

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.02.023

聚四氟乙烯表面改性技术研究进展

郑振超,寇开昌,张冬娜,高攀

(西北工业大学理学院应用化学系,西安 710129)

摘要:综述了国内外聚四氟乙烯 (PTFE) 表面改性技术的研究进展,主要介绍了准分子激光改性、高能辐射改性、化学改性、高温熔融改性、等离子体改性及离子束注入改性等在 PTFE 表面改性方面的应用情况,简要叙述了各种改性方法的优势与不足,并对 PTFE 表面改性的发展趋势进行了展望。

关键词:聚四氟乙烯;表面改性;去氟效应;接触角

中图分类号: TQ324.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)02-0105-06

Research Progress on Surface Modification of PTFE

Zheng Zhenchao, Kou Kaichang, Zhang Dongna, Gao Pan

(Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

Abstract : Research progress of surface modification of polytetrafluoroethylene (PTFE) at home and abroad was summarized. Several surface modification methods, such as quasi-molecule laser irradiation modification, high-energy radiation modification, chemical solution modification, high temperature melting modification, plasma modification, ion beam implantation modification and so on were mainly introduced. The advantages and disadvantages of surface modification methods were briefly described, and the development trend of PTFE's surface modification was prospected.

Keywords : PTFE ; surface modification ; defluorination effect ; contact angle

聚四氟乙烯 (PTFE) 是由美国杜邦公司普伦凯特博士于 1938 年首先研制出来的,是当前国内外广泛使用的工程塑料之一,广泛应用于航空航天、机械、电子电气和石油化工等诸多领域^[1]。PTFE 俗称“塑料王”,其分子中的—CF₂—重复单元呈锯齿形状排列,由于氟原子半径比氢原子稍大,所以相邻的—CF₂—单元不能完全按反式交叉取向,而是形成一个螺旋状的扭曲链,氟原子几乎覆盖了整个高分子链的表面,这种几乎无间隙的空间屏障使得任何原子或基团都不能进入其结构内部而破坏碳链。PTFE 自身的结构特点使它具有优异的自润滑性能、化学稳定性和耐高低温性能,良好的电绝缘性能、耐候性能和不燃性能^[2-3]。

目前,对 PTFE 的改性研究已成为氟塑料领域的热点,研究人员对其表面改性、填充改性^[4-5]和共混改性^[6-7]做了大量研究工作。PTFE 比表面积较小、表面能较低、与其它材料间的粘接性能较差,不利于印染、涂装和粘接,也影响其在生物相容等方面的应用^[8-9]。近年来,国内外研究人员通过表面改性处理方法,如准分子激光改性、高能辐射改性、化学改性、高温熔融改性、等离子体改性及离子束注入改性等提高了 PTFE 的粘接性能。笔者对 PTFE 的表面改性研究现状进行了综述。

1 PTFE 的表面改性方法

1.1 准分子激光改性

准分子激光改性具有良好的实用价值。处理时,将 PTFE 置于某气态物质氛围中,采用 ArF, KrF 或 XeCl 等作为激元的激光器对其进行照射,气态物质会发生光分解并产生活性原子或基团,攻击 PTFE 的表面,使其发生脱氟反应,从而使 PTFE 表面的氟原子含量降低,改善其粘接性能。也可以在 PTFE 表面脱氟后,通过引发单体在其表面聚合,生成接枝聚合物。此类接枝链以化学键的形式与 PTFE 分子相连并附着在 PTFE 表面,形成一个易粘表面层。

在推断激光对材料表面损伤机理的研究中,周新玲^[10]采用脉冲激光法对 PTFE 表面进行处理后发现,氟原子被剥离,去氟效应明显,表面发生碳化,粗糙度增加;氟原子被剥离后出现的空位,一部分与氧原子连接形成含氧基团,含氧基团的引入导致表面分子发生极化;另一部分与相邻的碳原子交叉连接。这些结果有助于对 PTFE 进一步的接枝,也有助于与化学试剂的反应。

张运海等^[11]分别在大气和氮气气氛下,将波长为

联系人:郑振超,硕士,主要从事工程塑料性能及应用的研究

收稿日期:2012-12-07

248 nm 的 KrF 准分子激光垂直辐照 PTFE,降低了 PTFE 表面氟的含量,并引入了极性的含氧基团。扫描电子显微镜 (SEM) 测试结果表明,激光照射后 PTFE 表面出现了孔状结构,粗糙度明显增加。刘爱华等^[12] 同样以波长为 248 nm 的 KrF 作为激光,将能量密度不同的激光照射到 PTFE 的表面,提高了其表面硬度和粘接性能。结果发现,激光照射后氧原子的含量增加了近一倍,从照射前的 4% 增加到了 8%,表明在强激光的作用下,空气中的氧原子引入到 PTFE 的表面。张运海和刘爱华等都在准分子激光照射后的 PTFE 样品表面发现了 C=C 结构,并且认为激光的能量密度是影响 PTFE 表面形貌的重要因素。

