

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.10.020

含氟高分子材料在浓硫酸介质中的耐腐蚀性机理

宗韧哲^{1,2}, 王志强¹, 蔡尚脉³, 陆铭³, 仝毅¹, 黄风雷^{1,2}

(1.北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室,北京 100081; 2.北京理工大学长三角研究院,浙江嘉兴 314019;

3.北京橡胶工业研究设计院有限公司,北京 100143)

摘要:为明晰含氟高分子材料的耐腐蚀性机理,采用分子动力学方法研究了浓硫酸溶液在聚四氟乙烯(PTFE)与聚全氟乙丙烯(FEP)中的扩散行为,计算了浓硫酸溶液中氢离子在不同共混体系模型中的均方位移与扩散系数,并通过PTFE和FEP在不同温度和时间下的浓硫酸浸泡实验,采用质量损失率、扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X射线衍射(XRD)和力学性能分析方法对实验前后的试样进行表征。结果表明,在分子动力学模拟中,浓硫酸中的氢离子在PTFE中的均方位移和扩散系数更大,扩散更剧烈。在常温浸泡实验后,PTFE和FEP都出现了轻微的渗透腐蚀现象,PTFE孔洞上方相连处出现断裂,FEP表面则出现孔洞,两者的质量和力学性能都略微减少。在高温浸泡实验后,PTFE和FEP的孔洞直径均略微增加,质量损失率分别为0.113%和0.091%,断裂伸长率分别下降了34%和9%,但两者的化学结构基本无变化,均体现出了良好的耐腐蚀性,且FEP的耐腐蚀性能表现更优异。

关键词:聚四氟乙烯;聚全氟乙丙烯;耐腐蚀性;浓硫酸;分子动力学

中图分类号: TQ325.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)10-0132-08

Corrosion Resistance Mechanism of Fluorinated Polymer Materials in Concentrated Sulfuric Acid Medium

Zong Renzhe^{1,2}, Wang Zhiqiang¹, Cai Shangmai³, Lu Ming³, Tong Yi¹, Huang Fenglei^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Yangtze Delta Region Academy of Beijing Institute of Technology, Jiaxing 314019, China;

3. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry Co., Ltd., Beijing 100143, China)

Abstract : In order to clarify the corrosion resistance mechanism of fluorinated polymer materials, molecular dynamics method was used to study the diffusion behavior of concentrated sulfuric acid solution in polytetrafluoroethylene (PTFE) and fluorinated ethylene propylene (FEP). The mean square displacement and diffusion coefficient of hydrogen ions in concentrated sulfuric acid solution were calculated in different blend system models. Through concentrated sulfuric acid immersion experiments of PTFE and FEP at different temperatures and times, the samples before and after the experiment were characterized using mass loss rate, scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), and mechanical property analysis methods. The results indicate that in molecular dynamics simulation, the mean square displacement and diffusion coefficient of hydrogen ions in concentrated sulfuric acid in PTFE are larger, and the diffusion is more intense. After the immersion experiment at room temperature, both PTFE and FEP show slight infiltration corrosion, with fractures at the connection above the PTFE holes and holes on the surface of FEP, the mass and mechanical properties of both decrease slightly. After the immersion experiment at high temperature, the holes diameters of PTFE and FEP both slightly increase, and the mass loss rate is 0.113% and 0.091%, respectively. The elongation at break decreases by 34% and 9%, respectively. However, the chemical structures of PTFE and FEP remain basically unchanged, demonstrating good corrosion resistance, and FEP performs better in corrosion resistance.

Keywords : polytetrafluoroethylene ; fluorinated ethylene propylene ; corrosion resistance ; concentrated sulfuric acid ; molecular dynamics

随着现代工业的快速发展,高分子材料在强腐蚀性环境中的作用越来越重要^[1]。含氟高分子材料

是最具代表性的耐腐蚀性材料,被广泛应用于各种复杂环境中^[2]。但在长期强腐蚀性介质与高温环境

通信作者:黄风雷,教授,主要从事材料与冲击动力学等方面研究

收稿日期:2023-07-25

引用格式:宗韧哲,王志强,蔡尚脉,等.含氟高分子材料在浓硫酸介质中的耐腐蚀性机理[J].工程塑料应用,2023,51(10):132-139.

Zong Renzhe, Wang Zhiqiang, Cai Shangmai, et al. Corrosion resistance mechanism of fluorinated polymer materials in concentrated sulfuric acid medium[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(10):132-139.

的影响下,含氟高分子材料也会被渗透腐蚀,导致结构破坏和性能下降,影响材料和器件的正常运行,从而对生产生活和社会安全造成损害^[3-4]。因此,含氟高分子材料的耐腐蚀性研究具有重要的价值与效益。

