

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.09.006

PE-UHMW/GO 复合材料的吸水率及耐腐蚀性研究^{*}

黄华栋^{1,2}, 庞文超², 黄国栋², 赵永武²

(1. 苏州工业职业技术学院, 江苏苏州 215104; 2. 江南大学机械工程学院, 江苏无锡 214122)

摘要: 为了提高超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)的耐腐蚀性能,采用改良 Hummer 法制备了氧化石墨烯(GO),通过液相超声混合后热压成型的方法制备 GO 质量分数为 0.1% 的 PE-UHMW/GO 复合材料。将纯 PE-UHMW 和 PE-UHMW/GO 复合材料浸泡在纯水、70% 硫酸溶液、50% 盐酸溶液、20% 氢氧化钠溶液中,通过考察其质量随时间的变化,研究加入 GO 对 PE-UHMW 吸水性能和耐腐蚀性能的影响。结果表明,GO 的加入提高了 PE-UHMW 的吸水性,同时也提高了其在含氧酸、非含氧酸和碱性环境下的耐腐蚀性能。另外,其在含氧酸和碱性环境下的耐腐蚀性能优于非含氧酸环境。可以通过添加极少量 GO 的方式,提高 PE-UHMW 的耐腐蚀性能。

关键词: 氧化石墨烯; 超高分子量聚乙烯; 耐腐蚀性; 复合材料; 吸水率

中图分类号: TH145.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)09-0031-04

Study on Water Absorption and Corrosion Resistance of PE-UHMW/GO Composites

Huang Huadong^{1,2}, Pang Wenchao², Huang Guodong², Zhao Yongwu²

(1. Suzhou Institute of Industrial Technology, Suzhou 215104, China;

2. School of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract : In order to improve the corrosion resistance of ultra high molecular weight polyethylene(PE-UHMW), graphene oxide(GO) is prepared by the modified Hummer method, and the PE-UHMW / GO composites(the mass fraction of GO is 0.1%) were prepared by liquid phase ultrasonic mixing and then hot pressing. The pure PE-UHMW and PE-UHMW / GO composites were soaked in pure water, 70% H₂SO₄ solution, 50% HCl solution, 20% NaOH solution respectively, through the investigation of the quality changes with time, the effects of GO on water absorbent and resistant corrosion performance of PE-UHMW was studied. The results show that the addition of GO can improve the water absorption of PE-UHMW, and it also can improve the corrosion resistance in the oxygenated acid, non oxygenated acid and alkaline environment. In addition, its corrosion resistance in the oxygenated acid and alkaline environment is better than the non oxygenated acid environment. The corrosion resistance of PE-UHMW can be improved by adding a small amount of GO.

Keywords : graphene oxide ; ultra high molecular weight polyethylene ; corrosion resistance ; composite ; water absorption

超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)是一种耐腐蚀性优良的材料,并具有较好的化学稳定性、良好的耐冲击性能、优异的耐低温性能和较高的耐磨损性能,使其在化工机械中获得广泛应用^[1-2]。一般的金属材料耐腐蚀性能都较低,采用 PE-UHMW 材料代替金属制成耐酸泵、水泵、传动机械、齿轮、轴套、管道等,不仅其使用寿命大大延长,而且成本大幅降低。虽然 PE-UHMW 的使用已较为普遍,但其表面硬度、抗疲劳性能较低等限制了其应用,因此对其性能进行改善是非常重要的。

碳纳米材料可以作为聚合物的填充物来提高聚合物的性能,如碳纳米管^[3]、炭黑^[4]和石墨烯(GNS)^[5]等。在碳家族中, GNS 具有优异的力学性能^[6],但在实际应用中,为了充分发挥其优良性能,

需要改善其较低的分散性和溶解性,必需对其进行功能性活化处理。氧化石墨烯(GO)是 GNS 功能化后的衍生物,基本结构同 GNS 一样,为二维平面结构,其片层表面和边缘富含大量的含氧活性基团,如羟基(—OH)、羧基(—COOH)、羰基(C=O)等。因 GO 片层具有典型的褶皱型结构,且富含大量的含氧活性官能团,所以,可以利用含氧活性官能团的不同化学反应特性,与多种特定的基团和功能分子

