

钠-萘化学处理与低温射频等离子体处理 PTFE

秦 岩 贾金荣 黄志雄

(武汉理工大学材料科学与工程学院,武汉 430074)

摘要 采用萘-钠化学处理和低温射频等离子体处理方法处理聚四氟乙烯(PTFE)。利用傅立叶红外光谱仪、静态接触角测量仪、绝缘电阻测试仪和扫描电子显微镜对改性效果进行了研究。结果表明,采用萘-钠化学处理,接触角可以降低至 20° ,剪切强度可以增大至 3.564 MPa,表面电阻率会降低至 $182.6\text{ G}\Omega$;采用低温射频等离子体处理,接触角下降到 72° ,剪切强度增大到 1.925 MPa,表面电阻率下降到 $190.4\text{ G}\Omega$ 。

关键词 聚四氟乙烯 表面处理 接触角 剪切强度 表面电阻率

在工业应用中,聚四氟乙烯(PTFE)有着优异的耐化学药品性、热稳定性、介电性能、不粘性和耐磨性^[1],成为日渐重要的特种工程塑料。但是,PTFE 由于接触角大、表面张力小、表面润湿性能差等缺点,导致其不能很好地被其它材料粘接,从而大大限制了其广泛应用^[2]。能直接应用于 PTFE 粘接的胶粘剂种类很少,目前国内外对 PTFE 的研究重点就是寻找适当的方法对其表面处理,改善其粘接性能,扩大 PTFE 的应用。目前报道的表面处理方法主要有钠-萘化学处理法、氨钠法、联苯钠法、高温熔融法、辐射法、等离子体处理法等^[3]。其中高温熔融法、辐射法等会产生对人体有害的物质,常用的是钠-萘化学处理与等离子体处理两种方法。于敏等^[4]着重对钠-萘化学处理方法的理论基础进行了研究。贾冬义等^[5]从润湿性、粘接强度、表面形貌等方面对等离子体处理进行了深入细致的研究。但是目前国内外还没有相关报道对钠-萘化学处理方法与等离子体处理方法进行比较细致的比较。为此,笔者采用多种测试手段对两种方法改性 PTFE 的效果进行了研究。

1 实验部分

1.1 原材料

PTFE 板材:武汉福达机电材料有限公司;

环氧胶粘剂:自制;

萘-钠溶液:浓度 0.5 mol/L ,自制。

1.2 主要设备及仪器

低温射频等离子体设备:功率 200 W,压强 100 Pa,气体流量 50 mL/min ,处理气体为空气,湖北省等离子体化学与新材料重点实验室;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nexus 智能型,美国热电尼高力公司;

静态接触角测量仪:JC2000C1 型,上海中晨数

字技术设备有限公司;

电液伺服材料试验机:Instron1341 型,英国 Instron 公司;

绝缘电阻测试仪:TH2683 型,电压 1000 V,量程 3,常州同惠电子有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-5610LV 型,日本电子株式会社。

1.3 试样制备

剪切强度测试所用粘接件的形式为不锈钢片/胶粘剂/处理过的 PTFE/胶粘剂/不锈钢片,固化工艺为:室温固化 24 h + 80°C 后固化 3 h;接触角测试用处理过的直径 65 mm、厚度 5 mm 的 PTFE 圆片,测试与蒸馏水的接触角;表面电阻率测试所用试样尺寸为 $80\text{ mm} \times 80\text{ mm}$ 。

1.4 性能测试及结构表征

FTIR 分析:试样采用 KBr 压片处理,在 FTIR 仪上测试;

接触角测量:在 PTFE 圆片上滴 10 滴蒸馏水,采集图像保存,用“量高法”处理所得图像;

剪切强度按 GB/T 7124-1986 测试;

表面电阻率按 GB/T 1410-2006 测试;

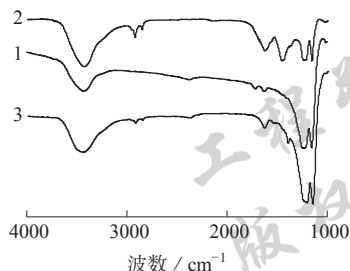
SEM 分析:将处理过的 PTFE 表面进行喷金处理,观察表面形貌并拍照,加速电压为 20 kV,放大倍数为 10000 倍。