B. Hopp 等^[13] 以三乙基四胺为改性剂,以 ArF 为激光,采用准分子激光辐射法改性 PTFE 表面后发现,当激光照射能量密度为 0~1 mJ/cm² 时,PTFE 的粘接强度随照射能量密度的增大而急剧增加;当照射能量密度大于 1 mJ/cm² 时,粘接强度变化趋于平缓。经准分子激光处理前后的 PTFE 表面,其水接触角由 96° 下降至 30°~37°;与环氧树脂 (EP) 的粘接强度从 0.03 MPa 上升至 9 MPa。

在功能性薄膜制备研究中,G. Kecskemeti 等^[14] 以 ArF 为激光,采用脉冲激光沉积技术制备了 PTFE 和 Ag 的复合薄膜。PTFE 膜的表面形态主要是具有高比表面积的海绵状结构,Ag 分布在 PTFE 的表面,提高了薄膜表面的湿润性。电导率测试结果表明,当沉积层上 Ag 的平均质量分数从 0.16% 增加至 3.28% 时,复合膜的电阻下降约 3 个数量级 (从 10 MΩ 数量级下降至 10 kΩ 数量级)。此种薄膜有望在未来的电化学传感器领域中得到应用。

激光辐射改性的优点在于改性后表面的耐久性较好,而且可以根据需要对 PTFE 表面进行有选择性地改性,避免了化学改性方法的盲目性。但是该方法对使用的激光源要求苛刻,需满足以下条件:激光束的振荡波长能被 PTFE 吸收,激光束的光子能量大于 PTFE 的 C—F 键能。

1.2 高能辐射改性

高能辐射可以引发接枝聚合反应,并赋予聚合物一些独特的性能,如改善其亲水性、生物相容性、电导率等。经过辐射处理的 PTFE 表面,可与亲水性单体,如丙烯酸、丙烯酰胺、苯乙烯和苯乙烯/马来酸酐等进行直接接枝反应,形成一层易于粘接的接枝聚合物,使 PTFE 表面变得粗糙,粘接面积变大。辐射接枝中常使用的辐射源有钴 -60、铯 -137 和铈 -90 等 γ 射线^[15],另外还有各种类型的加速器,如 X 射线管、直线加速器和回旋加速器等。

李天民^[16] 在酸性条件、铈 (Ce) 催化作用下,采用紫外光辐射 PTFE,在其薄膜表面接枝了聚乙二醇甲基丙烯酸酯,改善了 PTFE 表面的亲水性和粘接性能。通过 X 射线光电

子能谱观察发现,脱去的氟原子大概占原有氟原子的 29%。此外,实验验证了 Ce³⁺/H⁺ 体系对紫外线引发氟塑料表面改性具有普适性。

在辐射处理后的 PTFE 表面接枝单体的研究中,于宏燕等^[17] 在室温下,采用钴 -60 γ 射线共辐射接枝技术,在 PTFE 膜接枝单体 p- 苯乙炔基三甲氧基硅烷,之后经磺化和水解缩聚制备了含有亲水性的 Si—O—Si 交联结构和 Si—OH 基团的质子交换膜。实验表明,接枝率随吸收剂量的增加而增大,并与选取的溶剂有关。选用甲苯作溶剂可获得较高的接枝率并且可以保持膜的力学强度;接枝率随单体浓度的增加而增大,采用低浓度 (<3 mol/L) 时,均聚物将减少;吸收剂量率为 10~43 Gy/min 时,接枝率变化不大。Liang Guozheng 等^[18] 也以钴 -60 作为辐射源,采用直接辐射法在 50 μ m 厚的 PTFE 膜上接枝苯乙烯,产物可用于聚合物电解质燃料电池。实验中,将 PTFE 膜放在不同浓度的苯乙烯单体中,然后对其进行辐射,当苯乙烯的体积分数为 70% 时,接枝率达到最大值 (21%)。

