

PTFE的离子束处理技术

1. 前言

以PTFE(聚四氟乙烯)为代表的氟树脂是一款以其出色的耐化学性和疏水性而闻名的材料。但是,因其出色的稳定性导致粘结困难,这也造成了其应用范围受限的问题。在为PTFE赋予粘结性的粘结处理中,有一种使用金属钠进行表面处理的方法。由于这种处理方法可以带来非常出色的粘结强度,因此直到今天一直都是主流的处理方法。如果非要说一说这种处理方法的弊端的话,则有以下两点。一个是处理面会发生茶褐色的变色,对于重视外观的用途和产品而言就不太适用了。另一个是进行表面处理,随着时间的流逝或阳光直射等原因,粘结效果会出现退化的问题。

笔者就职于生产和销售医疗用橡胶栓的部门,会做一些注射器或药水瓶上使用的橡胶栓的开发工作。这些橡胶栓会与注射液(药水)发生直接接触,因此在素材及成分调配上须保证安全性,而且在产品工序中也是不允许混入或附着异物的,还需要进行严格的外观检查等等。如果橡胶栓的表面能够通过具备化学安全性的PTFE膜进行层压(粘结),则对于药水的安全性方面而言将是一个巨大的优势,但是,使用金属钠进行了粘结处理的PTFE膜会因其颜色及色斑等问题,而在外观检查上带来一些困难。

因此,笔者开始探寻不会着色的粘结处理方法,并且也开发出了(已实用化)一种具有出色粘结强度的处理方法。下面介绍一下这种处理方法。

2. 关于开发出的处理方法的特征

PTFE的粘结处理方法中具有代表性的就是上述说的使用金属钠的方法。其原理为,通过使含有金属钠络合物的处理液与PTFE接触,从其接触面的碳-氟结合中抽出氟,然后取而代之地导入高活性的羟基(-OH)或羧基(-COOH)。这些功能基虽能带来良好的粘结强度,但是

处理面却已经变成了与单纯的PTFE不同的化学组成,因此着色就不可避免。此外,这些表面的活性基还会随着时间的流逝发生化学变化,或是会进入到材料内部,因此长期使用后就会出现粘结强度下降的问题。

笔者根据上述原理,认为采用化学性处理方法而又要避免着色是非常困难的。因此,笔者开始研究物理性的粘结方法,发现通过照射离子束可以使PTFE表面变得粗糙,被粘结材料进入(锚定效果)这个粗糙面就能获得良好的粘结强度²⁾。

Figure1,Figure2中所示的是处理前后的PTFE膜的状态。Figure1为外观照片,未见因处理而造成着色的问题,外观上基本没有变化。Figure2为处理面的SEM(扫描电子显微镜)的观察结果,使用低倍率观察时与未经处理的膜片毫无二致,而当使用高倍率观察时可以发现微米级以下的微小凸起状结构。这一个个的凹凸和被粘结材料进入其中,就为我们带来了良好的粘结效果。






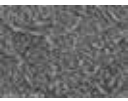
| 膜片的着色 | | 未经处理 | 新开发技术： 处理后 | 以往技术： Na处理 处理后 |
|----------------|---|---|---|---|
| 外观 | |  |  |  |
| 元素组成 (ESCA) | C | 33.3 | 40.1 | 77.0 |
| | F | 66.6 | 58.0 | 6.4 |

Figure 1 未经处理PTFE膜和处理后PTFE的外观照片,及处理面元素组成

| 观察倍率 | ×1,000倍 | ×5,000倍 | ×10,000倍 |
|------|--|---|---|
| 外观 |  |  |  |

处理面的SEM观察图像：在对处理面进行白金蒸镀后进行观察

Figure2 通过新方法处理后的膜片的SEM观察图像

至于为什么照射离子束后会形成这样的微小结构，当初认为是受到离子束的撞击影响，使得在表面形成了细微切削的作用，但实际上这里面也有PTFE的自我组织化的效果，因此才形成了微小的凹凸结构。

关于照射用的离子，为了避免因为处理而引起化学性的变化，因此选择了惰性的氩。Figure1中显示了使用ESCA(X光电子分光分析)对处理前后膜片表面的元素比率进行分析后的结果。虽然因氧气等加入了若干的功能基，但还是保持着与原来膜片相近的组成。结果显示，处理后无变色的这种处理是可以实现的，且在后面所述试验中也未见长期使用后的老化问题。

此外，包括金属钠处理在内的众多粘结处理中，都存在以下倾向，即向处理面导入功能基等行为会造成亲水化，与水之间的接触角会变小。而本处理法因为不导入功能基，因为保持了原来的PTFE的疏水性，而且因为表面的微小凹凸，看上去与水之间的接触角似乎反而增加了。

3. 关于粘结性能

上述完成粘结处理的PTFE膜(厚度0.06mm)和橡胶(丁基橡胶)之间的粘结强度的结果如Table1所示。

Table 1 完成处理的膜片和橡胶的硫化粘结强度

| 粘结处理 | 新开发技术 (离子束处理) | 以往技术 (Na 处理) | 参考：未经处理 |
|----------------|------------------|-----------------|---------|
| 剥离强度 (N/mm) | > 2.5 | > 2.5 | 0.2 |
| 破坏形式 | 膜片断裂 | 膜片断裂 | (剥离) |