2 结果与讨论

2.1 改性机理

钠-萘化学处理与等离子体处理两种方法对 PTFE 都有改性效果,使 PTFE 表面出现羧基、双键等活性基团。对于钠-萘化学处理方法,萘获得钠的最外层电子形成负离子自由基,再与钠形成离子

对,形成墨绿色的加成化合物,该化合物活性极高,易被水解、氧化,也可被二氧化碳羧化成羧酸盐,产生很多活性基团。等离子体处理方法则是将试样置于射频等离子装置里面,通过离子轰击 PTFE 的表面,产生断键或引入官能团,使表面活性化以达到改性目的。选择经过钠-萘化学处理方法和等离子体处理方法处理 4 min 的试样,进行 FTIR 测试,如图 1 所示。由图 1 可看出,未处理的试样中 1153 cm^{-1} 和 1240 cm^{-1} 处为 CF_2 的两个伸缩振动峰, 3433 cm^{-1} 处可能是 PTFE 表面吸附水的缘故。经过钠-萘化学处理后, 2925 cm^{-1} 和 2854 cm^{-1} 处出现了饱和 C—H 的非对称和对称伸缩振动峰, 1629 、 1024 、 1457 cm^{-1} 处分别出现了 C=C 和羰基的伸缩振动峰、C—O 的伸缩振动峰和 $-\text{CH}_2$ 的变形弯曲振动峰。等离子体处理后,各个征吸收峰都跟钠-萘化学处理时一样都存在,只是位置稍微发生了变化,峰形没有那么尖锐。

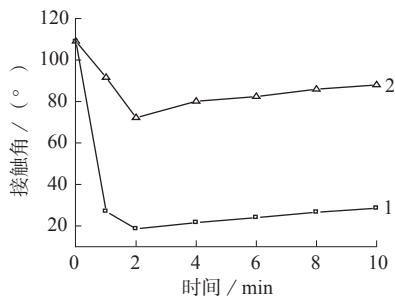


1—未处理; 2—钠-萘化学处理; 3—等离子体处理

图 1 不同方法处理的 PTFE 的 FTIR 谱图

2.2 表面润湿性

胶粘剂要对材料形成较强粘附,必须要在被粘材料表面充分润湿。将以上两种方法处理过的 PTFE 板材放在接触角测量仪上,测得的接触角结果如图 2 所示。



1—钠-萘化学处理; 2—等离子体处理

图 2 两种方法处理所得试样的接触角

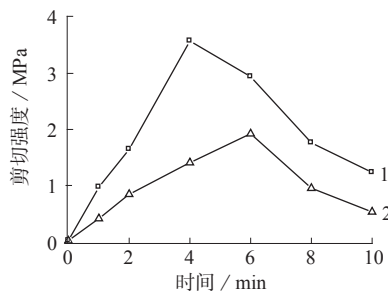
从图 2 可以看出,钠-萘化学处理方法和等离子体处理方法所得试样的接触角值都是先在 2 min 下降到最小值,然后缓慢上升。其中钠-萘化学处

理试样的接触角最小值可以达到 20° ,等离子体处理试样可达到 72° 。经钠-萘化学处理方法处理的 PTFE 表面,引入了一层咖啡色碳化层和 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{C}=\text{C}-$ 等极性基团(与图 1 结果一致),亲水性变好,PTFE 表面对胶粘剂的浸润性增强;碳化层和底层结合不牢,会随着随着处理时间的延长而逐渐剥落,处理超过 2 min 后接触角又逐渐增大。经等离子体处理方法处理的 PTFE 表面受到轰击,产生了很多活性基团^[6],其表面极性增加,接触角降低,由于等离子体处理的时效性,处理时间过了 2 min 后,活性种的交联反应速率和产生速率达到平衡,表面极性降低,其接触角又逐渐上升。

从改善 PTFE 表面润湿性的效果来看,钠-萘化学处理方法可以使接触角下降近 90° ,使用等离子体处理方法接触角只下降近 37° ,钠-萘化学处理方法比等离子体处理方法的效果要好。

