

激光辐照制备PTFE、FEP、PFA涂层

崔 炳¹ 季凌飞¹ 闫胤洲¹ 蒋毅坚¹ 高 宇²

¹北京工业大学激光工程研究院, 北京 100124

²北京松宇喷涂厂, 北京 101113

摘要 烘烤炉高温烧结固化是传统的聚四氟乙烯(PTFE)、聚全氟乙丙稀(FEP)、聚全氟代烷氧基聚合物(PFA)涂层制备工艺。针对传统工艺的诸多缺陷,提出激光辐照固化技术。在室温空气条件下,利用1070 nm连续光纤激光辐照系统取代原有高温烘烤固化工艺来制备三种氟聚合物涂层。同时,通过控制激光扫描路径,制备出图形化的PTFE、FEP、PFA氟聚合物涂层,得出制备三种涂层的最佳工艺参数。分析发现制备机理是利用激光的热效应,使三种涂层膜处于熔融状态,发生交联固化而成。

关键词 材料; 激光辐照; 聚四氟乙烯; 聚全氟乙丙稀; 聚全氟代烷氧基聚合物; 交联固化; 涂层

中图分类号 TN249 文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201542.0903003

Preparation of PTFE、FEP、PFA Coating by Laser Irradiation

Cui Bing¹ Ji Lingfei¹ Yan Yinzhou¹ Jiang Yijian¹ Gao Yu²

¹*Institute of Laser Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China*

²*Beijing Songyu Spraying Factory, Beijing 101113, China*

Abstract Baking oven sintering technology is the traditional method to prepare polytetrafluoroethylene (PTFE), fluoroethylenepropylene (FEP) and polyfluoroalkoxy (PFA) coating. In order to solve the drawbacks of the traditional technique, a new preparation method by laser sintering is presented in this paper in which the PTFE, FEP and PFA coating are prepared by 1070 nm continuous fiber laser irradiation replacing traditional high-temperature baking oven curing process. Meanwhile, by controlling laser scanning path, the preparation of the graphical PTFE, FEP, PFA coatings is achieved. The optimized processing parameters are obtained. Analysis indicates that the preparation mechanism is based on the thermal effects of laser energy input, which induces the original powder sprayed layer turn into molten state then promotes the crosslinking curing for the formation of the coating. The whole process acts as physical change without any changes of chemical composition of the material.

Key words materials; laser irradiation; polytetrafluoroethylene; fluoroethylenepropylene; polyfluoroalkoxy; crosslinking curing; coating

OCIS codes 140.3390; 160.5470; 310.3840; 160.2750

1 引 言

含氟聚合物泛指主链或侧链的碳原子上含有氟原子的合成高分子材料。含氟聚合物中,氟原子取代了氢原子,形成大量高键能的C-F键(460 kJ/mol),而且碳链外还有氟原子所形成的屏蔽效应。它们包围在碳链外,呈螺旋形,形成紧密的保护层,使碳链不易受到外界的侵袭^[1-4]。含氟聚合物具有一系列优异的性能如自润滑及低摩擦性能、不粘性能、憎油憎水性能、耐化学品性能、耐热性能、高介电性能和耐候性能等^[5]。由于氟聚合物具有一系列优异的性能,迄今其身影已遍及航空、航天、石油、化工、机械、电子、建筑、农药、医药及生活材料等。众多的氟聚合物涂料中,其中应用广泛且特性优良的有聚四氟乙烯(PTFE)、聚全氟乙丙稀

收稿日期: 2015-02-15; 收到修改稿日期: 2015-03-15

基金项目: 国家自然科学基金(51275011,50875006)

作者简介: 崔 炳(1990—),男,硕士研究生,主要从事材料激光加工、制备方面的研究。E-mail: www.cuibing1990@163.com

导师简介: 季凌飞(1971—),女,教授,博士生导师,主要从事材料激光制备、加工与改性科学方面的研究。

E-mail: ncltji@bjut.edu.cn(通信联系人)