含氟高分子材料是指主链或侧链的碳原子上含有氟原子的高分子材料,对绝大多数的化学品表现出超强的化学惰性,其中聚四氟乙烯(PTFE)和聚全氟乙丙烯(FEP)是含氟高分子材料中的明星材料^[5-9]。PTFE以四氟乙烯作为单体聚合制得,而FEP是由四氟乙烯和六氟丙烯共聚而成。近些年来,国内外学者对高分子材料的耐腐蚀性能做了大量研究^[10-15]。Xu等^[16]制作了聚多巴胺(PDA)/聚乙烯亚胺(PEI)@PTFE涂层,覆盖致密的PDA/PEI膜后,材料的阻隔性能得到改善,材料的耐腐蚀性能提高了约2~3个数量级。Mu等^[17]研究了不同填料的PTFE复合材料浸泡硫酸溶液的腐蚀情况,计算了材料的腐蚀损失率,观察了复合材料表面的孔隙、孔径与孔隙率。游彦伟等^[18]研究了FEP中空纤维膜耐强酸性能,FEP膜在硫酸溶液中浸泡60 d后,孔径分布变窄,平均孔径变大,化学结构组成没有明显变化。Jiang等^[19]使用一定浓度的硫酸溶液浸泡FEP纤维,FEP纤维的强度和结晶度下降,FEP的化学键没有改变。除实验研究外,分子动力学模拟能够从分子、原子和离子尺度研究液体在聚合物中的扩散行为^[20-24]。Zhang等^[25]采用分子动力学模拟研究了聚乙烯醇(PVAL)在不同浓度乙醇溶液中的溶胀特性,发现水和乙醇在膨胀的PVAL中的扩散系数随膨胀程度增加而线性增加。梅林玉等^[26]通过分子动力学模拟计算了O₂和CO₂小分子在不同聚对苯二甲酸乙二酯/聚乳酸共混物中的扩散系数,研究了小分子的扩散行为。目前,关于浓硫酸溶液在PTFE与FEP材料中扩散的分子动力学模拟研究和两者在不同温度浓硫酸介质中的耐腐蚀性能比较研究仍属空白,且作用机制尚不明确。因此,分子动力学模拟结合浸泡实验表征的方法为笔者的研究带来了新思路。

笔者先利用分子动力学模拟研究了浓硫酸溶液在含氟高分子材料中的扩散行为,从微观尺度为实验研究提供参考。由于时间、温度和材料自身性质等因素都对腐蚀过程有着重要影响,因此对PTFE与FEP材料进行长时间不同温度下的浓硫酸

浸泡实验,通过质量、细观表面、红外官能团、晶体结构和力学性能变化比较与分析了两种含氟高分子材料的耐腐蚀性能和机理,为PTFE与FEP耐腐蚀性机制研究和包覆强腐蚀性物质材料选择提供了参考。

1 分子动力学模拟

1.1 共混体系模型的建立

分子动力学模拟研究通过使用Materials Studio (MS)软件完成,模拟常温下浓硫酸溶液中的氢离子在PTFE和FEP中的扩散行为。利用MS中的Visualizer模块分别建立H⁺,SO₄²⁻,H₂O及18个单元的PTFE和FEP分子链模型,通过Forcite模块对模型进行几何优化,再使用Amorphous Cell模块参考实际实验体系分别建立PTFE/浓硫酸溶液和FEP/浓硫酸溶液共混体系模型,如图1所示。浓硫酸的质量分数设置为98%,共混体系模型密度均设置为PTFE和FEP的实际密度2.15 g/cm³,分别对两组共混体系模型进行能量优化处理,获得接近实验的几何构象。

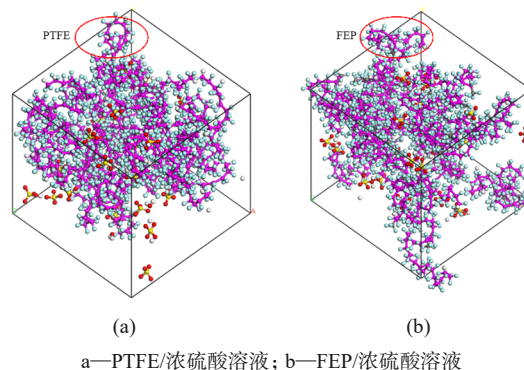


图1 PTFE/浓硫酸溶液和FEP/浓硫酸溶液共混体系模型

1.2 分子动力学计算

在进行分子动力学计算前,首先分别对能量优化后的两组共混体系模型进行退火处理,温度从300 K上升到500 K再下降到300 K。退火处理完成后,再分别对模型进行动力学弛豫。在298 K的温度下,分别对两组模型进行500 ps的等温等压系综(NPT)动力学模拟,再进行500 ps的正则系综(NVT)动力学模拟,时间步长为1 fs。最后对稳定平衡后共混体系模型的均方位移与扩散系数进行计算,分析浓硫酸溶液中的氢离子在PTFE和FEP材料中的扩散行为。

本模拟采用的是COMPASS力场,几何优化采用的是Smart算法,使用Forcite模块进行共混模型

的优化与动力学计算。静电相互作用采用Ewald方法设置,范德华力采用Atom Based方法设置。温度使用Nose法控制,压力使用Berendsen法控制。

2 实验部分

2.1 主要原材料

PTFE:PDR106,江苏理文化工有限公司;

FEP:D611,山东东岳神舟新材料公司;

浓硫酸:优级纯,浓度为95.0%~98.0%,北京通广精细化工公司。

2.2 主要仪器及设备

超纯水机:CSR-1-20(II)型,北京爱思泰克科技开发公司;

电子天平:T-214型,北京赛多利斯仪器系统有限公司;

恒温箱:DGG-9123A型,上海森信实验仪器有限公司;

场发射扫描电子显微镜(SEM):S-4800型,日本日立公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet IS 50型,美国Thermo Scientific公司;

