

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl⁷

C08J 7/00

//B29K 27:12

[12]发明专利说明书

[21]ZL 专利号 94190779.1

[45]授权公告日 2000年12月13日

[11]授权公告号 CN 1059452C

[22]申请日 1994.9.9 [24] 颁证日 2000.9.9

GB1094785 1968. 1. 1

[21]申请号 94190779.1

GB1432824 1976. 4. 22 F16J15/18

[30]优先权

US4735996 1988. 4. 5 B29C71/04

[32]1993.9.10 [33]JP [31]225980/1993

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

[32]1993.11.12 [33]JP [31]307414/1993

代理人 罗 宏 吴大建

[32]1993.12.3 [33]JP [31]339245/1993

审查员 周勇毅

[86]国际申请 PCT/JP94/01501 1994.9.9

权利要求书 2 页 说明书 34 页 附图页数 11 页

[87]国际公布 WO95/07176 日 1995.3.16

[85]进入国家阶段日期 1995.6.9

[73]专利权人 东海橡胶工业株式会社

地址 日本爱知县小牧市

[72]发明人 横江克彦 加藤和宏 村上公洋

大海荣一 伊藤弘昭

[56]参考文献

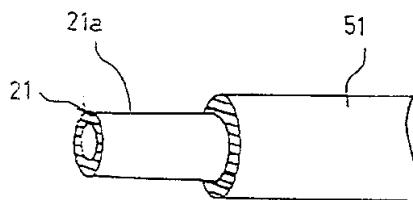
EP479592 1992. 4. 8 B29C59/14

EP551094 1993. 7. 14 B32B7/04

[54]发明名称 燃料管

[57]摘要

本发明的燃料管包括管式氟树脂内层和层压到其外表面上的热塑性树脂或橡胶外层，管式氟树脂内层由F/C比即氟原子数(F)和碳原子数(C)之比不大于1.6的氟树脂成型而成，且所述管式氟树脂内层的外表面被改性且使得管式氟树脂内层对热塑性树脂或橡胶具有显著提高的粘合性能，结果管式氟树脂内层和热塑性树脂或橡胶外层之间的结合强度不小于1.2N/mm。



权 利 要 求 书

1. 一种燃料管，包括管式氟树脂内层和层压到其外表面上的热塑性树脂外层或橡胶外层，其特征在于所述管式氟树脂内层由 F/C 比即氟原子数(F)和碳原子数(C)之比不大于 1.6 的氟树脂成型而成，且所述管式氟树脂内层的外表面改性为下述处理层(A)：

(A) 一种具有氧原子分布的层，并且其 F/C 比即氟原子数(F)与碳原子数(C)的比例不大于 1.12，且 O/C 比即氧原子数(O)与碳原子数(C)的比例不小于 0.08。

10 2. 根据权利要求 1 的燃料管，其中聚酰胺树脂层层压在所述管式氟树脂内层的外表面上。

3. 根据权利要求 1 的燃料管，其中所述热塑性树脂外层或橡胶外层直接层压在所述管式氟树脂内层的外表面上。

15 4. 根据权利要求 1 的燃料管，其中所述管式氟树脂内层的壁厚是 0.05-1.00mm。

5. 根据权利要求 1 的燃料管，其中橡胶或弹性体铠装层形成于所述热塑性树脂或橡胶层的外表面上。

20 6. 根据权利要求 1 的燃料管，其中进一步包括置于所述热塑性树脂或橡胶层的外表面上的增强带层和进一步置于所述增强带层外表面上的橡胶或弹性体铠装层。

7. 根据权利要求 1 的燃料管，其中所述管式氟树脂内层改性为导电性的。

25 8. 根据权利要求 7 的燃料管，其中所述管式氟树脂内层是其中至少一层被改性为导电性的多层结构。

9. 一种燃料管，包括管式氟树脂内层和层压到其外表面上的热塑性树脂外层或橡胶外层，所述管式氟树脂内层由 F/C 比即氟原子数(F)和碳原子数(C)之比大于 1.6 但不超过 2.0 的氟树脂成型而成，所述管式氟树脂内层的外表面改性为下述处理层(B)：