目前,研究人员除了对常温下 PTFE 的辐射结果做了大量研究工作外,对于以熔点为基点、不同温度下 PTFE 的辐射结果也进行了研究。S. A. Khatipov 等^[19] 研究了经过 γ 射线辐射后,悬浮 PTFE 的超分子结构与形态。结果表明,在 20℃ 和 200℃ (远低于 PTFE 的熔点 327℃) 下,辐射后的 PTFE 与未经辐射的 PTFE 形貌较为相似;在熔点以上辐射的 PTFE 的结构发生了重排,形成了由纤维组成的、直径约 50 nm 的球晶,聚合物的孔隙率显著下降。

高能辐射改性操作简单、清洁、快速,无需引发剂和催化剂,接枝率易于控制。但改性后的表面失去光滑感,而且在辐射接枝的同时基体也受到破坏,致使其力学性能大幅下降。

1.3 化学改性

PTFE 经过化学品处理可以改善其表面活性,这些化学品包括钠-萘四氢呋喃溶液、金属钠的氨溶液、碱金属汞齐、五羰基铁溶液等^[20]。钠-萘处理液是由等物质的量的钠和萘在四氢呋喃、乙二醇二甲醚等活性醚中溶解或络合而得到的。钠将最外层电子转移到萘的空轨道上,形成阴离子自由基,再与钠形成离子对,并释放出大量共振能;随后萘基阴离子转移到 PTFE 上,破坏 C—F 键,使其脱去表面上的部分氟原子,这样就在 PTFE 表面形成了碳化层和一些极性基团。处理后的 PTFE 表面存在着羟基、羰基和羧基等活性基团,从而改善了 PTFE 表面的粘接性能。

秦岩等^[21] 采用浓度为 0.5 mol/L 的萘-钠处理液对 PTFE 进行表面处理后发现,改性后 PTFE 表面的润湿性得到明显提高,并且由难粘材料转变成可粘材料;水接触角降

低至 20° , 剪切强度增大到 3.564 MPa ; 处理后 PTFE 的电绝缘性没有改变。张春歌等^[22] 同样用钠-萘处理液对 PTFE 表面进行处理, 经过工艺改进, 提高了其表面活化能, 使漆膜在 PTFE 上的附着力明显增强, 满足了某型产品的环境使用要求。实验指出, 处理后的 PTFE 在紫外线作用下, 会渐渐失去处理效果, 因此, 表面处理后的板材应及时涂覆油漆。

钠-萘络合物化学改性法是目前表面改性方法中处理效果较好的, 但同时也存在一些缺点, 如处理后的 PTFE 表面明显变暗或变成棕黑色, 长期暴露在光照下粘接性能会大幅下降, 需要处理大量废液, 操作危险性较高等。

此外, 研究者对新型 PTFE 表面化学处理液的研制进行了探索。Wang Shifang 等^[23] 在 100°C 下, 通过高锰酸钾水溶液和硝酸混合物处理多孔性 PTFE 薄膜 3 h 后, PTFE 薄膜的水接触角从 $133^{\circ}\pm 3^{\circ}$ 下降至 $30^{\circ}\pm 4^{\circ}$ 。F/C 原子比从 1.65 下降到 0.10, 并且引入了羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 和羟基 ($-\text{OH}$) 等亲水性基团。此外, 在其表面成功引入了亲水性化合物, 成功地将疏水性 PTFE 改变成亲水性 PTFE。Y. Okuda 等^[24] 使用叔丁基锂和六甲基磷酸三胺 (HPMA) 的混合溶液处理 PTFE, 并在处理后的 PTFE 上接枝甲基丙烯酸 (MAA) 单体。实验中, 以 HPMA 为供电子溶液, 叔丁基锂/HPMA 混合溶液可以产生激发态电子, 此电子转移到 PTFE 分子上, 使氟原子脱去并形成碳中心自由基, 进而引发 MMA 的接枝聚合。实验表明, PTFE 的结晶度和相对分子质量没有因为去氟反应而改变; 聚甲基丙烯酸的接枝深度大于 2.5 nm ; 当反应 8 h 时, 接枝量达到最大值 2%。

1.4 高温熔融改性

高温熔融改性法是将一些表面活性较强、粒径较小且易粘合的填料 (如二氧化硅、铝粉等) 在高温条件下烧结到 PTFE 表面, 冷却后就会在 PTFE 表面形成一层嵌有可粘物质的改性层, 以此来改变 PTFE 表面的结构与性质, 达到提高粘接强度的目的。由于易粘物质的分子已进入 PTFE 表层分子中, 所以其粘接强度较高。用该方法处理的 PTFE 耐候性、耐湿热性较好, 适合长期户外使用; 不足之处是高温烧结条件下, PTFE 的尺寸稳定性较差, 不易保持形状。