X射线衍射(XRD)仪:D8 advance型,德国Bruker AXS有限公司;

拉力试验机:AI-7000M型,中国台湾高铁检测仪器有限公司。

2.3 浓硫酸浸泡处理

将PTFE和FEP原料通过标准工艺制备成一定规格制件,再将含氟高分子材料裁剪成规格为20 mm×10 mm×2 mm,50 mm×25 mm×2 mm和75 mm长的1A型哑铃的试样,分别用于分析实验前后试样的质量变化、微观表征和力学性能。将试样放置于常温与高温处理下的浓硫酸环境中浸泡28 d,高温处理是将试样浸泡在浓硫酸中每天在120℃环境中静置5 h。

2.4 测试及表征

(1)质量损失率测试。

在进行浸泡实验前,先称量每个试样在空气中的质量(m_0),然后将试样在浓硫酸溶液中完全浸泡,按一定的天数(7,14,21,28 d)取样测量。用去离子水将试样表面残留溶液洗涤干净,再用滤纸拭干,称量试样浸泡后在空气中的质量(m_i)。从溶液中取出到测量完成,每个试样用时不超过2 min,每次取3个试样的平均值。含氟高分子材料试样的质量损

失率计算公式见式(1)。

$$M_i = \frac{m_0 - m_i}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: M_i 为浸泡第*i*天后的质量损失率,单位%; m_0 为浸泡前试样在空气中的质量,单位g; m_i 为浸泡第*i*天后试样在空气中的质量,单位g。

(2)微观形貌与结构表征。

采用SEM对含氟高分子试样实验前后表面微观形貌进行表征。

使用FTIR仪的衰减全反射(ATR)模式对试样进行测试,分辨率为4 cm⁻¹,扫描次数为16次,扫描范围为400~4 000 cm⁻¹,为确保测试结果的准确可靠,测试时保持测试的压力大小一致。

通过XRD仪对试样连续记谱扫描,管电压40 kV,管电流30 mA,扫描速率10°/min。

(3)力学性能测试。

拉伸试验是指在承受轴向拉伸载荷下测定材料特性的试验方法,用来评价高分子材料抵抗拉伸变形与破坏的能力。含氟高分子材料在腐蚀过程中的力学性能通常会发生改变,笔者采用国家标准GB/T 1040.2-2022,利用公式(2)测试实验前后试样的断裂伸长率,以考察含氟高分子材料在不同温度浓硫酸溶液中的腐蚀程度。

$$\varepsilon_b = \frac{L_b - L_0}{L_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: ε_b 为断裂伸长率,单位%; L_b 为试样断裂时的标距,单位mm; L_0 为试样的初始标距,单位mm。

3 结果与讨论

3.1 分子动力学模拟结果分析

均方位移是指粒子移动后的位置相对于参考位置随时间变化的统计量,其计算方法见式(3)。均方位移是衡量粒子在空间中随时间推移而扩散程度的重要参数,均方位移越大,粒子运动越剧烈。分子动力学模拟结束后,可以得到氢离子在聚合物中扩散的均方位移曲线,如图2所示。由图2可以看出,浓硫酸中的氢离子在PTFE中的均方位移大于FEP,说明氢离子在PTFE材料中的扩散运动更剧烈。

$$D_{MS} = \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle \quad (3)$$

式中: D_{MS} 为均方位移; $r_i(t)$ 是*t*时刻某一粒子*i*在笛卡尔坐标系中的位置矢量; $r_i(0)$ 是初始时刻某一粒子*i*的位置矢量。

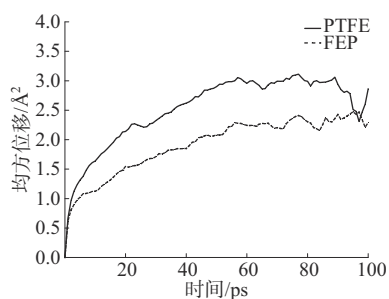


图2 浓硫酸溶液中的氢离子在PTFE和FEP中的均方位移

扩散系数是衡量粒子扩散行为的一个重要指标,浓硫酸中的氢离子在聚合物中的扩散系数可以根据 Einstein 关系式求得,其计算方法见式(4)。公式(4)中的微分近似于均方位移对时间微分的比值,即均方位移曲线的斜率 a ,扩散系数 D 计算公式可简化为 $D = a/6$ 。利用最小二乘法对两种共混体系均方位移曲线的中间段线性部分进行拟合,获得了拟合直线的斜率 a ,计算得到浓硫酸中的氢离子在PTFE和FEP共混体系中的扩散系数分别为 $4.58 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 与 $3.32 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 。氢离子在PTFE中的扩散系数大于FEP,表明氢离子在PTFE中的扩散程度更大。与结构对称的线型材料PTFE相比,FEP为结构不对称的支链型含氟高分子材料,支链在一定程度上能阻碍离子的扩散行为。氢离子在PTFE材料中的均方位移与扩散系数更大,扩散更剧烈,导致浓硫酸溶液对PTFE的侵蚀程度大于FEP。温度会影响扩散强弱,但并不改变扩散趋势^[27],因此推测随着环境温度的上升,氢离子热运动增强,在PTFE和FEP中的扩散运动更剧烈。

$$D = \frac{1}{6N} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle \quad (4)$$