^{*} 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(JUDCF13028),江苏省高等职业院校国内高级访问学者计划项目(2014FX057),苏州市教科研发助项目(GJNP201405)

联系人: 黄华栋, 硕士, 副教授, 从事摩擦学及表面工程技术、先进制造技术与教学

收稿日期: 2015-06-11

进行多种共价反应,使其具有良好的分散性和亲水性,更容易与聚合物形成纳米复合材料。很多研究已经显示,PE-UHMW/GO 复合材料具有优异的力学性能^[7-9]。但是,PE-UHMW/GO 复合材料的耐腐蚀性能鲜见文献报道。

笔者利用 GO 优异的性能,将 GO 作为填料与 PE-UHMW 进行液相超声共混后,经热压成型的方法制备了一种 PE-UHMW/GO 复合材料,并研究了其在水环境下的吸水率和不同环境下的耐腐蚀性能,以期能为 PE-UHMW/GO 复合材料的研究提供数据参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PE-UHMW: 分析纯,分子量为 300 万,上海化工研究院;

高纯度石墨粉末: 分析纯,粒径为 0.045 mm,含碳量为 99.9%,青岛金日来有限公司;

硫酸、高锰酸钾、硝酸钠、过氧化氢、盐酸: 分析纯,市售。

1.2 主要设备和仪器

行星球磨机: QM-3SP2 型,南京南大仪器有限公司;

真空干燥箱: SDZF-6020 型,南通金石实验仪器有限公司;

精密电子天平: XS205 型,瑞士 Mettler Toledo 仪器公司。

1.3 PE-UHMW/GO 复合材料试样的制备

参考改良 Hummer 法^[10]制备 GO。将干燥后的 GO 与 PE-UHMW 进行共混,制成 GO 质量分数为 0.1% 的 PE-UHMW/GO 复合材料,具体方法如下: 称取适量 GO 放于锥形瓶中,倒入适量无水乙醇,搅拌 0.5 h,然后继续超声 0.5 h,使其分散于无水乙醇中,将得到的溶液加入到适量的 PE-UHMW 粉料中,磁力搅拌,超声 1 h,最后在 60℃ 的水浴中干燥 20 h,将干燥后得到的块状复合物在球磨机中研磨 2 h 得到均匀粉末。

将上述粉末采用热压成型方法加工成型,在压力为 5 MPa 下预压 20 min,然后在 200℃ 下加热 2 h,最后在压力 10 MPa 下压制至温度降到室温,得到 PE-UHMW/GO 复合材料试样。

1.4 性能测试

首先,将纯 PE-UHMW 和 PE-UHMW/GO 复合材料试样超声清洗 2 h,再在 50℃ 下干燥 12 h。

采用精密电子天平称取其质量,记为 m_1 。然后将试样分别浸泡在纯水、70% 硫酸溶液、50% 盐酸溶液、20% 氢氧化钠溶液中,保鲜膜封口。浸泡一定时间后取出,用滤纸将表面水分擦拭干净,称取其质量,记为 m_2 。试样的质量变化率 w 按式 (1) 计算:

$$w = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 PE-UHMW/GO 复合材料在水环境中的吸水率