对粘结后的膜片-橡胶裁减成4号哑铃的形状，使用Auto graph进行180°剥离强度测定后的结果

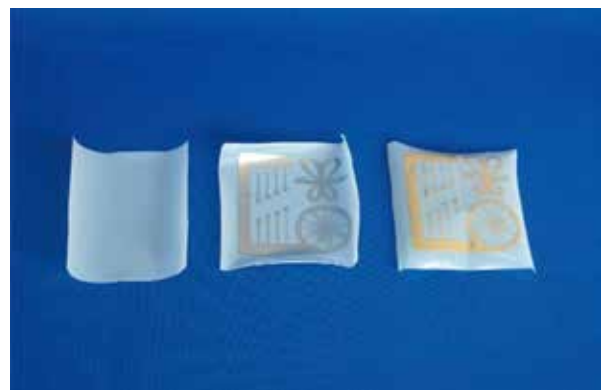
试验片制作方法如下，将完成处理的PTFE膜和未硫化橡胶片重叠置于模具中，橡胶成型则按常规的硫化条件(170℃，5分，10MPa)通过压缩成型制作。这里我们获得了与经过金属钠处理的产品同等的高强粘结强度，本公司使用了比较薄的膜片，获得了膜片侧同时断裂的粘结强度。

根据粘结处理的原理，只要被粘结材料进入到了处理面的微小凹凸之中，则无论被粘结材料的组成(成分)如何，都能获得良好的粘结强度。实际上，在本公司的各种调和成分的橡胶(EPDM橡胶，天然橡胶，NBR橡胶，硅橡胶等)上，都获得了几乎同等的粘结强度。因橡胶成型时的高温，高压而增加了流动性的未硫化橡胶被压入了处理面的微小凹凸中，然后硫化，这样就获得了良好的粘结强度。已确认对于树脂(PP, PE等)及热可塑性弹性体

(苯乙烯类，烯炔类等)执行相同的工序也能实现粘结³⁾。

氟树脂因其出色的电气特性而被用作为高频基板的材料。Figure3所示的是在完成了粘结处理后的PTFE膜的表面上印刷了低温烧固的金属膏料后，进行了烧固后的样子。可以看到，这边的粘结状态同样非常良好。

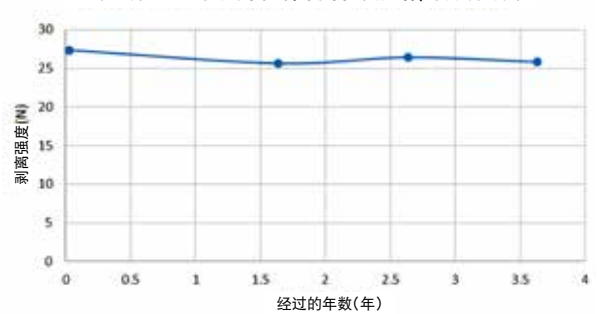
为了检查处理后的老化问题，我们将完成处理后的PTFE膜单个保管于室温下，之后进行了橡胶和硫化粘结后的样本的剥离试验，其结果如Figure4所示。



左：仅粘结处理，中间：银膏料，右：与金膏料的粘结事例
将市售金属膏料涂覆于PTFE膜，进行烧固粘结的事例

Figure3 与金属膏料的粘结实例例

已完成处理的膜片在保管后的粘结/剥离强度



将处理后的PTFE膜保管在一般环境下后，实施与橡胶之间的硫化粘结，并对剥离强度进行测量。试验片的调整方法根据公司内部的方法，与Table1的剥离强度不同。

Figure4 长期保管后的粘结强度测试

即使是处理后超过3年以上的膜片，其粘结力度也未见下降。此外，因为是以公司内部的使用方法作为假设的试验方法，故其测试结果与Table1的剥离强度的数值有所不同，请谅解。此外，在对实际产品(医疗用橡胶产品)的评估中，在制造后3年室温保管试验及与此相当的加速试验中，都未见粘结性的不良问题。

4. 关于粘结处理机

本公司从2011年起就引进了用于试制的分批式处理机，现在使用的则是用于量产的辊到辊处理机。辊到辊式的处理机的规格可以对最大470mm的宽幅进行处理。分批式试制机也是以处理同样尺寸的膜片为目的的，但是通过更换夹具 还可对具有数厘米高度的部件材料进行处理。

5. 结语

正如前面所说，使用了该技术的PTFE膜是通过锚定效果进行粘结的方法。因此，它与以往通过金属钠处理的膜片不同，无论被粘结物的组成如何，都能获得良好的粘结

强度。在经过了粘结处理的PTFE上涂上了一层粘结层的无着色PFTE胶带，以及作为用于搬运的传输带及半导体制造装置的衬里用途而与热可塑性树脂进行复合等等，这些产品都有效地利用了其出色的加工性和无着色的外观，目前(株)华尔卡正在推进此类用途的开发拓展工作。

最后，我想在此对给我这次执笔机会的(株)华尔卡表示衷心的感谢。

6. 参考文献

- 1)富安 利光：华尔卡技术志, No.27, 10-12(2014)
- 2)专利第4908617号
- 3)专利第5658135号



中野 宏昭
住友橡胶工业株式会社
混合事业本部
亚洲医学橡胶业务组