式中: D 为扩散系数; N 为扩散粒子的总个数。

3.2 质量变化分析

PTFE与FEP浸泡在不同温度的浓硫酸溶液中,质量损失率随时间变化如图3所示。由图3可以看出,PTFE和FEP经过浓硫酸浸泡后的质量都随着浸泡时间的增加而减小,但两种高分子材料的质量损失率值都小于0.12%。PTFE在常温与高温浓硫酸浸泡21 d后的质量损失率分别为0.099%与0.113%,之后保持稳定。FEP在常温与高温浓硫酸浸泡14 d后的质量损失率分别为0.083%与0.091%,之后保持稳定。在常温下,浓硫酸会逐渐侵入试样中并腐蚀试样,造成试样质量损失。随着浸泡温度的增加,分子运动更剧烈,浓硫酸对试样

进一步侵蚀,试样表面孔隙面积相对变大,试样的腐蚀程度加深,同一时间下经过高温处理的试样质量损失比常温处理的试样稍大。PTFE与FEP在第7 d的质量损失率都为0,表明两种材料在一定时间内对于浓硫酸均具有较强的耐受性。PTFE在第21 d和第28 d的质量损失率相同,表明在第21 d后浓硫酸对PTFE的侵蚀已达到平衡;FEP则在第14, 21, 28 d的质量损失率相同,表明在第14 d后浓硫酸对FEP的侵蚀已达到平衡。结合分子动力学模拟的结果可知,氢离子在PTFE中的扩散程度更大。经过不同温度浓硫酸浸泡后,PTFE的最终质量损失率值均大于FEP。浓硫酸对PTFE腐蚀时间更长,腐蚀程度更深,造成PTFE质量损失更大。FEP与PTFE相比,含氟量更高,侧链对主链屏蔽作用更大,材料的致密性要更高,溶液不易渗透入基体。在经历不同温度浓硫酸浸泡后,两种含氟高分子材料都体现出了良好的耐腐蚀性能,且FEP表现更为优异。

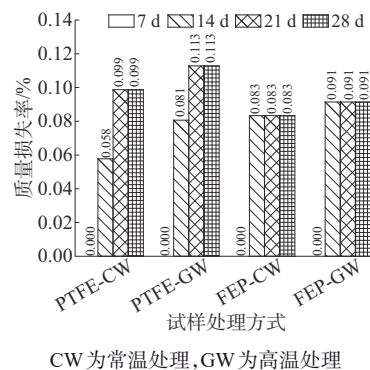
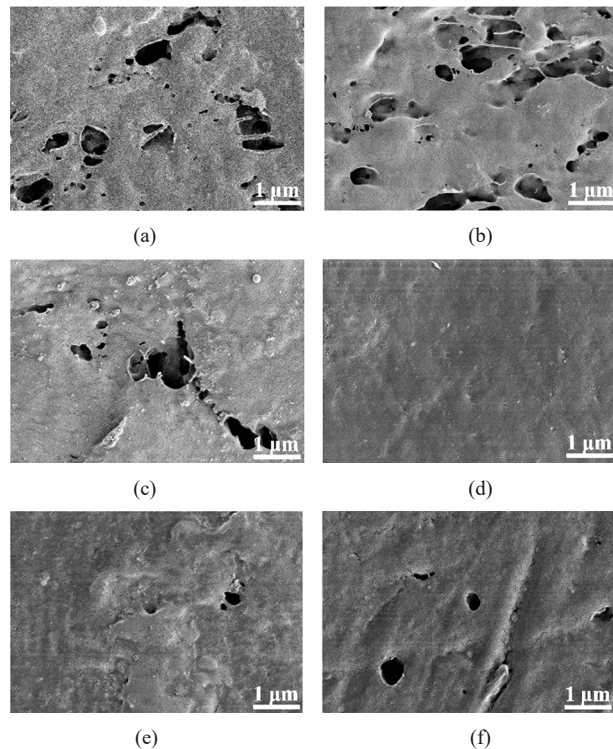


图3 PTFE与FEP在浓硫酸中浸泡不同时间的质量损失率

3.3 微观形貌与结构表征分析

为了更加直观地分析PTFE和FEP表面的腐蚀情况,通过SEM对试样进行形貌观察,如图4所示。图4a中,PTFE原样已有一定数量的孔洞,孔洞大小各异,形状多为椭圆,孔洞上方具有相连的“拱形桥”结构,其余表面较为平整。如图4b和图4c,经过28 d的浓硫酸浸泡实验后,PTFE孔洞上的“拱形桥”结构出现了断缺的情况,随着温度的升高,断缺的现象没有发生明显变化,孔洞的直径略微增加。如图4d所示,FEP在实验前表面较为平整光滑,局部有起伏和少量分散单孔。在图4e和4f中,经过28 d的浓硫酸浸泡实验后,FEP表面出现了一定数量的孔洞,并且随着浸泡温度的提高,孔洞的数量与直径略微增加。在浓硫酸溶液与温度的作用下,两种

材料表面都受到了一定程度的破坏。随着温度的升高,浓硫酸溶液更加容易进入试样内部,导致腐蚀程度增加。PTFE除原有孔隙外的其余区域依旧平整,孔洞上方相连部分出现断缺,随着浸泡温度的升高,孔洞的直径略微增加;FEP经过浓硫酸浸泡后有孔洞产生,且随温度的升高孔洞的数量与直径略微增加。与FEP相比,PTFE实验前孔洞已经较多,受浓硫酸腐蚀和升温的影响更大,腐蚀程度更深,这与分子动力学模拟和质量变化分析的结果一致。