图 1 为纯 PE-UHMW 及 PE-UHMW/GO 复合材料在纯水中的质量随时间的变化曲线。

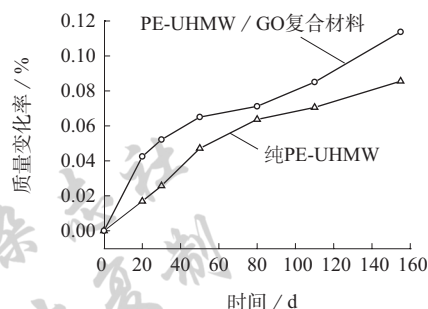


图 1 纯 PE-UHMW 及 PE-UHMW/GO 复合材料在纯水中的质量随时间的变化曲线

从图 1 可以看出,随着时间的增加,两种材料的质量都逐渐上升,其变化趋势基本一致,但是 PE-UHMW/GO 复合材料的质量变化曲线在纯 PE-UHMW 曲线之上,说明 PE-UHMW/GO 复合材料的质量增加大于纯 PE-UHMW 材料,GO 的加入提高了 PE-UHMW 材料的吸水率。这主要是因为,一方面 GO 表面含有大量含氧活性官能团,这些极性官能团具有亲水性,GO 的加入提高了复合材料的吸水率;另一方面,片层状的 GO 填料与 PE-UHMW 基体之间不可避免地存在着超微空隙,给水分子提供“侵入”的空间,并在其中扩散迁移。这两方面的共同作用,从而使得 PE-UHMW/GO 复合材料的吸水率增大。

2.2 PE-UHMW/GO 复合材料在含氧酸环境中的腐蚀情况

图 2 为纯 PE-UHMW 及 PE-UHMW/GO 复合材料在 70% 硫酸溶液中的质量随腐蚀时间的变化曲线。

从图 2 可以看出,浸泡初期由于吸水溶胀,两种材料的质量都随浸泡时间的延长逐渐增大,但 PE-UHMW/GO 复合材料曲线在纯 PE-UHMW 曲线下方,说明 PE-UHMW/GO 复合材料的质量变化小于

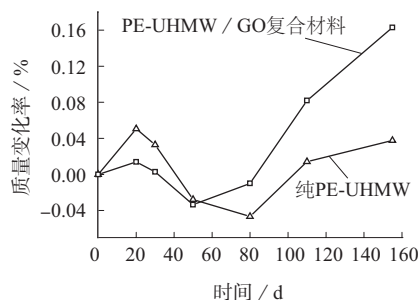


图2 纯PE-UHMW及PE-UHMW/GO复合材料在70%硫酸溶液中的质量随时间的变化曲线

纯PE-UHMW。腐蚀20 d后,溶胀所带来的质量增加已经无法弥补被硫酸腐蚀所带来的质量损失,材料的质量开始明显下降,且纯PE-UHMW的质量下降更加明显。这是因为GO本身具有较好的耐腐蚀性能,而且GO的加入还能够起到阻隔腐蚀介质的作用,所以PE-UHMW/GO复合材料的耐腐蚀性能提高,质量损失较少。腐蚀80 d后,两种材料的质量变化曲线都开始上升,质量增加,这是由于材料表面受到破坏出现缺陷,导致大量介质分子侵入材料,使材料的质量明显上升。添加GO后的PE-UHMW复合材料质量上升更为明显。这是因为PE-UHMW/GO复合材料中GO填料与PE-UHMW基体之间存在微小的间隙,致使复合材料的质量上升比纯PE-UHMW大。

2.3 PE-UHMW/GO复合材料在非含氧酸环境中的腐蚀情况

图3为纯PE-UHMW及PE-UHMW/GO复合材料在50%盐酸溶液中的质量随时间的变化曲线。

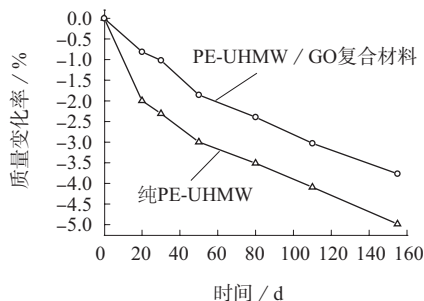


图3 纯PE-UHMW及其复合材料在50%盐酸溶液中的质量随时间的变化曲线

从图3可以看出,随着浸泡时间的增加,两种材料的质量随时间呈负相关变化。纯PE-UHMW的质量变化曲线位于PE-UHMW/GO复合材料的下方,说明PE-UHMW/GO复合材料的质量下降小于纯PE-UHMW,加入GO提高了PE-UHMW的耐非氧化酸的腐蚀性能,这同样也是由于GO的耐腐蚀