(FEP)、聚全氟代烷氧基聚合物(PFA)等,但由于其热塑性要求高温烘烤给实际应用带来了施工和能耗上的困难^[6-8]。传统的火焰喷涂技术和流化床涂装均有不易薄涂、厚度均匀性差、大件以及结构复杂件涂装困难等缺点,而当前工业生产流水线上的烘烤炉烘烤固化同样也无法对大件结构复杂件进行涂装,同时无法对脱落涂层进行修复,影响器件回收利用、无法制备特殊形状涂层,而且器件在炉内易碰撞致伤。

激光具有表面加热的一些独特性质,激光束的电磁辐射在不透明材料中,如金属表面的几个原子层内被吸收,在表面并不伴有热气喷射、涡流,而在光学定义的束区之外有低质能量的溢出。实际上,作用的能量能准确地辐射到仅仅需要的表面。因此,激光是一种实用的、可靠的表面热源和表面工程的独特工具。由于激光表面处理可以控制热处理深度、控制热分布、热影响区的形状和位置,同时可以进行远距离非接触加工^[8-11]。所以是一种代替高温炉烧结来制备氟聚合物涂层的理想工具。本文采用具有高光束质量的连续光纤激光对PTFE、FEP、PFA三种涂层制备进行了实验,通过调整激光功率和扫描速度、扫描间距,研究获得了三种涂层制备的工艺参数。

2 实验设备、材料及方法

实验使用的PTFE、FEP、PFA粉末涂层是在金属基钢板上喷涂附着,在喷涂之前,钢板经过去锈、磷化、喷涂底漆等预处理来增加粉末涂层的附着能力。实验用样品裁剪为10 cm×5 cm长方形片材。实验采用IPG光纤激光器,激光波长为1070 nm,最大输出功率为100 W,光束质量 $M^2=1.1$,连续输出,以及YAMAHA机器人(MR 16HLH—400)。加工系统如图1所示,激光经光纤传输到固定于机器人手臂上的加工头,然后直接辐照到实验样品上。机器人可以通过编程控制以选定的速度在X、Y方向移动从而控制激光扫描路径以及扫描速度。实验使用直径3 mm的原始光斑对PTFE、FEP、PFA金属基样品进行辐照,采用的方式为:首先使用不同的激光输出功率分别对三种材料进行50 s的辐照,得出三种材料的各自加工阈值范围,然后采用阈值范围内的不同功率配合机器人不同的扫描速度、不同的扫描间距,对三种材料进行大面积的扫描辐照加工,得出最佳功率与速度、间距的匹配参数。此外实验采用了接触角测量仪(OCA20)对激光辐照制备后的PTFE、FEP、PFA三种膜涂层的静态接触角进行了测量。使用德国BRUKER公司D8 ADVANCE型X射线衍射仪对PTFE、FEP、PFA原材料粉末涂层以及激光辐照制备所得膜涂层分别进行X射线衍射(XRD)测试分析以及使用测厚仪对激光辐照制备所得的PTFE、FEP、PFA膜涂层厚度进行了测量。

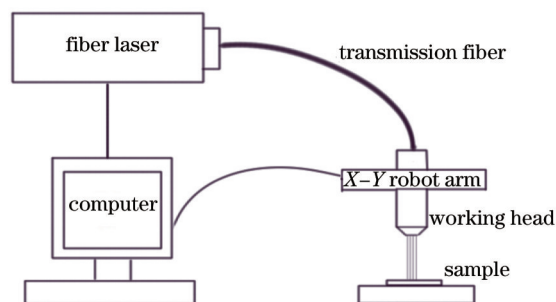


图1 激光加工系统

Fig.1 Laser processing system

3 结果与分析

3.1 PTFE、FEP、PFA涂层激光辐照制备工艺参数

首先对PTFE、FEP、PFA粉末涂层样品进行为时50 s的光纤激光直接辐照,得出其功率范围。选择的标是:低于此范围,三种样品粉末无法熔融发生交联固化,不能制备成涂层如图2(a)所示。高于此范围,则较高的激光能量使得三种材料损坏,此时,高能激光使三种材料发生明显的灼烧分解,同样无法制备出涂层,如图2(f)所示,甚至会伴有氟气析出,造成环境污染,对实验工作人员造成伤害。在此功率范围内以使用最短时间制备出质量最优涂层为目的,实验选择不同的功率匹配机器人不同的扫描速度,不同的扫描路径间距。最终得出最佳的工艺参数,见表1。