付朝霞等^[25] 以高温熔融法为基础, 通过在 PTFE 粉状树脂中混合添加剂 LW (无机物粉末), 使添加剂 LW 嵌入 PTFE 中, 可有效改善 PTFE 板材的粘接性能。当 LW 经硅烷偶联剂表面处理后, PTFE 板材的粘接性能进一步提高, 并且其剥离强度和剪切强度在 LW 质量分数为 10% 时达到最大值。表面嵌入添加剂 LW 的 PTFE 板材的粘接强度随固化压力增大而增大。

超临界二氧化碳对具有高链缠结密度的高分子熔体的降粘作用显著。以此为出发点, 杜小刚^[26] 采用超临界二氧

化碳与聚丙烯 (PP) 共混相结合的手段, 实现了 PTFE 的连续挤出成型。实验证实, 加入一定量的 PP, 可有效改善 PTFE 在挤出机中的输送和熔融塑化; 超临界二氧化碳的引入可显著改善聚合物体系的流动性。力学性能测试结果表明, 有超临界二氧化碳作用的 PTFE/PP 体系的冲击性能大大高于无超临界二氧化碳辅助成型的 PTFE/PP 体系的冲击性能。

高温熔融法处理 PTFE 表面的工艺简单易行, 但由于 PTFE 与填料的结合强度不高, 使处理后的 PTFE 粘接强度偏低。郭金彦等^[27] 通过使用硅烷偶联剂, 使高温熔融法得到改进。研究表明, 硅烷偶联剂可明显提高熔融法处理 PTFE 膜的粘接强度, 处理前后 PTFE 的粘接强度由 7.8 MPa 提高到 9.5 MPa 。经该方法处理所得的胶接接头, 其耐湿热性能明显优于钠-萘处理法。PTFE 膜在高温下会放出一种有毒物质, 处理时要小心。

1.5 等离子体改性

等离子体由正负带电粒子和中性粒子组成, 是电子、离子、原子、分子以及自由基等粒子组成的集合体, 是固态、液态和气态以外, 物质的第四种状态^[28]。用等离子体改性时, 将试样置于特定的离子处理装置中, 通过高能态的等离子轰击试样的表面, 将能量传递给试样表层的分子, 使试样发生热蚀、交联、降解和氧化反应, 并使试样表面发生 $\text{C}-\text{F}$ 键和 $\text{C}-\text{C}$ 键的断裂, 产生大量自由基或引进某些极性基团, 从而优化试样表面的性能。低温等离子体处理对材料表面的改性可分为等离子体表面刻蚀、等离子体粘接、等离子体气相沉积、等离子体液相沉积和等离子体表面接枝等方法^[29]。

等离子体处理常用的气体为氩气, Z. Kolska 等^[30] 采用氩气等离子体放电处理 PTFE 样品 600 s 后, 接触角由原来的 118° 下降到 4° ; 表面含氧量随着等离子体处理时间的增加而增加。由于分子重新定向, 出现老化现象, 经过氩气等离子体处理 400 s 后的样品, 接触角开始变大, 表面的 C, F, O 含量增加。A. Reznickova 等^[31] 也采用氩气等离子体改性 PTFE, 并通过重量法对烧蚀材料的含量进行了测定。结果发现, 等离子体处理后的 PTFE 由于烧蚀作用, 其表面形貌和粗糙度发生了显著变化。X 射线光电子能谱测量结果表明, 等离子体处理后的 PTFE 表面已经被氧化, 实验认为, PTFE 上观察到的表面变化是由于 PTFE 的链降解引起的。Z. Kolska 与 A. Reznickova 都对改性后 PTFE 的电动电位 (Zeta 电位) 进行了测定, 发现 Zeta 电位明显增加, 表明与未改性的 PTFE 相比, 亲水表面积增大。

孙鑫等^[32] 以氢气作为气源, 采用射频等离子体技术处理 PTFE 膜表面。处理后 PTFE 膜表面的亲水性显著增强, 表面能增加。与水的接触角随处理时间的延长先下降后上升, 在最佳条件下, 接触角由 115° 下降到 53° , 润湿性得到很

大提高。射频源功率的增加有利于亲水性的增强,射频源功率为 100~300 W 时,接触角下降较快(接触角下降 40°左右),射频源功率为 300~500 W 时,接触角变化平缓(接触角下降 10°左右)。随氢气流量的增加,接触角先下降后增加,在压强为 100 Pa 时处理效果最佳。