性能和阻隔腐蚀介质性能的结果。

对比纯PE-UHMW和PE-UHMW/GO复合材料在硫酸介质和盐酸酸介质中的质量变化可知,两种材料在盐酸中的质量损失大于在硫酸中的质量损失,说明两种材料在含氧酸性环境下的耐腐蚀能力强于非含氧酸环境。

2.4 PE-UHMW/GO复合材料在碱性环境中的腐蚀情况

图4为纯PE-UHMW及PE-UHMW/GO复合材料在20%氢氧化钠溶液中的质量随时间的变化曲线。

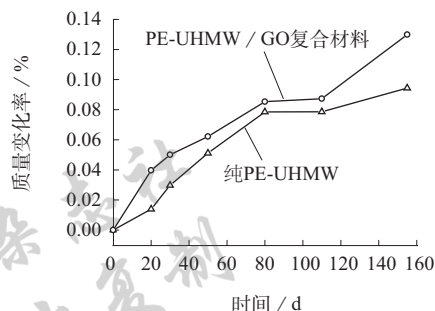


图4 纯PE-UHMW及PE-UHMW/GO复合材料在20%氢氧化钠溶液中的质量随时间的变化曲线

从图4可以看出,两种材料的质量都随着时间的延长而逐渐增加,说明溶胀作用大于腐蚀作用,其质量变化规律同在纯水的质量变化规律类似。PE-UHMW/GO复合材料的质量增长大于纯PE-UHMW,这是由于GO具有耐腐蚀性能,使PE-UHMW/GO复合材料的质量损失小于纯PE-UHMW,另外GO表面含有大量含氧活性官能团,具有亲水性,使PE-UHMW/GO复合材料的吸水率大于纯PE-UHMW的吸水率(见图1),添加GO后的PE-UHMW的腐蚀作用引起的质量损失减小,而吸水溶胀作用变大,故PE-UHMW/GO复合材料的质量增加大于纯PE-UHMW。

对比以上3种腐蚀环境可以发现,两种材料在含氧酸和碱性环境下的耐腐蚀性能优于非含氧酸环境。

3 结论

通过分析纯PE-UHMW和PE-UHMW/GO复合材料浸泡在不同环境下的质量随时间的变化,可以反映两种材料的吸水性和耐腐蚀性能,得到如下结论:

(1) 加入GO能提高PE-UHMW的吸水率,PE-UHMW/GO复合材料在水环境下的质量随浸泡时

间的延长而增加,两者呈正相关。

(2) 加入 GO 能提高 PE-UHMW 在含氧酸、非含氧酸和碱性环境下的耐腐蚀性能;在含氧酸和碱性环境中,随着浸泡时间的延长,复合材料的吸水作用大于腐蚀作用。