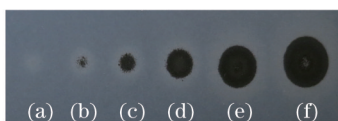


图2 功率范围示意图

Fig.2 Schematic diagram of the power range

表1 最佳工艺参数

Table1 Optimum technological parameters

Material	PTFE	FEP	PFA
Power range	39~51 W	31~51 W	33~50 W
Optimum power	48 W	47 W	45 W
Scanning velocity		0.5 mm/s	
Scanning interval		5 mm	

3.2 PTFE、FEP、PFA 涂层激光辐照制备效果

利用前述的加工方法以及最佳工艺参数,制备了PTFE、FEP、PFA三种氟聚合物膜涂层,同时,通过控制激光扫描路径制备出了图形化的PTFE、FEP、PFA涂层实验样品,如图3所示。



图3 激光辐照制备 (a) PTFE、(b) PEP、(c) PFA 图形化膜涂层

Fig.3 (a) PTFE、(b) FEP、(c) PFA graphical coating prepared by laser irradiation

由图3可以看出,激光辐照制备所得PTFE、FEP、PFA膜涂层与原材料粉末涂层相比变为黑色,这是因为三种材料粉末经激光辐照后制备出的膜本身是无色透明的,而显现出来的黑色是为了增加粉末涂层附着能力的底漆的颜色。此外,还可以观察到沿激光扫描路径明显发黑的直线状区域,这是由于实验所使用的激光光束能量呈典型的高斯分布造成的,黑色区域处在高斯光束能量峰值区域,该区域的高能量分布使得三种材料进行了更充分的交联固化。同时高能量对粉末涂层造成了较大的热效应,使得三种材料有部分燃烧分解造成所制备涂层比其他区域略薄,从而导致黑色更明显。

3.3 激光辐照制备PTFE、FEP、PFA厚度测试

实验测试发现,激光辐照制备的PTFE、FEP、PFA三种涂层薄膜厚度分布极为相似,此处取其中一种涂层厚度为例,如图4所示。



图4 涂层厚度分布 (μm)

Fig.4 Distribution of coating thickness (μm)

激光辐照制备薄膜涂层厚度不仅与激光辐照加工方式有关,也与原材料粉末涂层的喷涂均匀性有关,从图中厚度测试可以看出,排除边缘部位可能因原材料喷涂不均匀造成的影响外,涂层整体厚度分布还是比较均匀的。

3.4 激光辐照制备 PTFE、FEP、PFA 涂层疏水性测试

利用接触角测量仪(OCA20)测定经激光辐照制备后的 PTFE、FEP、PFA 三种膜涂层的静态接触角,每次测量液滴体积为 2 μL ,如图 5 所示。

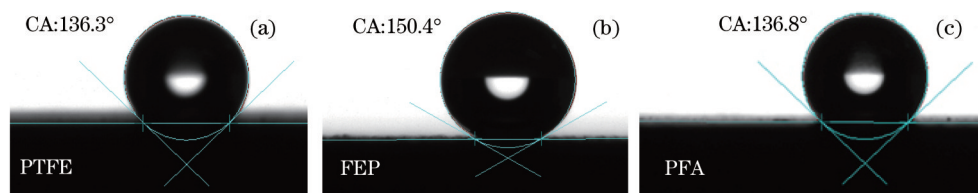


图 5 激光辐照制备(a) PTFE、(b) FEP、(c) PFA 涂层静态接触角

Fig.5 Static contact angle of (a) PTFE、(b) FEP、(c) PFA prepared by laser irradiation

