

聚四氟乙烯表面处理与粘接

董高峰

刘继东

(巨化工程有限公司仪表厂,衢州 324004) (中国神马实业股份有限公司电仪厂,平顶山 467000)

摘要 分析聚四氟乙烯(PTFE)难粘接的原因,介绍化学处理法、高温熔融法、辐射接枝法、低温等离子体处理法等PTFE常用的表面处理方法,以及PTFE常用的表面改性剂和粘接性能优良的新型PTFE粘接剂。

关键词 聚四氟乙烯 表面处理 表面改性剂 粘接性能 粘接剂

聚四氟乙烯(PTFE)具有优异的化学稳定性、电绝缘性、自润滑性、不可燃性、耐老化性、高低温适应性和耐化学腐蚀性能,并且具有较高的力学性能,是一种综合性能优良的军民两用工程塑料。但是,由于PTFE表面润湿性能差,不能被很好地粘接,因而大大限制了它的使用范围。为了使PTFE有更广泛的应用,对其表面进行处理,以改善粘接性能,提高粘接强度很有必要。

1 PTFE难粘接的原因分析

PTFE之所以难粘接,从它的物理性质上分析,主要有以下几个方面的原因^[1]:

(1) 表面能低,临界表面张力一般只有 1.85×10^{-2} N/m。PTFE的前进接触角(θ)为 118° ,后退接触角(θ)为 91° ,接触角(θ)为 104° ,是所有材料中最大的,而接触角越大,润湿程度越小,即润湿性越差,胶粘剂不能充分润湿PTFE,从而不能很好地粘附在PTFE上;

(2) 结晶度大,化学稳定性好。PTFE的溶胀和溶解都要比非结晶高分子困难,胶粘剂涂在PTFE表面很难发生高聚物分子链的互相扩散和缠结,不能形成较强的粘附力;

(3) PTFE结构高度对称,且属于非极性高分子。胶粘剂吸附在PTFE表面是由分子间的作用力引起的,这种作用力包括取向力、诱导力和色散力。而PTFE非极性表面不具备形成取向力和诱导力的条件,只能形成较弱的色散力,因而其粘附性能较差;

(4) PTFE的溶解度参数很小,因而与其它物质的粘附性也很小。

因此,要解决PTFE难于粘接的问题,一般应从表面改性以改善其粘接性能和研制新型粘接剂两个方面入手。

2 PTFE表面处理方法^[2]

2.1 化学处理法

化学处理含氟材料,主要是通过腐蚀液与PTFE发生化学反应,扯掉材料表面上的部分氟原子,在表面留下碳化层和某些极性基团。红外光谱表明,在PTFE表面引入羟基、羰基和饱和键等极性基团,能使表面能增大,接触角变小,润湿性提高,由难粘变为可粘。这是目前研究的所有表面处理方法中效果较好、也较常用的方法。但也存在一些缺点:被粘物质表面变暗或发黑,在高温环境下表面电阻降低,长期暴露在光照环境下其粘接性能大大降低。这些缺点使得

此法的应用受到很大的限制。一般用钠萘四氢呋作为腐蚀液,也可用钠联苯二氧六环、钠萘二醇二甲醚等作为腐蚀液。另外,该法不能根据需要对PTFE表面进行有选择的改性,具有一定的盲目性,这在实际应用中是非常不利的。

2.2 高温熔融法

高温熔融法是在高温下使PTFE表面的结晶形态发生变化,嵌入一些表面能高、易粘接的物质如 SiO_2 、Al 粉等,冷却后就会在PTFE表面形成一层嵌有易粘物质的改性层。由于易粘物质的分子已进入PTFE表层分子中,所以粘接强度很高。此法的优点是耐候性、耐湿热性比其它方法显著,适于长期户外使用。不足之处是在高温烧结时PTFE会释放出一种有毒物质全氟异丁烯,而且不易保持形状。

2.3 辐射接枝法

把PTFE置于苯乙烯、反丁烯二酸、甲基丙烯酸酯等可聚合的单体中,以 ^{60}Co 辐射使单体在PTFE表面发生化学接枝聚合,从而在PTFE表面形成一层易于粘接的接枝聚合物。接枝后表面变粗糙,粘接表面积增大,粘接强度提高。这种方法的优点是操作简单、处理时间短、速度快,但改性后的PTFE表面失去原有的光滑感和光泽,且 ^{60}Co 辐射源对人体伤害较大。