(3) PE-UHMW / GO 复合材料在含氧酸和碱性环境下的耐腐蚀性能优于非含氧酸环境。

参考文献

- [1] 张迪. 超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 复合材料成分组织与性能研究 [D]. 长春: 长春理工大学, 2010.
Zhang Di. Study on the microstructure and properties of UHMWPE composites[D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2010.
- [2] 赵志鸿, 张廷友, 吕召胜, 等. 超高分子量聚乙烯加工改性研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2012, 40(1): 99-102.
Zhao Zhihong, Zhang Tingyou, Lü Zhaosheng, et al. Processing modification research development of PE-UHMW[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(1): 99-102.
- [3] 狄莹莹, 任鹏刚, 张倩, 等. 石墨烯—多壁碳纳米管 / 超高分子量聚乙烯导电复合材料的制备及性能 [J]. 复合材料学报, 2012, 29(4): 36-41.
Di Yingying, Ren Penggang, Zhang Qian, et al. Segregated ultrahigh molecular weight polyethylene composites filled with graphene sheets and hybrid multi-walled carbon nanotubes[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(4): 36-41.
- [4] 李维康. 炭黑和碳管共填充聚合物基复合材料的制备和 PTC 性能研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2010.
Li Weikang. Study on the morphology and PTC effect of the CB / MWNT cofilled polymer-based composites[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2010.
- [5] 蒋静, 贾红兵, 王经逸, 等. 石墨烯 / 聚合物复合材料的研究进展 [J]. 合成橡胶工业, 2011, 34(6): 482-488.
Jiang Jing, Jia Hongbing, Wang Jingyi, et al. Research progress of graphene / polymer composites[J]. Synthetic Rubber Industry, 2011, 34(6): 482-488.
- [6] 安静, 郭桂真, 罗青枝, 等. 石墨烯和石墨烯基纳米复合材料的制备及在生物医疗领域的应用 [J]. 材料导报 A, 2015, 29(2): 142-147.
An Jing, Guo Guizhen, Luo Qingzhi, et al. Graphene and graphene-based nanocomposites: Synthesis and application in biomedical fields[J]. Materials Review A, 2015, 29(2): 142-147.
- [7] Chen Yuanfeng, Qi Yuanyuan, Tai Zhixin, et al. Preparation, mechanical properties and biocompatibility of graphene oxide / ultrahigh molecular weight polyethylene composites[J]. European Polymer Journal, 2012, 48: 1026-1033.
- [8] Tai Zhixin, Chen Yuanfeng, An Yingfei, et al. Tribological behavior of UHMWPE reinforced with graphene oxide nanosheets [J]. Tribol Lett, 2012, 46: 55-63.
- [9] Suner S, Tipper J L, Emami N. Ultra high molecular weight polyethylene / graphene oxide nanocomposites: Thermal, mechanical and wettability characterization[J]. Composites Part B: Engineering, 2015, 78(1): 185-191.
- [10] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80: 1339.

高性能车用工程塑料用量有望进一步增加

随着汽车消费的日益普及,消费者对汽车产品提出了更高的要求: 节能、美观、安全、环保等。汽车材料也逐步向轻量化和环保化方向发展,而非金属材料在汽车环保、舒适和美观等方面都起着重要的作用。对于高性能车用工程塑料的用量,中国汽车工程学会非金属分会主任、一汽材料部副部长王清国先生做了如下陈述。

对于普通乘用车,非金属材料质量占比约 1 / 3,有的车型可能还要多些。车用非金属材料主要包括塑料、纤维增强复合材料、橡胶、织物皮革、胶粘密封剂、安全玻璃、纸张、木材等十余种材料。

其中塑料、纤维增强复合材料、橡胶、胶粘密封剂常被称为车用非金属 4 大材料,它们对汽车产品的成本控制、减轻自重、改善舒适性等做出了很大贡献。同时也使得车辆模块化设计、快速试制等成为可能。随着国家油耗限制法规出台并进一步升级,车辆轻量化是车企必须发展的节能减排措施之一。

自 2007 年汽车行业成立了轻量化联盟以来,行业开始对纤维增强复合材料、长玻纤增强复合材料、碳纤维复合材

料,以及高性能工程塑料等非金属材料开展了大量的研究、开发和应用推广工作,也使得这些非金属材料大批量产业化应用成为可能。同时汽车企业在车辆 NVH 性能(密封、减震等)、可靠性等方面也开展了深入的研究,给橡胶、粘接密封材料提供了更广阔的应用空间,同时也对非金属材料行业提出了更高的要求。

此外,随着车辆保有量的快速增加,行业更注重汽车用户的健康安全。车内空气质量及 VOC、车辆可回收利用和禁限用物质法规等环保法规的实施,也给车用非金属材料提出新的课题,这都将是车企及相关企业关注的重点课题。

总体来说,我国非金属材料开发与应用水平还普遍较低,与国外先进水平的差距主要表现在以下几个方面:

(1) 树脂和纤维的原材料生产规模小,产品质量稳定性差,新技术产业化应用少,生产企业技术开发能力比较差;

(2) 汽车零部件生产企业工艺技术落后,新材料专业设计和工艺人员缺乏,CAE 计算分析能力弱,制造技术落后,设备研发能力薄弱,检测设备落后或缺乏;

(3) 车企复合材料零部件设计与材料性能、生产工艺结合协作能力薄弱,批量小,成本高。(中国聚合物网)