等离子体改性时,可将样品在混合气体氛围内进行处理。A. Sarani 等^[33]对比研究了氩气和氦气/CO₂的混合气体等离子体改性 PTFE 表面后发现,两种放电过程都包含化学和物理变化,在氦气处理过程中产生了放电氦原子、氮分子、氮的亚稳态结构、氧原子和—OH 自由基;而氦气/CO₂混合气体处理过程中,除了产生上述原子或自由基以外,还产生了一CO 自由基。

Shi Tongna 等^[34]通过空气、氦气、丙烯酸低温等离子体改性多孔 PTFE 膜,提高了表面的亲水性。结果表明,在相同条件下,与空气处理和丙烯酸处理相比,氦气等离子体处理可以获得更为粗糙的表面;空气和丙烯酸在 100 W, 120 s 处理后也能获得较高的表面粗糙度。氦气等离子体处理后, F/C 原子比从 2.97 下降到 1.30, O/C 原子比从 0 上升到 0.11,说明经过等离子体处理后氟原子被取代,表面亲水性提高。氦气等离子体处理的样品,在 100 W, 60 s 处理后,其水接触角从 136.8°下降到 95.5°;在 300 W, 180 s 处理后,其水接触角从 114°下降到 98°。

在功能性应用方面, Lin Aiguo 等^[35]采用常压辉光放电等离子体预处理 PTFE 膜,然后将 2-丙烯酰氨基-2-甲基-丙磺酸 (AMPS) 通过光诱导接枝到 PTFE 膜的表面,制备了一种新型带负电荷的 PTFE 膜。使用衰减全反射红外光谱仪和扫描电子显微镜分析 PTFE 膜的表面,证明 PTFE 膜上已经成功接枝了 AMPS,在聚合引发剂的体积分数为 5.0%、AMPS 单体的体积分数为 15.1% 的条件下,对 PTFE 膜进行 30 min 的紫外线照射,可以获得 AMPS 的最佳接枝效果。在不同条件下测量改性后 PTFE 膜的泳动电势和 Zeta 电位,证明得到的是带负电荷的改性 PTFE 膜。杜宁^[36]在等离子体处理后的 PTFE 薄膜表面引发甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 的聚合,从而引入环氧基团,实现表面官能团化。通过红外和 X 射线光电子能谱证明了 PTFE 薄膜表面 GMA 接枝的存在。利用 GMA 接枝链上的环氧基团的开环反应在 PTFE 薄膜表面接枝一层聚苯胺,制得 PTFE 薄膜表面导电的高分子膜。

等离子体改性的几种参数,如作用时间、电场频率、功率、气体压力等易于调节,可通过适当的控制而获得良好的效果。可以在较短时间内改变表面组成而不影响其整体性质,如力学强度、介电性等。此方法不产生污染,无需进行废液、废气处理,因而节省能源,但它存在处理设备价格昂贵、

处理后效果维持时间不长等不足。

1.6 离子束注入改性

离子束注入改性技术的基本原理是:将几十至几百千伏能量的离子束注入到材料中,离子束与材料中的原子或分子发生一系列物理和化学作用,注入离子的能量引起材料表面成分、结构和性能发生变化,使其获得某些新的优异特性,从而优化材料的表面性能。

在此种改性技术中,等离子体浸没离子注入 (PIII) 技术应用较为广泛。T. L. Schiller 等^[37]采用 PIII 技术处理 PTFE,并通过 X 射线光电子能谱和拉曼光谱对其结果进行表征。结果显示,PTFE 的结构变化是由于碳原子的注入而引起的;碳原子注入后,PTFE 的拉曼光谱出现了无定形碳的峰;经过表面清洗,除去松散的结合碳以后,无定形碳的峰依然存在,这表明既发生了碳的沉积,又发生了碳的注入。PIII 处理后,PTFE 表面的耐磨损性能得到改善。王怀雨^[38]改进了 PIII 方法,加装过滤装置,实现了对聚合物表面的高频率高脉冲 PIII 处理。采用此方法处理后的医用 PTFE 的表面形成了静态水接触角超过 150°的超疏水性表面;能够极大地促进骨细胞在 PTFE 上的附着与生长;处理后的 PTFE 对金黄色葡萄球菌的抑菌率较高。