2.4 低温等离子体处理法

低温等离子体是指低气压放电(辉光、电晕、高频、微波)产生的电离气体。在电场作用下,气体中的自由电子从电场中获得能量成为高能电子,这些高能量电子与气体中的原子、分子碰撞,如果电子的能量大于分子或原子的激发能,就能产生激发分子和激发原子、自由基、离子以及具有不同能量的射线。低温等离子体中的活性粒子具有的能量一般接近或超过碳—碳键或其它含碳键的键能,因而能与导入系统的气体或固体表面发生化学或物理的相互作用。如果采用反应型的氧等离子体,则能与高分子表面发生化学反应而引入大量的含氧基团,使表面分子链产生极性,表面张力明显提高,表面活性改变。即使采用非反应型的Ar等离子体,也能通过表面的交联和蚀刻作用引起的表面物理变化而明显地改善聚合物表面的接触角和表面能。图1为PTFE经 N_2 等离子体处理后水接触角的变化情况。

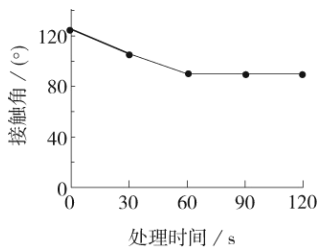


图1 N₂等离子体处理 PTFE 的时间与接触角的关系

刘学恕^[3]对低温等离子体处理氟塑料进行了长期的研究工作,取得了很好的效果,处理后的氟塑料接触角平均降低 20°~30°,粘接剪切强度提高 2~10 倍。G. Mesygs^[4]用 20 keV 和 30 keV 的 N⁺、O⁺、C⁺ 离子束,在一定条件下处理 PTFE,其结果是 PTFE 表面对异氰酸酯、丙烯酰胺和环氧试剂产生活性,这种改变使它与胶粘剂的界面发生变化。处理后的 PTFE 与以多乙烯多胺为固化剂的环氧粘合剂(ED-20)粘接耐久性可提高 100 倍。

2.5 最近国外报道的处理方法

用 ArF 作激光的激光器处理 PTFE,是目前国外采用的新方法。它的基本原理是用激光器照射某物质,一方面可使该物质与 PTFE 表面发生基团反应,引进易粘接的物质;另一方面可使 PTFE 表面形成自由基,引发单体与其形成接枝共聚物,达到改善粘接强度的目的。根据反应类型可分为基团反应和接枝反应。

(1) 基团反应

处理过程是用 ArF 激光器照射处在某气态物质氛围中的 PTFE,使该气态物质与 PTFE 表面发生基团反应。可根据 PTFE 的不同用途,选择不同的反应物质进行改性。例如,选择 B(CH₃)₃ 作反应物质,改性后的表面是亲油性的,而选择 NH₃、B₂H₆、N₂H₄(肼)或 H₂O₂ 等作反应物质,改性后的表面是亲水性的^[5]。用芳香族化合物对 PTFE 改性,可以大大提高其粘接强度。此法的优点是简便、安全,还可以根据实际需要对 PTFE 表面进行有选择的改性,避免了化学处理法的盲目性,这在实际应用中是非常有利的。此外,改性后的 PTFE 表面耐久性要比辐射法、用 N₂ 的等离子体法好得多。人们已经成功地利用此法在处理过的 PTFE 表面上镀金属镍。这一研究以日本都市大学 Murhara 教授领导的研究小组最有代表性。

(2) 接枝反应

在 ArF 激光器的引发下,PTFE 表面分子脱氟形成自由基,引发单体在其上聚合,形成接枝聚合物,接枝链是易粘接的物质,它以化学键的形式与 PTFE 分子相连并附着在 PTFE 表面,形成一层该化学物质的表面层,这样就把 PTFE 的粘接问题转化成该物质的粘接,简化了 PTFE 的粘接。例如在 ArF 激光器照射下,CH₂=CHCON(CH₂NH₂)₂ 可与 PTFE 表面发生接枝聚合反应,改性后的 PTFE 对水的接触角下降到 20°^[5]。