实验发现,激光辐照制备的 PTFE、FEP、PFA 三种膜涂层表现出良好的超疏水性。研究认为,三种材料经高能激光辐照时,高能光子流使得三种材料除了在侧基或 C-F 上产生自由基外,大分子链也被打断成活性自由基,这些自由基迁移相互结合。原来大量的 CF_2 化学结构因自由基的形成以及相互再结合而减少,取而代之的是形成了许多 C- CF_2 和 C-F 两种化学集团,此时,在表面粗糙化和低表面能化学集团的共同作用下^[12-14],使得激光辐照制备 PTFE、FEP、PFA 三种膜涂层具有较强的超疏水性能。

3.5 XRD 测试结果及分析

采用德国 BRUKER 公司 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪对 PTFE、FEP、PFA 原材料粉末涂层以及激光辐照制备所得膜涂层分别进行 XRD 测试分析,结果如图 6 所示。

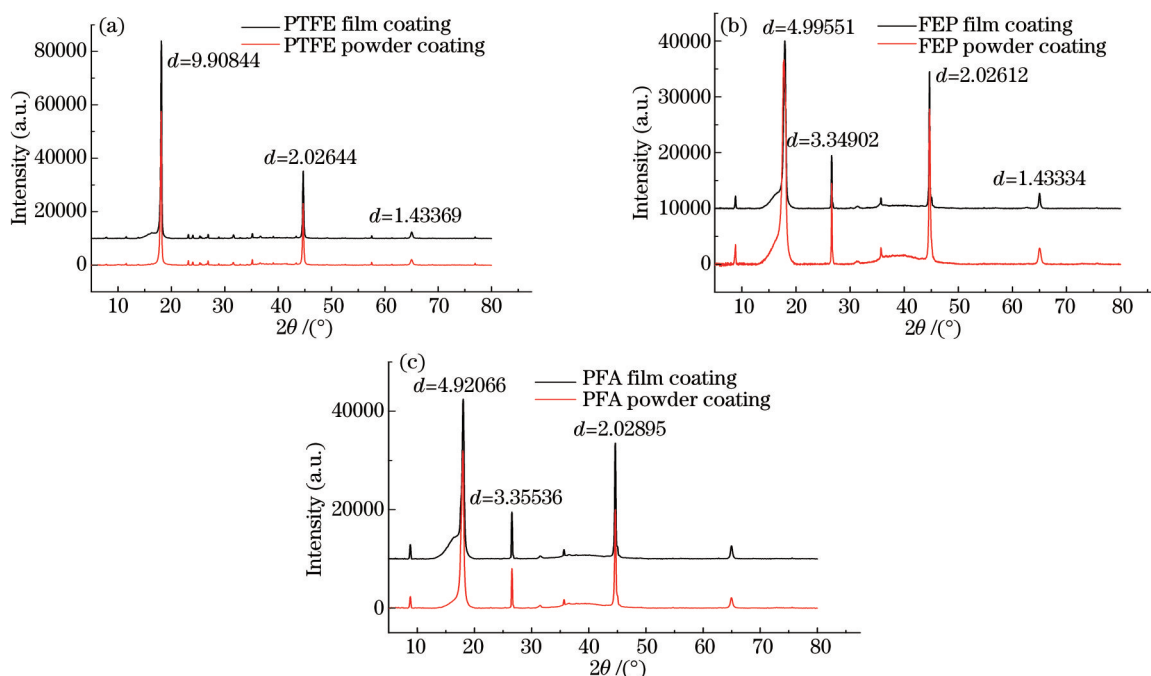


图 6 (a) PTFE、(b) FEP、(c) PFA 涂层 X 射线衍射图谱

Fig.6 XRD patterns of (a) PTFE、(b) FEP、(c) PFA coating

对比 PTFE、FEP、PFA 原始粉末涂层和激光辐照制备所得膜涂层的 XRD 谱如图 6 所示,可以看出三种材料的 XRD 谱无明显变化,说明三种材料经激光辐照加工后材料成分、结构并没有发生变化。整个制备过程就是交联固化的物理过程,保持了 PTFE、FEP、PFA 材料固有的特性。