2.3 粘接效果

经钠-萘化学处理与等离子体处理后的粘接件的剪切强度测试结果如图 3 所示。



1—钠-萘化学处理; 2—等离子体处理

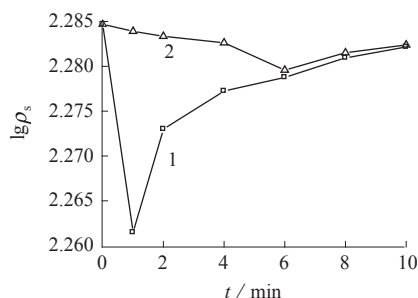
图 3 两种处理方法所得粘接件的剪切强度

从图 3 可以看出,钠-萘化学处理方法和等离子体处理方法所得的粘接件的剪切强度在 $0.03 \sim 4\text{ MPa}$ 之间,剪切强度较大主要是实验所用胶粘剂配方的原因。经钠-萘化学处理方法处理粘接件的剪切强度在 4 min 上升至最大值 3.564 MPa ,而后开始下降,这主要是由于处理时间延长,PTFE 的涂蚀效果变差所致。经等离子体处理方法处理的粘接件的剪切强度在 6 min 上升至最大值 1.925 MPa ,而后开始下降,这主要是因为 6 min 时刻蚀速率和活性基团之间反应的速率达到了平衡。

钠-萘化学处理方法在处理 4 min 时,剪切强度可提高 90 多倍,等离子体处理方法处理 6 min 时剪切强度可以提高近 50 倍。为了满足粘接件的粘接效果和缩短处理时间,可以采用钠-萘化学处理方法。

2.4 表面电阻率

将处理过的试样放入绝缘电阻测试仪中,安装好电极,电化 1 min 后记录测得的稳定值,换算后求出表面电阻率(ρ_s , $G\Omega$),以 $\lg \rho_s$ 对时间(t)作图,得到图 4。



1—钠-萘化学处理; 2—等离子体处理

图 4 两种处理方法所得试样的表面电阻率

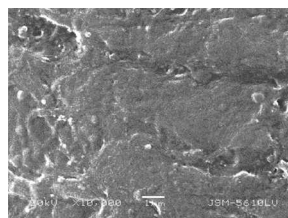
从图 4 可知,钠-萘化学处理试样的表面电阻率变化幅度较大,这是由于 PTFE 的共价键遭受破坏,导电离子增多,电子的流动能力增强,在 1 min 迅速下降到 $182.6 G\Omega$,随着处理时间的延长,具有“导电杂质”性质的碳化层剥落,表面电阻率又逐渐上升至初始值。等离子体处理方法由于处理深度只达 PTFE 表面几十纳米,产生的能传递电流的电子和导电离子很少,所以表面电阻率变化幅度较小。

虽然两者的表面电阻率都有变化,但是两种方法都不会损害 PTFE 的绝缘性。

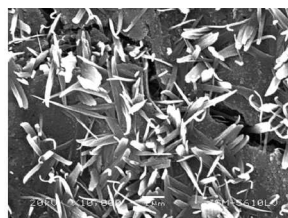
2.5 表面形貌对比

处理时间为 4 min 时,观察钠-萘化学处理方法和等离子体处理方法所得 PTFE 的表面形貌,如图 5 所示。

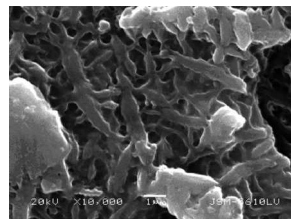
由图 5 可看出,未处理的 PTFE 表面平整光滑。经过钠-萘化学方法处理过的 PTFE 表面有两个明显的特征:(1)表面颜色变深,粗糙度增加,出现很多丝状的 PTFE 小片,质地更加蓬松,有利于环氧胶粘剂的渗透;(2)出现一条明显的沟槽,这就增加了粘接界面面积和 PTFE 与环氧胶粘剂的机械连接作用。这也与图 3 在 4min 时剪切强度达到最大值相呼应。对于等离子体处理方法,由于等离子体的刻蚀作用出现很多凹槽,有利于 PTFE 与胶粘剂的粘接。