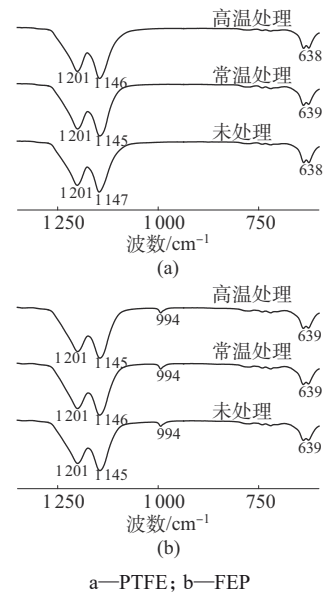


PTFE:a—实验前;b—常温处理;c—高温处理
FEP:d—实验前;e—常温处理;f—高温处理

图4 PTFE和FEP在浓硫酸中浸泡28 d前后的SEM照片

对实验前后PTFE和FEP试样进行FTIR测试,所得谱图如图5所示。在图5a中,1201 cm^{-1} 和1147 cm^{-1} 处分别对应于PTFE的 $-\text{CF}_2$ 特征基团的不对称伸缩振动峰与对称伸缩振动峰,638 cm^{-1} 处对应于PTFE的C—F弯曲振动峰。在图5b中,1201 cm^{-1} 和1145 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应于FEP中的 $-\text{CF}_2$ 基团的不对称伸缩振动峰与对称伸缩振动峰,994 cm^{-1} 处为 $-\text{CF}_3$ 基团的伸缩振动峰,639 cm^{-1} 处对应于FEP的C—F弯曲振动峰。图5中,FEP经过28 d的不同温度处理的浓硫酸溶液的浸泡后,特征峰的位置与强度并未发生明显变化,试样的FTIR谱图基本没有改变,没有新的官能团产生;

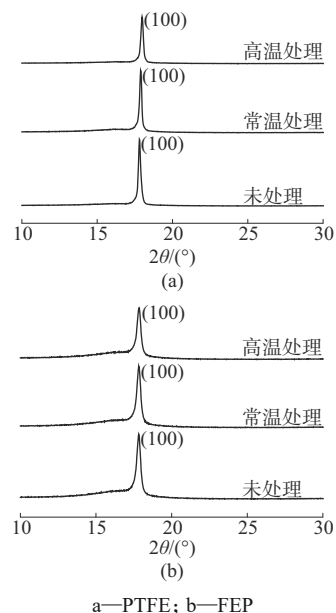
而PTFE中 $-\text{CF}_2$ 基团的对称伸缩振动峰随着不同温度浓硫酸浸泡处理后都发生了红移,说明PTFE材料中 $-\text{CF}_2$ 基团与此时的溶液产生了界面相互作用,化学键长度的增加或键的强度减小,伸缩振动频率减小,导致特征峰向低频方向移动。



a—PTFE; b—FEP

图5 PTFE和FEP在浓硫酸中浸泡28 d前后的FTIR谱图

为了进一步对两种含氟高分子材料试样实验前后的晶体结构进行观察,对试样进行了XRD测试,结果如图6所示。在图6a中,PTFE材料的特征衍射角为 17.8° ,对应于PTFE的(100)晶面。在图6b中,FEP材料的特征衍射角 2θ 为 17.8° ,对应于FEP的(100)晶面。PTFE与FEP在浸泡实验前后的XRD



a—PTFE; b—FEP

图6 PTFE和FEP在浓硫酸中浸泡28 d前后的XRD谱图

峰位基本保持一致,没有新的衍射峰出现,说明PTFE与FEP的晶体结构类型基本没有变化。但实验后两种含氟高分子材料衍射峰强度下降,这可能是由于浓硫酸溶液渗透到结晶区,破坏了大分子的规整性和有序结构,导致晶面强度呈下降趋势。

3.4 力学性能分析

PTFE与FEP的断裂伸长率测试结果如图7所示。由图7看出,实验前后FEP的断裂伸长率均远大于PTFE。PTFE的分子是通过紧密排列的氟原子包围碳原子而形成的线型链结构,使得PTFE具有较高的强度和刚性,同时这种线型结构也限制了其分子链的运动能力,使得在受力时更难产生伸长,因此PTFE的断裂伸长率较低。而FEP的分子结构相对较为非线型,使得FEP链段相对柔软且强度较低,其分子链更具灵活性,容易发生伸长和移动,导致FEP的断裂伸长率较高。经不同温度的浓硫酸溶液浸泡28d后,常温下PTFE和FEP的断裂伸长率都下降了5%;高温处理后PTFE和FEP的断裂伸长率分别下降了34%和9%。PTFE与FEP试样的断裂伸长率减小,力学性能下降。经过浓硫酸浸泡后,两种试样表面均受到了一定程度的破坏,试样分子链的断裂和降解使得聚合物的平均分子量下降,界面缺陷增加,受力时缺陷区域容易产生局部应力集中,有效的力传递减弱,导致试样更容易被拉断。随着温度的升高,材料中大分子的柔韧性被改善,分子链热运动加剧,分子间的结合强度减弱。FEP受腐蚀程度要小,界面缺陷更少,FEP比PTFE的断裂伸长率在不同温度下下降得都要小。由于两种试样存在一定的厚度,浓硫酸对试样的腐蚀作用主要发生在表面,中间材料保持稳定,中间层力学性能的支撑导致材料力学性能下降均较小,材料仍能够保持较好的力学性能。根据数据对比可知,两种含氟高分子材料均表现出较好的耐腐蚀性,且FEP的力学性能下降更少。