杨峰等^[39]将不同剂量、能量的 Ni 离子注入 PTFE 表面,比较了注入前后 PTFE 表面粗糙度和润湿性能的变化,并对表面形貌与润湿性之间的关系进行了研究。结果表明,高剂量 Ni 离子注入,使微观结构改变并生成 C=C,引起表面碳化;Ni 离子注入时的溅射作用,破坏了表面疏水性的 C—F 键,而亲水性的 C—C 键以及少量的 C—H 键和 C—O 键相对增强。当注入剂量为 2×10^{17} ions/cm²、增大加速电压至 45 keV 时,PTFE 表面接触角由 104°下降至 67°,PTFE 表面的润湿性得到改善。

PTFE 经离子束注入处理后,应用性能得到很大改善。K. Kereszturi 等^[40]等采用氮离子束注入 PTFE 表面,其表面发生脱氟效应,X 射线光电子能谱测试结果显示, F/C 原子比与加速电压呈反比关系。PTFE 表面平均粗糙度增加,与注入量成正比,与电压成反比。由于 PTFE 表面粗糙度增加和表面氧化效应的产生,处理后的磨损体积增大。在电压较低、注入量较高的条件下,PTFE 的表面粗糙度和水接触角增加;由于较强烈的脱氟效应,PTFE 表面的氟原子含量下降,氮原子和氧原子含量增加。处理后的 PTFE 的电阻下降了约 5 个数量级,与注入量成明显的反比关系。将 PTFE 暴露在空气中,其表面电阻将继续下降。这主要是处理后的表面氧化效应造成的。

离子束注入改性具有以下优点:它是一种环境友好型的表面处理技术;可以在低温下进行,从而避免了 PTFE 基

体的热损伤;离子注入层是由离子束与基体表面发生一系列物理和化学相互作用而形成的一个新表面层,它与基体间不存在剥落问题。

2 结语

PTFE 是产量和用量最大的氟塑料品种,由于综合性能优异,在各个方面发挥着越来越重要的作用。PTFE 的表面改性方法较为丰富,都是通过化学反应或物理方法,改变 PTFE 表面的化学结构或在 PTFE 表面引入官能团、接枝单体,进而提高其表面能、降低接触角、改善粘接性能。研究人员可以针对 PTFE 薄膜、粉末、乳液等选择适宜的表面改性方法。结合近年来国内外的 PTFE 表面改性进展,今后的发展方向大致包括:(1)在等离子体或辐射处理后的 PTFE 表面引入接枝聚合物;(2)分别对 PTFE 表面和接枝单体进行预处理;(3)研制效果理想且经济实惠的表面化学处理液;(4)将两种或两种以上的表面改性方法联合使用;(5)开发全新的表面改性方法。

