了进一步氟化反应的进行,所以导致氟化层中的氟含量变化不是很大。另外,氟化后的材料中含有少量的 Ca,N 元素,很可能是氟气中自带的少量杂质,但由于其含量极少,所以对材料表面氟化层的性能几乎没有什么影响。

3 氟化聚乙烯耐油性分析

耐油性分析结果见图 3,图 3 中的曲线说明氟化后的 HDPE 在油品中的质量随着实验时间的延长而不断增加,三种微球质量增加幅度大小依次为:3# > 2# > 1#,这与预期的结果相同。1# 微球表面的氟含量最高,较多的氟原子取代了 HDPE 微球表面的氢原子,形成的氟化层是类似于聚四氟乙烯(PTFE)<sup>[7-9]</sup>结构的阻隔层,这一层阻隔层比 2#,3# 微球表面的要厚,油分子通过较厚的阻隔层时比较困难,因此 1# 微球的耐油性最好。图 3 中 1# 样品的耐油性曲线保持在 2# 曲线下方,3# 曲线在最上方,可见三种氟化微球的阻隔效果由好至坏依次为 1#,2#,3#。

从图 3 中还可以看出,三条曲线的末端有归一化为同一条直线的趋势,特别是在实验的最后三天,质量增量小于实验前期,但由于温度的不断升高,此时有更

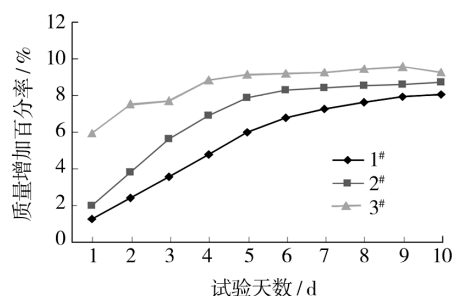


图 3 HDPE 在 75 号航空汽油中的增量变化曲线

Fig. 3 The gaining change in weight of HDPE microspheres in 75# aviation gasoline

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。另外,从实验前期的数据中可以发现,3# 微球的质量增加过程较快,快速增加后达到了平衡状态,而 1# 和 2# 微球的质量增加过程较慢,达到平衡状态所需的时间比较长,这显然是由于 1# 和 2# 微球表面氟化层的氟含量较高,能够有效地阻止油分子渗透扩散到材料内部。

## 4 结论

1) HDPE 氟化层越厚,其表面氟化层越不均匀,氟化后的表面平滑性越不好。因此,在进行氟化反应试验时,要避免过度地追求氟化层厚度,而忽略氟化层表面的均匀程度。

2) HDPE 氟化层除了含有 C, O, F 等主要元素外,还含有 Ca, N 等元素。通过分析得知, Ca 和 N 是氟

化过程中氟气中带有的少量杂质,其含量极少,所以对材料表面氟化层的性能几乎没有什么影响。

3) 表面氟含量越高, HDPE 微球的耐油性和阻隔性越好,尤其是表面氟含量  $283 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  的 1# HDPE 微球,与 2# 和 3# HDPE 微球相比,其在 75 号航空汽油中的阻隔性最好。

## [ 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.
- [2] MILLARD M, BURNS J, SACHDEV B. Proceedings of the International Symposium[J]. N Y London, 1983(2): 773—774.
- [3] BANK R E, SWART B E, TATLOW J C. Organofluorine Chemistry[M]. New York: Plenum Press, 1994.
- [4] 梁治齐,陈薄. 氟表面活性剂[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998.
- [5] 曾毅,吴伟,高建华. 扫描电镜和电子探针的基础及应用[M]. 上海: 科学技术出版社, 2009.
- [6] 朱明华. 仪器分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [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.
- [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.
- [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.

(上接第 37 页)

- [2] 曾华梁,吴仲达,陈钧武,等. 电镀工艺手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 2003.
- [3] 张宏祥,王为. 电镀工艺学[M]. 天津: 天津科学技术出版社, 2002.
- [4] 李志永,李新梅. 镀铬添加剂[J]. 电镀与涂饰, 2002, 21(1): 51—52.
- [5] 赵黎云,钟丽萍. 电镀铬添加剂的发展与展望[J]. 电镀与精饰, 2001, 21(5): 9—10.
- [6] 周琦,史进伟. 电镀铬添加剂的对比研究[J]. 电镀与精饰, 2006, 28(2): 37—39.
- [7] YIN K M, WANG C M. A Study on the Deposit Uniform-

- ity of Hard Chromium Plating on the Interior of Small-diameter Tubes[J]. Surface & Coatings Technology, 1999 (114): 219—223.
- [8] 唐春华. 枪管镀铬的若干问题[J]. 表面技术, 1989, 28(2): 46—47.
- [9] 奚兵. 枪管镀铬夹具的改进[J]. 电镀与环保, 2008, 28(3): 44—45.
- [10] 张金凤,王明生. 电镀层内应力的测试方法[J]. 电镀与精饰, 1997(9): 25—26.
- [11] 王斐霏,任瑞铭. 电镀铬层纳米结构及其热稳定性研究[J]. 中国表面工程, 2007, 20(3): 30—33.