(a)



(b)



(c)

a—未处理; b—钠-萘化学处理; c—等离子体处理

图 5 不同方法处理的 PTFE 的 SEM 照片

3 结论

(1) 钠-萘化学处理方法和等离子体处理方法都可以改善 PTFE 的表面润湿性,使其由难粘材料变为可粘材料,其中钠-萘化学处理方法处的效果强于等离子体处理方法;

(2) 为了缩短处理时间,达到最佳的粘接效果,可选用钠-萘化学处理方法;

(3) 钠-萘化学处理方法和等离子体处理方法都不会影响 PTFE 的电绝缘性。

参考文献

- [1] Ye Y, Gao T L. Hole metallisation technology for macrowave printed circuit board[J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 2009, 87(4): 217-220.
- [2] Wilson D J, Williams R L, Pond R C. Plasmas modification of PTFE surfaces[J]. Surface and Interface Analysis, 2003, 31: 385-396.
- [3] 董高峰,刘继东. 聚四氟乙烯表面处理与粘接[J]. 工程塑料应用, 2005, 33(9): 61-63.
- [4] 于敏,李子东. 萘-钠溶液的制备及其对聚四氟乙烯的处理[J]. 粘接, 1993, 14(6): 22-24.
- [5] 贾冬义,钟少峰,赵玲利,等. 聚四氟乙烯低温等离子体表面改性 with 粘接性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(5): 60-63.
- [6] Yu Q S, Reedy C M, Meives M F, et al. Surface modification of poly(tetrafluoroethylene) by a low-temperature cascade arc torch and radio-frequency plasmas[J]. Surface Modification of Poly(tetrafluoroethylene), 1999, 10: 4432-4441.

PTFE TREATED WITH SODIUM NAPHTHALENE SOLUTION AND LOW TEMPERATURE RADIO-FREQUENCY PLASMAS

Qin Yan, Jia Jinrong, Huang Zhixiong

(Department of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

ABSTRACT Polytetrafluoroethene were treated with sodium naphthalene solution and low temperature radio-frequency plasmas. The modification effects were evaluated by FTIR spectra, static contact angle measurement, insulative-resistance conner and scanning electron microscope. The results showed that when sodium naphthalene solution was used, contact angle reduced to 20° , lap shear strength increased to 3.564 MPa and surface resistivity reduced to $182.6 \text{ G}\Omega$; when low temperature radio-frequency plasmas method was employed, contact angle fell to 72° , lap shear strength increased to 1.925 MPa, and surface resistivity dropped down to $190.4 \text{ G}\Omega$.

KEYWORDS polytetrafluoroethene, contact angle, surface treatment, shear strength, surface resistivity

斯泰隆于 2011 国际橡塑展推出创新聚合物产品

全球领先的原材料生产企业斯泰隆公司通过在 2011 国际橡塑展上展示了一系列用于电器、电子设备、消费品和汽车等领域的创新性聚合物产品,以及应用于包装行业的创新塑料和技术,进一步巩固其行业领导地位。

斯泰隆在 2011 国际橡塑展上展示的产品包括为电子应用打造的一系列解决方案:XQ 83639.00 PC 合金树脂、EMERGE™ 7800 和 7880 PC/ABS 树脂、EMERGE™ RE 树脂系列;应用于包装市场的创新解决方案:STYRON™ C-TECH 树脂、CO₂RE™ 发泡技术;高性能、抗冲击性聚苯乙烯:STYRON A-TECH™ 1110 树脂、STYRON A-TECH™ 1180 树脂、XQ 82345.00 和 XQ 82325.00 树脂。

斯泰隆副总裁兼总经理(塑料业务)保罗·莫耶表示:“作为全球塑料行业的佼佼者,斯泰隆为客户量身打造各种解决方案,既提高了终端使用性能,又帮助客户在全球市场上提高了竞争力。斯泰隆在国际橡塑展上所展示的产品,就是专为满足我们在中国乃至亚太地区的客户需求和标准而设计的。”