通过 XRD 分析,发现激光辐照制备 PTFE、FEP、PFA 三种氟聚合物涂层并没有明显改变三种材料的材料

成分、结构等特性而成功地将其制备成涂层,这是由这三种材料本身特性决定的,PTFE成分是聚四氟乙烯, FEP是PTFE的改性材料,是大量四氟乙烯和六氟丙烯的共聚物, PFA聚全氟代烷氧基共聚物是聚四氟乙烯和少量带全氟烷氧基侧链四氟乙烯的共聚物。这三种聚合物在光子流作用下产生的自由基相距很近,而且自由基的分子链能自由运动。完全符合交联反应的条件。它们在激光辐照的作用下发生物理交联反应,属于物理变化,并不改变材料的主要成分和结构。

激光辐照造成的材料的交联克服了原来材料链与链之间缺乏紧密结合力所致的易变形易被破坏等缺点。其过程是三种材料经高能激光辐照时,除了在侧基或C-F上产生自由基外,大分子链也被打断成活性自由基。这些自由基是沿着入射光子流的轨迹成群团产生的,该群团内的自由基还会再结合,使生成的自由基在分子内和分子间迁移从而有相互结合的机会,发生交联反应如图7。

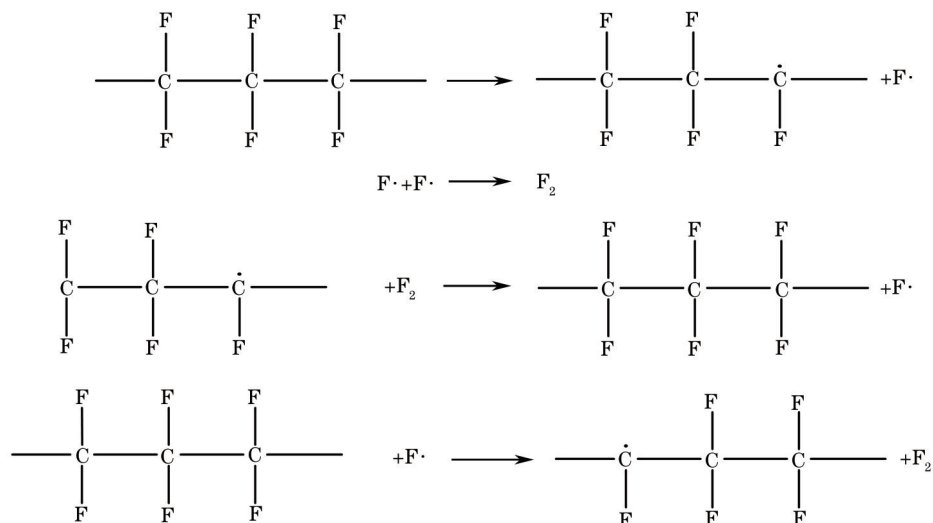


图7 自由基分子迁移示意图

Fig.7 Migration of free radical molecules

交联后的分子链可以形成H和T的体型结构^[15-16],如果两个在主链失去氟原子的三氟甲基自由基相互反应则形成H型交联如图8(a)所示。如果失去氟原子的三氟甲基和分子链末端自由基交联则形成T型交联如图8(b)所示。可以看出,辐照后材料并没有增加新的化学键,只是原有材料链与链之间发生了交联,所以在X