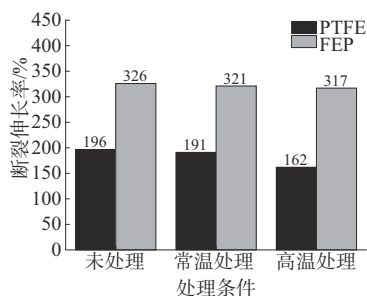


图7 PTFE和FEP在浓硫酸中浸泡28d前后的断裂伸长率

3.5 耐腐蚀性机理

浓硫酸溶液会侵蚀试样导致材料表面被破坏,质量和力学性能稍有下降,但没有改变两种含氟高分子材料的化学结构。PTFE和FEP都拥有最强含碳化学单键碳氟键,氟原子电负性极高,它们紧密排列在碳原子的周围而形成了保护层,使得两种材料都具有良好的耐腐蚀性能。首先,浓硫酸中的氢离子在PTFE中的扩散系数更大,扩散更剧烈,使得浓硫酸溶液对PTFE的侵蚀程度大于FEP。再者,FEP的特征峰在浸泡实验前后基本无变化,PTFE中的一CF₂基团的对称伸缩振动峰经过不同温度浸泡实验后均发生了红移。这说明FEP分子内结合比PTFE更加牢固,一定程度上阻碍浓硫酸溶液侵蚀的能力更强。由于FEP的含氟量高于PTFE,FEP保护层的屏蔽作用强于PTFE。此外,PTFE为结构对称的线型含氟高分子材料,FEP为结构不对称的支链型含氟高分子材料。因此FEP的结晶性没有PTFE高,加工性能比PTFE好,加工出来的FEP样品比PTFE孔隙更少,表面更加平整,材料致密性更高,浓硫酸不易渗透入基体。

4 结论

(1)通过分子动力学模拟研究了浓硫酸溶液中的氢离子在PTFE和FEP中的扩散行为,氢离子在PTFE中的扩散系数更大,扩散更剧烈,对PTFE材料的侵蚀程度更深。

(2)在浓硫酸浸泡实验条件下,浓硫酸进入试样内部造成侵蚀,两种含氟高分子材料表面均受到了一定程度的破坏,力学性能都稍有下降,但化学结构基本没有改变。含氟高分子材料PTFE和FEP由于具有稳定的碳氟键与独特的保护层结构,均表现出良好的耐腐蚀性。

(3)随着浸泡实验温度的增加,试样的腐蚀程度加深,质量损失增加,表面孔洞略微变大,力学性能进一步下降。在常温与高温浸泡实验中,FEP的质量损失和力学性能下降幅度比PTFE都要小,FEP的耐腐蚀性能优于PTFE。

参考文献

- [1] Rachid H, Rajaa S, Zakaria B, et al. Polymer composite materials: A comprehensive review[J]. *Composite Structures*, 2021, 262. DOI: 10.1016/j.compstruct.2021.113640.
- [2] 孙建英,卿凤翎.高性能有机氟材料制备科学及应用进展[J]. *化工进展*, 2020, 39(9):3 395-3 402. Sun Jianying, Qing Fengling. Progress in preparation and application of high performance fluorinated organic materials[J]. *Chemical*