(B) 一种具有氧原子分布的层，并且其 F/C 比即氟原子数(F)与碳原子数(C)的比例和 O/C 比即氧原子数(O)与碳原子数(C)的比例处于下述(a)和(b)两种范围的组合范围之内：

(a) F/C 比即氟原子数(F)与碳原子数(C)的比例小于 0.8，且 O/C 比即氧原子数(O)与碳原子数(C)的比例不小于 0.08；

35 (b) F/C 比即氟原子数(F)与碳原子数(C)的比例在 F/C=0.8-1.8 范围内，且 O/C 比即氧原子数(O)与碳原子数(C)的比例处于由下述

00 01.10

关系式(1)确定的范围内:

「在上述关系式(1)中, $F/C=0.8-1.8$ 」。

10. 根据权利要求 9 的燃料管，其中聚酰胺树脂层层压在所述管式氟树脂内层的外表面上。

11. 根据权利要求 9 的燃料管，其中所述热塑性树脂层或橡胶层被直接层压在所述管式氟树脂内层上。

12. 根据权利要求 9 的燃料管，其中所述管式氟树脂内层的壁厚是 0.05-1.00mm。

10 13. 根据权利要求 9 的燃料管，其中进一步包括置于所述热塑性树脂或橡胶层外表面上的橡胶或弹性体铠装层。

14. 根据权利要求 9 的燃料管，其中进一步包括置于所述热塑性树脂或橡胶层外表面上的增强带层和进一步置于所述增强带层外表面上的橡胶或弹性体铠装层。

15 15. 根据权利要求 9 的燃料管，其中所述管式氟树脂内层改性为导电性的。

16. 根据权利要求 15 的燃料管，其中所述管式氟树脂内层是其中至少一层被改性为导电性的多层结构。

说 明 书

燃料管

技术领域

本发明涉及用于机动车辆或其它设备的燃料系统的燃料管，特别是包括管式氟树脂内层 (inner ply) 和热塑性树脂或橡胶外层 (outer ply) 的具有高层间结合强度的燃料管、它的生产方法以及在所述方法中所用的真空等离子体设备。

先有技术

通常，在汽车和其它设备的燃料系统中所用的燃料管具有由各种橡胶和树脂片或层构成的多层结构。在这种多层燃料管中，最常用的是包括管式氟树脂内层和层压在所述管式内层外表面上的热塑性树脂或橡胶外层的双层燃料管。其原理在于氟树脂不仅耐诸如化学药剂和汽油等常规腐蚀性药剂，而且还耐汽油氧化而形成的酸性汽油 (耐酸性汽油性)，故而通常认为氟树脂是直接与燃料接触的燃料管内层的最佳成型材料。上述热塑性树脂或其它外层用作管的增强组分，赋予燃料管以耐磨性和其它动力学特性。

在制备上述结构的燃料管时，其内层不能使用普通的氟树脂，而要使用具有改性表面的特殊的氟树脂以适于层压所述热塑性树脂或其它外层材料。这是因为普通的氟树脂与其它结构材料的亲合性很低，仅用粘合剂不能将所述两层牢固地粘接在一起。具体地说，对燃料管要求其初始结合强度(使用之前的结合强度)不低于 1.2N/mm ，高于对普通树脂管所要求的结合强度。其原因

就常用于机动车辆燃料系统的燃料管而言，在燃料如汽油流经它的使用条件下，如果初始结合强度值低于上述水平，管式氟树脂内层和外层就有部分脱层的危险。这样，管式氟树脂内层会发生部分剥落，在脱层的附近管式氟树脂内层可能崩溃，从而不再保持管(筒)状结构，而堵塞汽油或其它燃料的平稳流动。

作为所述表面改性的含氟树脂，已知的有下面三(两)种。

(1) 表面用钠金属络合物侵蚀过的氟树脂材料(如文献Ind. Eng. Chem., 50, 329, 1958中所述)。

(2) 通过溅射使表面韧化的氟树脂材料(如JP Publication S-58-25742描述)。

然而，上述表面改性的氟树脂材料有各种缺点。如使用具有钠金属络合物改性表面的上述第一种氟树脂制造的燃料管在粘接时老化。当燃料管暴露在紫外辐射下时，其粘接性下降特别明显。此外，由于上述用钠金属络合物改性表面的过程要求在钠金属络合物溶液中浸泡氟树脂并随后洗涤，因此该技术具有费时和工艺复杂的缺点。此外，钠金属络合物溶液还对健康有害。