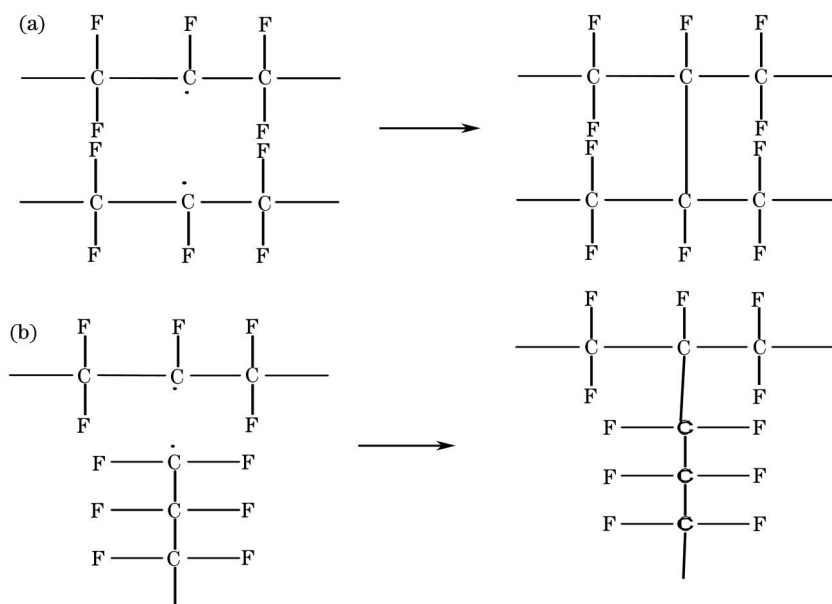


图8 (a) H型和 (b) T型交联示意图

Fig.8 (a) H and (b) T type crosslinking

射线衍射谱分析结果中,激光辐照加工前后材料并没有明显变化。

交联后的PTFE、FEP、PFA三种材料克服了原来材料链与链之间缺乏紧密结合力使得整个聚乙烯材料在经受外力及环境温度影响时产生变形或发生破坏等缺点。使交联固化后的PTFE、FEP、PFA三种涂层具有超耐候性、耐腐蚀性和优越的自清洁性等一系列优异的性能。

4 结 论

1) 验证了利用光纤激光辐照制备PTFE、FEP、PFA膜涂层是可行的,且工艺灵活,可获得自由辐照路径的图案化膜涂层。

2) 本次实验得到光纤激光辐照制备PTFE涂层的工艺参数是功率密度为 5 W/mm^2 ,扫描速度 5 mm/s ,扫描路径间距为 5 mm 。制备FEP涂层的工艺参数是功率密度为 4.8 W/mm^2 ,扫描速度 5 mm/s ,扫描路径间距为 5 mm 。制备PFA涂层的工艺参数是功率密度为 4.6 W/mm^2 ,扫描速度 5 mm/s ,扫描路径间距为 5 mm 。

3) 激光辐照制备PTFE、FEP、PFA三种涂层的机理是交联固化,整个过程是不破坏材料化学组分的物理变化过程。

激光辐照制备PTFE、FEP、PFA三种氟聚合物涂层弥补了原有烘烤固化工艺无法对已磨损脱落涂层便捷修复,无法制备特殊形状涂层,器件在炉内易碰撞致伤等缺点。相信在涂层制备领域有更广阔的应用前景。