- Industry and Engineering Progress, 2020, 39(9):3 395–3 402.
- [3] Peng T Y, Xiao R H, Rong Z Y, et al. Polymer nanocomposite-based coatings for corrosion protection[J]. Chemistry, an Asian Journal, 2020, 15(23):3 915–3 941.
- [4] 金维则, 陆国林, 李永军, 等. 耐极端条件含氟材料的研究进展[J]. 化学学报, 2018, 76(10):739–748.
Jin Weize, Lu Guolin, Li Yongjun, et al. Recent advances in fluorine-containing materials with extreme environment resistance [J]. Acta Chimica Sinica, 2018, 76(10):739–748.
- [5] Blanksby S J, Ellison G B. Bond dissociation energies of organic molecules[J]. Accounts of Chemical Research, 2003, 36(4): 255–263.
- [6] 刘文璐, 姜超, 权慧, 等. 两种聚四氟乙烯微孔膜的结构和性能比较[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(7):122–127.
Liu Wenlu, Jiang Chao, Quan Hui, et al. Comparison of structure and properties of two kinds of PTFE microporous membranes[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(7):122–127.
- [7] Peng H. Synthesis and application of fluorine-containing polymers with low surface energy[J]. Polymer Reviews, 2019, 59(4): 739–757.
- [8] Najoua B, Kaouther K, Abderrahim M, et al. Fluorinated ethylene propylene coatings deposited by a spray process: Mechanical properties, scratch and wear behavior[J]. Polymers, 2022, 14(2): 347–360.
- [9] Ali A, Mohammad N N. A one step self-cleaning surface with robust superhydrophobic and photocatalytic properties: Electrostatic sprayed fluorinated ethylene propylene mixed with nano TiO₂-SiO₂ particles[J]. Ceramics International, 2023, 49(1):57–66.
- [10] 汪怀远, 朱艳吉, 冯新, 等. 腐蚀环境中纤维增强聚四氟乙烯复合材料的摩擦磨损性能研究[J]. 中国塑料, 2009, 23(9):59–62.
Wang Huaiyuan, Zhu Yanji, Feng Xin, et al. Tribological behavior of fibers-reinforced PTFE composites in acid solution[J]. China Plastics, 2009, 23(9):59–62.
- [11] Wang H Y, Yan L, Gao D, et al. Tribological properties of super-amphiphobic PPS/PTFE composite coating in the oilfield produced water[J]. Wear, 2014, 319(1–2):62–68.
- [12] 李春阳, 李微微, 李瑞培, 等. 超高分子量聚乙烯纤维复合表面改性及其橡胶基复合材料的力学性能[J]. 复合材料学报, 2015, 32(2):409–419.
Li Chunyang, Li Weiwei, Li Ruipei, et al. Compound surface modification of ultra-high molecular weight polyethylene fiber and mechanical properties of its rubber matrix composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(2):409–419.
- [13] 李世泽, 崔雨果, 方庆红. 不同填料对氟橡胶在热酸环境下黏弹行为的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(7):74–78.
Li Shize, Cui Yuguo, Fang Qinghong. Effect of different fillers on the fluororubber viscoelasticity in hot acid environment[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2016, 32(7):74–78.
- [14] 谢雄锋, 甘军军, 曾为民, 等. 滚塑成型聚乙烯的耐腐蚀性能研究[J]. 化工装备技术, 2020, 41(4):19–23.
Xie Xiongfeng, Gan Junjun, Zeng Weimin, et al. Research on corrosion resistance of rotational molding polyethylene[J]. Chemical Equipment Technology, 2020, 41(4):19–23.
- [15] Wu Y M, Zhao W J, Lu Z B, et al. Fluorinated graphene film for corrosion control on copper: Experimental and theoretical studies [J]. Carbon, 2021, 179:445–457.
- [16] Xu K X, Sun W, Wang L D, et al. Corrosion protection properties of Janus PTFE coatings in highly corrosive H₂SO₄ solutions[J]. Corrosion Science, 2022, 207. DOI:10.1016/j.corsci.2022.110553.
- [17] Mu L W, Chen J, Shi Y J, et al. Durable polytetrafluoroethylene composites in harsh environments: Tribology and corrosion investigation[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124(5): 4 307–4 314.
- [18] 游彦伟, 肖长发, 王纯, 等. 聚全氟乙丙烯中空纤维膜的制备及性能[J]. 高等学校化学学报, 2017, 38(9):1 678–1 686.
You Yanwei, Xiao Changfa, Wang Chun, et al. Preparation and properties of poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene) hollow fiber membranes[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2017, 38(9):1 678–1 686.
- [19] Jiang Z H, Guo Z G, Jia Z, et al. Chemical stability of novel melt spinning FEP fibers[J]. e-Polymers, 2016, 16(2):171–176.
- [20] Wu H, Xin Y. Molecular dynamics simulation of gas diffusion behavior in polyethylene terephthalate/aluminium/polyethylene interface[J]. Composite Interfaces, 2017, 24(9):915–926.
- [21] Yi Y, Bi P, Zhao X F, et al. Molecular dynamics simulation of diffusion of hydrogen and its isotopic molecule in polystyrene[J]. Journal of Polymer Research, 2018, 25(2):1–6.
- [22] 李彦周, 张鹏, 吴飞, 等. PS/PE-g-MAH及PS/PE相容性评价的分子动力学模拟[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(4):69–73.
Li Yanzhou, Zhang Peng, Wu Fei, et al. Molecular dynamics simulation of miscibility evaluation of PS/PE-g-MAH and PS/PE[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(4):69–73.
- [23] 张艳芳, 杜泓志, 李后英, 等. 采用分子动力学模拟技术研究聚乙烯/脲醛树脂复合材料中水分的扩散[J]. 绝缘材料, 2020, 53(9):37–41.
Zhang Yanfang, Du Hongzhi, Li Houying, et al. Study on moisture diffusion in polyethylene/poly(urea-formaldehyde) composites by molecular dynamics simulation[J]. Insulating Materials, 2020, 53(9):37–41.
- [24] 李韶缘, 孙玲, 蔡恒芳. CO₂和O₂在聚乳酸/聚偏二氟乙烯共混物中扩散行为的分子动力学模拟研究[J]. 中国塑料, 2021, 35(10): 51–55.
Li Shaoyuan, Sun Ling, Cai Hengfang. Molecular dynamics simulation of diffusion behavior of CO₂ and O₂ in PLA/PVDF blend [J]. China Plastics, 2021, 35(10):51–55.
- [25] Zhang Q G, Liu Q L, Chen Y, et al. Microstructure dependent diffusion of water-ethanol in swollen poly(vinyl alcohol): A molecular dynamics simulation study[J]. Chemical Engineering

- Science, 2008, 64(2):334-340.
- [26] 梅林玉, 廖黎琼, 付一政, 等. PET/PLA 共混物中小分子扩散行为的分子动力学模拟[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(12): 179-182, 186.
- Mei Linyu, Liao Liqiong, Fu Yizheng, et al. Molecular dynamics simulation of diffusion coefficients of small molecules in PET/PLA blends[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2012, 28(12):179-182, 186.
- [27] 张涛, 肖霞, 李亚莎, 等. 绝缘油在水和酸共同作用下的分子动力学模拟[J]. 原子与分子物理学报, 2019, 36(1):17-22.
- Zhang Tao, Xiao Xia, Li Yasha, et al. Molecular dynamics simulation of insulating oil under the interaction of water and acid[J]. Journal of Atomic and Molecular Physics, 2019, 36(1): 17-22.