斯泰隆公司总裁兼首席执行官克里斯托弗·帕帕斯说:“斯泰隆全心致力于创新,力求帮助我们的客户获得其在各自行业中的领先地位。这一理念在斯泰隆今年的国际橡塑展所展示的产品上得到了很好的印证。此外,我们还高度重视亚太地区的客户。斯泰隆在亚太地区的业务发展强劲,我们很高兴能在这样重大的活动中展示我们的创新成果。”

今后,斯泰隆将一如既往地为客户提供新一代高性能产品,包括为电子行业开发的各种前瞻性的解决方案,例如旨在满足电子行业这一技术创新行业日新月异需求的 EMERGE™ 高效能工程树脂产品。此外,斯泰隆市场还推出应用于家电、消费电子和包装应用领域的市场领先的 STYRON A-TECH™ 一系列树脂产品,以及极具创新性的 CO₂RE™ 发泡技术。

(工塑)

普立万推出具有卓越油脂类食品接触性并符合法规要求的热塑性弹性体

2011 国际橡塑展期间,全球领先的高性能定制化热塑性弹性体制造商普立万吉力士热塑性弹性体部门推出了 Versaflex FFC 2882-87 热塑性弹性体,其满足中国国标 GB 4806.1-1994 和美国 FDA 21 CFR § 177.2600 中对正己烷萃取测试的规定。

普立万吉力士全球市场总监 Rick Noller 表示:“为了帮

助制造商生产满足中国国标和美国 FDA 对油脂类食品接触性要求的产品,我们已开发了新系列的 Versaflex FFC TPE。我们的目的是开发符合法规的材料,以便帮助我们的客户提高其最终产品通过日益苛刻的法规的能力,从而获得明显的竞争优势。”

新系列的 Versaflex FFC 热塑性弹性体的主要目标应用包括厨房用具,如锅铲、食品搅拌机盖、食品保鲜盒垫圈以及婴儿奶嘴等。目前公司正在开发更多满足中国和美国的油脂类食品接触性要求的其它系列产品。

(锐)

SABIC 推出可应用于压力管道的 PE-HD 材料

2011 年 5 月 17 日, SABIC 公司推出了新的应用于压力管道的 SABIC® Vestolen A RELY 系列高性能、可持续及具成本效益的双峰高密度聚乙烯(PE-HD)材料。SABIC® Vestolen A RELY 系列可帮助加工商实现可观的能耗节约和环保的管道铺设。

SABIC® Vestolen A RELY 5924R 表现出优异的低熔垂性能,适于生产大口径、低标准尺寸比率(SDR)的压力管道。

SABIC® Vestolen A RELY 5922R 在应用于压力管道时表现出优异的耐慢速裂纹增长的性能,因此可用于先进的非开挖管道施工技术,例如翻新衬装、水平导向钻进和导向孔施工。

这两款产品均已通过 PE100 内压实验认证,符合 EN12201 和 EN1555 标准。SABIC® Vestolen A RELY 5924R 和 SABIC® Vestolen A RELY 5922R 可以向全球范围内供应。该系列中的其它产品将会在不久后陆续推出。

(锐)

巴斯夫加快发展生物基化学品领域的投资力度

受国际油价大幅上涨的影响,一些跨国化工巨头对可再生化学品的前景日益看好,正在加大生物基化学品领域的投资力度,并期望通过可再生化学品的投资开发而免受油价大幅波动的影响。

巴斯夫公司当前生产的生物基产品包括生物降解型聚酯、生物基表面活性剂和润滑剂。巴斯夫公司负责精细化工和生物催化研究业务的高级副总裁 Carsten Sieden 指出,公司近来出资 31 亿欧元收购科宁公司极大地扩展了公司的生物基业务,尤其是在植物油基表面活性剂领域。此外巴斯夫公司当前正在与荷兰 CSM 旗下乳酸子公司 Purac 合作开发生物基琥珀酸生产工艺。巴斯夫公司近来对位于德国路德维希港的 Ecoflex 生物可降解聚酯装置进行大幅扩能,从先前的 1.4 万 t/a 扩至 7.4 万 t/a。

(巴斯夫)