此外,有报道称^[6]改善 PTFE 的粘接性能也可以从成型

过程入手。在 PTFE 成型之前,向其中加入一种光吸收剂,烧结后再用紫外激光照射,不仅可改善润湿性,而且耐热、耐光照性能也得到大大提高。改性后的 PTFE 与钢板粘接,剥离强度可达到 2.0776 N/mm。

3 表面改性剂

配位键理论认为 PTFE 的大分子只有单纯的给电能力,对那些大多数只有单纯的给电能力而接受电子能力很弱的胶粘剂具有很强的排斥性,并且难以用这些物质在界面上生成配位键而产生有效的粘附作用。因为配位键的形成既需要有提供电子对的一方,又需要有接受电子对的一方,二者缺一不可。PTFE 的难粘性是由被粘物和粘接剂双方共同决定的,并不是由 PTFE 单方面决定的,PTFE 对提供电子对的物质表现出难粘性,对提供空电子轨道的物质就会形成牢固的粘接,也可以和某些能形成较强氢键的物质形成牢固的粘接,即该物质必须能够为氟原子提供有效的可形成氢键的氢原子。表面改性剂就是基于以上机理来提高粘接性能的。到目前为止,PTFE 的表面改性剂有 KH-550、A151、防水 3 号、南大-42 号和 BGJ3 号等。其中以 BGJ3 号的表面改性效果最好。表 1 为水在 PTFE 改性表面上的润湿角。

表 1 水在 PTFE 改性表面上的润湿角

项目	表面改性剂					
	空白	BGJ3 号	KH-550	A151	防水 3 号	南大-42 号
润湿角(°)	110	4.5	24.5	35	37.5	41
铺展情况	不铺展 不润湿	迅速铺展 充分润湿	不铺展 不润湿	不铺展 不润湿	不铺展 不润湿	不铺展 不润湿

从表 1 可以看出,BGJ3 号的表面改性效果最好。表面改性剂 BGJ3 号是把硼酸与 KH-550 按 1:10 的比例溶于一定量的乙醇中,加热、搅拌,并在回流条件下制得的^[5]。BGJ3 号同时具有含硼基团和含氨基团,含硼基团可提供空轨道,与提供电子对的氟原子形成配位键,这样既可以在 PTFE 表面发生配位键合,又能与粘接剂分子形成配位键,因此其改性效果显著,具有较高的粘接强度。

国外还有一种用于 PTFE 表面改性的试剂^[6],是由四氟硼酸溶液在镁阳极存在下电解形成的。该含镁试剂与 PTFE 反应,形成一个含有碳-碳双键、羰基、羟基、羧基的多官能团表面,这些官能团能使 PTFE 表面的亲水性更佳,从而改变了 PTFE 的表面性质。

4 新型粘接剂

用于 PTFE 粘接的粘接剂主要有两类:无氟粘接剂和含氟粘接剂。无氟粘接剂有粘接效果不太理想的聚丙烯酸酯类粘接剂和环氧树脂类粘接剂,以及粘接效果较好的硅树脂类粘接剂,如国产的 F-4S、F-4D、FS 等牌号。含氟粘接剂是由偏二氟乙烯类聚合物制备的溶剂型粘接剂,如国产的 F-2、F-3、FN 等牌号和美国 Raychem 公司生产的氟树脂粘接剂等。下面介绍几种性能优良的粘接剂。

(1) J-2012 型环氧树脂粘接剂^[7]

J-2012 为双组分、无溶剂改性环氧树脂粘接剂,可室温

或加热固化, 不仅适用于氟塑料与金属, 还适用于金属与其它非金属材料的粘接与修补。表 2 列出了 J-2012 胶粘剂的配方及固化性能。

表 2 J-2012 胶粘剂配方及固化性能

胶粘剂配方			固化时间 /s				剪切强度 /MPa
编号	组分	含量 /份	常温	40℃	60℃	80℃	
1 [#]	环氧树脂	5.0	40	6	4	1	≥13.70
	增韧固化剂	5.0					
	硅烷偶联剂	0.1					
	填料	1.5					
	补强剂	0.2					
2 [#]	环氧树脂	5.0	5	1			12.50
	固化剂	2.5					
	增韧剂	1.8					
	硅烷偶联剂	0.2					
	固化促进剂	0.5					