参考文献

- [1] Murali K P, et al. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2009, 40(8): 1 179–1 185.
- [2] Conte M, et al. Wear, 2012, 296(1–2): 568–574.
- [3] Galante A M S, et al. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2010, 619(1–3): 177–180.
- [4] Thomas S, et al. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2010, 41(9): 1 148–1 155.
- [5] Das A, et al. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 353(1): 311–315.
- [6] Okuda Y, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 94(3): 923–931.
- [7] Li Jingye, et al. European Polymer Journal, 2004, 40(4): 775–783.
- [8] Kitamura A, et al. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2009, 267(8–9): 1 638–1 641.
- [9] Sommani P, et al. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2010, 268(19): 3 231–3 234.
- [10] 周新玲. 激光对材料表面处理的作用机理研究 [D]. 济南: 山东大学, 2008.
Zhou Xinling. Study on the Interaction Mechanism of Laser Surface Treatment of Materials [D]. Jinan: Shandong University, 2008.
- [11] 张运海, 等. 激光杂志, 2012, 33(3): 10–12.
Zhang Yunhai. Laser Journal, 2012, 33(3): 10–12.
- [12] 刘爱华, 等. 光学学报, 2006, 26(7): 1 073–1 077.
Liu Aihua, et al. Acta Optica Sinica, 2006, 26(7): 1 073–1 077.
- [13] Hopp B, et al. Applied Surface Science, 2004, 221(1–4): 437–443.
- [14] Kecskeleti G, et al. Applied Surface Science, 2012, 258(20): 7 982–7 988.
- [15] 张冬娜, 等. 聚四氟乙烯表面化学改性研究进展 [J]. 中国胶粘剂, 2012, 19(12): 52–56.
Zhang Dongna, et al. China Adhesives, 2012, 19(12): 52–56.
- [16] 李天民. 铈 (III) 离子促进紫外光引发氟塑料膜表面接枝改性研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2011.
Li Tianmin. Cerous ions promote surface modification of fluoropolymers by UV-irradiation [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2011.
- [17] 于宏燕, 等. 高分子学报, 2010 (7): 842–848.
Yu Hongyan, et al. Acta Polymerica Sinica, 2010 (7): 842–848.
- [18] Liang Guozheng, et al. Polymer International, 2003, 52(8): 1 300–1 308.
- [19] Khatipov S A, et al. Radiation Physics and Chemistry, 2012, 81(3): 256–263.
- [20] 江镇海. 有机氟工业, 2011(1): 49–52.
Jiang Zhenhai. Organo-Fluorine Industry, 2011(1): 49–52.
- [21] 秦岩, 等. 工程塑料应用, 2011, 39(7): 4–7.
Qin Yan, et al. Engineering Plastics Application, 2011, 39(7): 4–7.
- [22] 张春歌, 等. 现代涂料与涂装, 2011, 14(11): 52–53.
Zhang Chunge, et al. Modern Paint & Finishing, 2011, 14(11): 52–53.
- [23] Wang Shifang, et al. Applied Surface Science, 2010, 256(7): 2 293–2 298.
- [24] Okuda Y, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 94(3): 923–931.
- [25] 付朝霞, 等. 河北师范大学学报 (自然科学版), 2007, 31(5): 645–647, 651.
Fu Zhaoxia, et al. Journal of Hebei Normal University (Natural Science Edition), 2007, 31(5): 645–647, 651.
- [26] 杜小刚. 超临界二氧化碳辅助挤出成型聚四氟乙烯 / 聚丙烯的研究 [D]. 太原: 中北大学, 2008.
Du Xiaogang. Study on Extruding polytetrafluoroethylene / Polypropylene Assisted by Supercritical CO₂ [D]. Taiyuan: North University of China, 2008.
- [27] 郭金彦, 等. 中国胶粘剂, 2000, 9(3): 21–23.
Guo Jinyan, et al. China Adhesives, 2000, 9(3): 21–23.
- [28] 陈名华, 等. 中国胶粘剂, 2009, 18(7): 41–47.
Chen Minghua, et al. China Adhesives, 2009, 18(7): 41–47.
- [29] 王志超, 等. 中国胶粘剂, 2009, 18(9): 47–51.
Wang Zhichao, et al. China Adhesives, 2009, 18(9): 47–51.
- [30] Kolska Z, et al. Vacuum, 2012, 86(6): 643–647.
- [31] Reznickova A, et al. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2011, 269(2): 83–88.
- [32] 孙鑫, 等. 实验室科学, 2012 (4): 90–92.
Sun Xin, et al. Laboratory Science, 2012 (4): 90–92.
- [33] Sarani A, et al. Surface & Coatings Technology, 2012, 206(8–

- 9):2226-2232.
- [34] Shi Tongna, et al. Applied Surface Science, 2011, 258(4):1474-1479.
- [35] Lin Aiguo, et al. Journal of Membrane Science, 2011, 371(1-2):286-292.
- [36] 杜宁. 聚四氟乙烯等离子体表面改性及其引发有机单体接枝共聚 [D]. 天津: 天津大学, 2010.
- Du Ning. Plasma modification of PTFE surface and graft copolymerization with polymerizable monomers [D]. Tianjin: Tianjin University, 2010.
- [37] Schiller T L, et al. Surface and Coatings Technology, 2004, 177-178:483-488.
- [38] 王怀雨. PIII 表面改性 PBS 和 PTFE 及其作为生物材料的研究 [D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2009.
- Wang Huaiyu. PBS and PTFE modified with PIII and researched as biomaterials [D]. Beijing: Graduate University of Chinese Academy of Sciences, 2009.
- [39] 杨峰, 等. 工程塑料应用, 2012, 40(6):29-31.
- Yang Feng, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(6):29-31.
- [40] Kereszturi K, et al. Applied Surface Science, 2010, 256(21):6385-6389.