近 250 000 观众人数破纪录

签订单、谈合作, 国际橡塑展商机涌动

2023年4月20日,“CHINAPLAS 2023 国际橡塑展”在深圳国际会展中心完美收官。“CHINAPLAS 2023 国际橡塑展”的成绩单分外亮眼,呈现“爆发式”增长:38万m²展示面积,全球38个国家及地区3905家展商争相亮相,149个国家及地区的248222名专业观众纷至沓来,当中28429为中国港澳台地区及海外的观众,占比11.45%。与2019年广州展相比,观众总人数增长51.99%,与2021年深圳展相比,增长63.16%。

“无论是展会的火爆程度、创新展品的看点,还是观众的数量及质量等,都显著高于预期。观众人数近250000,创下历史新高。我们迎来了阔别3年的海外观众,人数相比2021年深圳展大幅回升,为展会注入无限活力。”展会主办方雅式展览服务有限公司总经理梁雅琪女士表示,“CHINAPLAS的成功举办可谓是占据了天时地利人和。蓄积多时的参展及观展热情在本届展会得以释放。行业上下游面对面交流的需求强烈,海内外买家的购买力强劲,纷纷下订单、采购材料与设备,有展商在展会上收获了30年来最大金额的订单。展商及观众对于展会成效的满意度飙升。橡塑行业复苏信号增多,企业对市场的信心增强,一幅生机勃勃的画卷正在铺开。”

绿色、智能、先进,引领橡塑业高质量发展

展会现场人潮如鲫、气氛高涨,展商诚意满满地“秀”出“看家本领”和“独门绝技”。置身这个年度橡塑“秀场”中,既能看到赫赫有名的“国际巨星”,也可一览数不胜数的后起之秀;既有前沿、火热的先锋科技,也有超高性价比的解决方案。

低碳环保概念大行其道,生物基塑料“天团”突围出圈,生物降解塑料、消费后再生塑料在多个领域的创新应用大放异彩。包装领域的单一材质超高阻隔薄膜、易揭膜、预制菜包装方案等势头正劲。新能源高歌猛进,POM,POE,PA等应用于光伏、风能、氢能清洁能源的大量解决方案夺人眼球。汽车轻量化、智能化成汽车趋势,展会上的动力电池、高压连接器、充电桩、充电枪、快充电缆、智能座舱等材料及成型创新方案引人驻足。降噪、免喷涂、阻燃、低介电、抗菌及易清洁材料在电子电气领域的应用令人期待,模内注塑IMR,IML,IME等工艺备受青睐。数智化转型已成为橡塑行业的

主流发展方向,在机械展区,全电动注塑机、多层厚壁透镜注射成型方案、协作机器人、超高速PVC管材挤出生产线、自动化柔性生产、工厂物联网解决方案、工厂智能物流、仓储系统、3D打印等,激情演绎橡塑科技加“塑”度。塑料橡胶渗透电子、汽车、包装、建材、医疗、体育休闲等多个下游应用行业,正“塑”造着人类美好生活。

展会同期举办的活动精彩纷呈,“科学家论坛”、“专精特新橡塑‘星势力’”、“科技讲台”、“CHINAPLAS x CPRJ 塑料回收再生与循环经济论坛暨展示会”、“设计 x 创新”、“模塑赋能优质产品技术论坛”、“应用研讨荟”、“塑说市场大本营”、“橡塑高校精英计划”人才对接交流会等场场爆满。每场活动都各具特色,主题鲜明,紧扣塑料行业走势与热点,云集各界精英把脉产业发展。展会期间还组织了多场商贸配对活动,现场气氛热烈。

盛况空前,展商观众好评如潮

“CHINAPLAS 2023 国际橡塑展”推出海量创新解决方案,助力智能、高效、降本、减碳,契合了业界提升产能、提升产品品质、降低成本等需求。业内人士在这里签订单、谈合作,面对面交流、探索、提技、赋能,不仅拓宽了眼界又打开了脑洞,以及挖掘资源、储备技术、拓展人脉,收获满满的行程。对于本届展会,展商及观众的满意度飙升。

不负载誉,展会完美收官,“碳”索橡塑可持续未来,永不止步。感谢所有的相遇,感谢各位业界人士的认可与支持!“CHINAPLAS 国际橡塑展”单年深圳、双年上海轮流举办,下届展会将于2024年4月23日-26日强势回归上海·虹桥·国家会展中心。期待来年相会!

错过的,没看够的,欢迎“云上逛展”,扫描二维码回看现场盛况。



想了解更多详情,请浏览展会官网 www.ChinaplasOnline.com 或电邮至 Chinaplas.pr@adsale.com.hk。

(雅式展览服务有限公司)