参 考 文 献

- 1 Munekata S. Fluoropolymers as coating material[J]. Progress in Organic Coatings, 1988, 16(2): 113-134.
- 2 Liu Zhongwen. Development overview of fluorocarbons coatings[J]. New Chemical Materials, 2004, 32(10): 53-55.
刘忠文. 氟涂料发展概况[J]. 化工新型材料, 2004, 32(10): 53-55.
- 3 Han Shirui, Yang Zhizhong. New advance of fluorinated polymers in coatings[J]. Chemical Materials for Construction, 2002, (6): 11-14.
韩世瑞, 杨治忠. 含氟聚合物在涂料应用方面的新进展[J]. 化学建材, 2002, (6): 11-14.
- 4 Bian Jie, Wang Weiqiang, Guan Congsheng. Metal corrosion and progress in anti-corrosion organic coatings[J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2003, 21(5): 769-772.
边 洁, 王威强, 管从胜. 金属腐蚀防护有机涂料的研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(5): 769-772.
- 5 Shao Qian, Wang Chengguo, Ge Shengsong. Progress in studies of fluoropolymers[J]. Chemical World, 2007, 48(9): 566-570.
邵 谦, 王成国, 葛胜松. 含氟聚合物的研究进展[J]. 化学世界, 2007, 48(9): 566-570.
- 6 Bian jie, Ge Jianhua. Effect of thermal spraying Al interlayer on bond strength of FEP coating to steel substrate[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2010, 31(8): 136-139.
边 洁, 葛建华. 热喷涂铝过渡层对FEP涂层与刚基体结合强度的影响[J]. 材料热处理学报, 2010, 31(8): 136-139.
- 7 Li Ying, Ma Lihua. The performance and application of PFA coating[J]. Total Corrosion Control, 2003, 17(2): 43-44.
李 颖, 马丽华. 有机氟涂料(PFA)性能及应用[J]. 全面腐蚀控制, 2003, 17(2): 43-44.
- 8 Tan Yun, Zhu Yunlu, Wang Chunming. Research on the properties of laser transmission welding of transparent-transparent polypropylene [J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(12): 1203003.
谭 贇, 朱云鹭, 王春明. 透光白色聚丙烯激光透射焊接工艺研究[J]. 中国激光, 2013, 40(12): 1203003.
- 9 Zhang Yingcong, Shen Hua, Zhu Rihong. Three-dimensional temperature field of material irradiated by continuous wave laser[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(8): 0806002.
张英聪, 沈 华, 朱日宏. 连续激光辐照材料的三维温度场[J]. 中国激光, 2013, 40(8): 0806002.
- 10 Chen Cong, Gao Ming. Study on fiber laser cutting of aluminum alloy sheet[J]. Chinese J Lasers, 2013, 41(6): 0603004.
陈 聪, 高 明, 等. 光纤激光切割铝合金薄板工艺特性研究[J]. 中国激光, 2013, 41(6): 0603004.
- 11 Liu Wei, Dou Guangbin, Wang Chunging, *et al.*. Morphology and mechanism of Gaussian distributed laser induced forward transfer Cu film[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(3): 0307002.
刘 威, 窦广彬, 王春青, 等. 高斯分布激光前向转印Cu薄膜形貌及机理[J]. 中国激光, 2013, 40(3): 0307002.
- 12 Liu Ying, Jiang Yijian. Super-hydrophobic surface of poly(vinylidene fluoride) film fast fabricated by KrF excimer laser irradiation [J]. Chinese J Laser, 2011, 38(1): 0106002.
刘 莹, 蒋毅坚. 准分子激光快速制备超疏水性聚偏氟乙烯材料[J]. 中国激光, 2011, 38(1): 0106002.
- 13 Wang Suhao, Li Mei, Su Bin, *et al.*. Preparation and properties of superhydrophobic polyphenylene sulfide composite coatings[J].

- Acta Polymerica Sinica, 2010, (4): 449-455.
- 王苏浩, 李 梅, 苏 彬, 等. 聚苯硫醚超疏水复合涂层的制备与性能[J]. 高分子学报, 2010, (4): 449-455.
- 14 M H Jin, X J Feng, J M Xi, *et al.*. Super-hydrophobic PDMS surface with ultra-low adhesive force[J]. Macromol Rapid Commun, 2005, 26(22): 1805-1809.
- 15 Keizo Makuuchi. Polymer Radiation Processing[M]. Xu Jun, Meng Yonghong Transl. Beijing: Science Press, 2003.
- 墓内惠三. 聚合物辐射加工[M]. 徐 俊, 孟永红译. 北京: 科学出版社, 2003.
- 16 Lyons B. Radiation crosslinking of fluoropolymers—a review[J]. Radiation Physics and Chemistry, 1995, 45(2): 159-174.

栏目编辑: 韩 峰