CHINAPLAS 2013 国际橡塑展新添崭新元素

“CHINAPLAS 2013 国际橡塑展”(第二十七届中国国际塑料橡胶工业展览会)不但在展会规模上再创新高,并将为观众带来更多崭新的元素。为了让观众有足够的时间进行采购及技术交流,“CHINAPLAS 2013 国际橡塑展”的开放时间将延长至 4 天,于 2013 年 5 月 20 至 23 日在中国广州琶洲的中国进出口商品交易会展馆盛大举行。主办方建议观众预留至少 2 天时间参观展会,以提高参观效益及搜罗更多资讯。

设立全新主题专区往往最能反映现今市场的需求,由于薄膜技术及产品已广泛应用于各行各业,“CHINAPLAS 2013 国际橡塑展”将新增“薄膜技术专区”,以满足来自医疗、电子、电信、光伏、包装及建筑等行业买家的殷切需求。专区将设于展馆 A 区一层 8.1 馆,由不少著名薄膜技术企业,如上海昆中、三夏精机、汉王、昆信、尚宏、科乃而、安德里茨、阿特拉斯、Rajoo、ESOPP、博斯特、HCH、瑞安光大、佛山捷勒等,联手展示一系列前沿薄膜制造技术,如吹胀薄膜挤出生产线、平膜挤出生产线、薄膜/长丝等拉伸作业线、薄膜拉伸测量设备、纵切复卷联合机、收卷缠绕设备、挤出薄膜生产线辅助设备、薄膜印刷机械、层压/涂布机械等。另外,搜寻薄膜制造技术的买家也可同时在“塑料包装及吹塑机械专区”找到更多相关展品。

除设立全新主题专区之外,主办方还将“模具及加工设备专区”的面积扩大,较上一届增加 18%。专区位于展馆 A 区二层 3.2 及 4.2 馆,届时将有 200 多家中外展商,包括龙记、宜宾普什模具、黄岩西诺、精诚模具、马斯特、柳道、哈希斯、麦士德福、硬壳、浙江科达、上海塑尔热流道、蔡司光学仪器、黄岩辉达模具及海克斯康测量等,以及由香港模具协会及台湾地区模具工业同业公会分别组成的香港及台湾展团,携手展示多元化的模具及加工设备,如吹塑模、CAD-CAM、挤塑模头、热流道系统、清模设备、合模系统和强力联轴节、注塑模及压缩模、模具固定设备、模具标准件、模具构造及模具钢等。其中首次参展的香港模具协会组成的展团面积将超过 400 m²,另外约 200 m² 为示范区,展示香港模具行业的最新技术并现场示范注塑成型技术的过程。

此外,为方便专业买家更有效率地采购,主办方特意根

据展品类型把供应商分门别类,于“化工及原材料专区”设立新的主题产品展示区,颜料及色母粒公司将集中于 B 区 9.3 馆,而添加剂公司集中于同区 10.3 馆。届时将有逾 170 家相关供应商亮相,包括丽王化工、广东美联、Orion、洪大、山东旭锐、登华化工、旭硝子、广州呈和、曲靖众一精细化工、苏州博云、上海运河及上海东虹桥等。主办方相信此全新安排将为有意采购添加剂、颜料及色母粒的买家提供更有效及集中的一站式平台。

展会的观众入场收费为人民币 30 元(1 天票)及人民币 50 元(4 天票)。欲享免费入场,请于 2013 年 3 月 15 日前登陆 www.ChinaplasOnline.com,预先登记成为观众,成功登记者可于开展前收到观众入场牌及会刊换领券一张,总价值人民币 150 元。此外,预先登记的观众可利用 myChinaplas 的网上功能,搜寻展商资料、计划参观路线及编制个人参观指南,并享受网上商贸配对服务。

(立)

燕山石化产销新型工程塑料首获成功

不久前,燕山石化在原有低压装置上首次试产超高分子量工程塑料产品喜获成功,实现工业化长周期批量稳定生产,填补了国内大装置连续生产的空白。因该产品是目前唯一可在摄氏零度以下保持性能的工程塑料,因此产品售价比普通聚乙烯要高出近三成。

燕山石化此次批量生产的是分子量为 150 万~350 万超高分子量聚乙烯 9100CG, 9200CG, 9300CG 系列产品,经过检验,各项指标均达到质量要求,且下游用户在进行生产试用后,对该产品的性能和质量较为满意,表示愿意建立长期合作关系。

据燕山石化化工六厂技术人员介绍,该系列产品具有良好的耐磨性、耐冲击性、耐疲劳性、耐环境应力开裂性能,化学稳定性、电绝缘性和自润滑性、耐高温蠕变性、耐 γ 射线及抵抗快速开裂的能力等特点。

基于超高分子量聚乙烯系列产品上述优异的综合性能,可将其应用于工作环境更为恶劣、苛刻,长周期使用的工况领域,如电力矿山行业、化学工业、机械行业及其它领域等,主要制品有板材类、管材类、棒材类,其中成品包括齿轮、轴承、轴套、滚轮、导轨、滑块、阀门、过滤器、人工髋关节及其它制品等,市场应用前景广阔。

(中化新网)