注: 1) 粘接件为不锈钢 /PTFE/ 不锈钢;
2) PTFE 先经钠-萘络合物处理。

(2) 含氟聚合物 F 粘接剂^[8]
因为一般的含氟聚合物不具有熔溶性, 在高温下也不能熔融产生流动, 难以满足作为粘接剂所必须具备的流动性。只有偏二氟乙烯类聚合物具有一定的溶解性。在 F 粘接剂中, 选择 (偏二氟乙烯/全氟丙烯) 共聚物作为粘接剂的主体材料, 其配方见表 3。

用 F 粘接剂粘接 PTFE 和不锈钢, 可获得较高的粘接强度, 并具有优异的耐热性能和耐油性能。

(3) 其它粘接剂
日本カ バイド企业生产的一种粘接剂可以用于粘接

表 3 F 粘接剂配方

组分	含量 /份
低分子量 (偏二氟乙烯/全氟丙烯) 共聚物	100
氧化镁	15
对苯二酚	4
丙酮与乙酸乙酯混合溶剂	300
其它	18

PTFE 和铝板, 粘接强度很高^[6]。它由 100 份(C₂Cl₃/环己烯基醚/乙基己烯基醚/羟丁基己烯基醚) 共聚体和 0.5 份铝的混合物组成。还有一种可以粘接 PTFE 和脱脂的光滑铝面的粘接剂^[6], 它由工业聚酰胺/亚胺树脂、二甲氨基乙醇和水的混合物组成, 能形成强的粘接。

5 结语

PTFE 表面改性剂的研究是 PTFE 表面处理方法中最新的研究动向, 也是提高粘接强度最有用的方法。人们有可能依靠适当的分子设计, 获得更高效率的表面改性剂。

各种表面处理方法都是要改善表面活性, 降低接触角, 提高表面能。新型粘接剂也是根据相容性原理制得。所以只有系统掌握, 灵活运用, 才能真正提高 PTFE 的粘接强度。

参 考 文 献

1 马立群. 化学与粘合, 1999(1): 23
2 金国珍. 工程塑料. 北京: 化学工业出版社, 2001. 440
3 刘学恕. 化学与粘接, 1995, (1): 13
4 Mesygtz G. Chem Mater, 1999, 52(3): 285
5 杨玉昆, 等. 合成粘胶剂. 北京: 科学出版社, 1983. 118
6 Messersmith P B, et al. Chem Mater, 1994, 47(6): 1719
7 黄震, 等. 化学与粘合, 1999, (2): 66
8 黄震, 等. 中国胶粘剂, 1999(1): 18

SURFACE MODIFICATION AND ADHESIVE OF PTFE

Dong Gaofeng

(Instrument Plant of Juhua Engineering Co. Ltd., Quzhou 324004, China)

Liu Jidong

(Instrument Plant of Henan Shenma Co. Ltd., Pingdingshan 467000, China)

ABSTRACT The reason that it is difficult to adhering to PTFE is analyzed. The method of surface treatment in common use such as chemical treatment, high temperature melting, ridiation grafting, plasma treatment at low temperature are introduced, and the surface modifier commonly used by PTFE and the new adhesive with good bonding property to PTFE are also discussed.

KEYWORDS PTFE, surface modification, surface modifier, bonding property, adhesive

新一代钢塑共挤胶粘剂——钢衬胶

由中国兵器工业集团第五三研究所控股的济南泰和树脂有限公司隆重推出新一代钢塑共挤胶粘剂——钢衬胶。该胶属溶剂型, 单组分, 适用于极性材料粘接, 具有热收缩率低、抗蠕变、粘接强度高、不粘模口、工艺简单等优点。

本公司同时推出 J-628 聚氨酯胶粘剂, 专用于金属与 PET 膜复合。该胶属溶剂型, 单组分, 具有高的初粘力和结晶速度, 无需熟化, 工艺简单, 是替代进口胶粘剂的理想产品。

济南泰和树脂有限公司

地址: 济南市天桥区新黄路 16 号 邮编: 250033 电话: 0531-85936134(传真), 85913268, 85954227