当粘合剂的流动性较低时，具有溅射过的表面的后一种氟树脂(2)不能提供足够的粘接性，另外该材料还有一个缺点，即由溅射形成的凹进和凸出很容易通过摩擦而磨平。因此在用溅射过的氟树脂材料制备燃料管时，其操作过程要求非常仔细，从而降低了燃料管的生产效率。

此外，这些先有技术的氟树脂还有共同的问题，就是当热塑性树脂等不用粘合剂而直接结合到氟树脂上时，其粘接性较差。对于使用氟树脂和热塑性树脂如聚酰胺树脂制造燃料管而言，不

仅可以使用上述用粘合剂粘接两种树脂的方法，而且至少在理论上可以使用加热热塑性树脂到能达到必要的熔融态的方法。根据后一热熔融技术，粘合剂的涂布和干燥步骤可以省去，减少了生产程序，另外由于不需要溶解粘合剂的有机溶剂，可以保证有更安全的工作环境。然而，实际上，常规的表面改性的氟树脂材料使用热熔融技术时，其粘接性很差，结果该技术的上述固有优点不能被利用。

此外，着眼于氟树脂表面层的原子组成，提出了在表面层具有表现粘性的原子组成的氟树脂材料 (JP Publication H-2-54848)。具体地说，将特殊的氟树脂的表面改性，使 F/C 即氟原子数 (F) 与碳原子数 (C) 的比例和 O/C 即氧原子数 (O) 与碳原子数 (C) 的比例在特定的范围内。采用这种表面改性的氟树脂可以克服常规氟树脂的上述缺点。然而，仅有几种氟树脂可以用这一技术进行成功的表面改性，且该技术还有一个缺点，就是在具有各自有用的性能特征的各种氟树脂上，不能得到相同的粘合性表现。而且所述 F/C 比和 O/C 比的范围有很大的局限性，从而要求复杂精密的控制技术，以使任何氟树脂的表面组成集中在所述原子比的窄范围之内，结果必然是使生产复杂化。

因此，由于先有技术表面改性的氟树脂缺乏足够的粘合性，用它们制成的燃料管不具备对于使用所必须的初始结合强度或称原始结合强度。另外，通过传统的生产技术制造的燃料管在工作安全性、生产效率和成本等方面也存在一些问题。然而，如上所述，具有氟树脂内层的燃料管性能特性高并且寿命长，因此对于解决上述问题具有迫切的要求。

发明目的

本发明的目的是提供一种在氟树脂内层与热塑性树脂或其它层之间具有足够高的、不小于 1.2N/mm 的初始结合强度的燃料管、生产该管的方法、以及在生产方法中所用的真空等离子体设备，该管容易制造并且不存在工作安全性和成本问题。

发明的公开

为了完成上述目的而开发的本发明第一方面涉及具有层压结构的、包括管式或筒式氟树脂内层和层压到该内层外表面上的热塑性树脂或橡胶外层的燃料管，所述管式氟树脂内层由F/C比即氟原子数和碳原子数之比 ≤ 1.6 的氟树脂成型而成，而覆盖所述管式氟树脂内层的所述外层经处理成为下述层(A)：

(A) 一种具有氧原子分布的层，并且其中 F/C 即氟原子数(F)与碳原子数(C)的比例 ≤ 1.12 , O/C 即氧原子数(O)与碳原子数(C)的比例 ≥ 0.08 。

第二方面，本发明还涉及包括管式或筒式氟树脂内层和层压到氟树脂内层外表面上的热塑性树脂或橡胶外层的燃料管，所述管式氟树脂内层由F/C比即氟原子数(F)和碳原子数(C)之比为 $2.0 > (F/C) > 1.6$ 的氟树脂成型而成，而覆盖所述管式氟树脂内层的所述外层处理成为下述层(B)：

(B) 一种具有氧原子分布的层，其中F/C比即氟原子数(F)与碳原子数(C)的比例和O/C比即氧原子数(O)与碳原子数(C)的比例处于下述(a)和(b)两种范围的组合范围之内：

(a) 氟原子数(F)与碳原子数(C)的比例 F/C 小于 0.8, 且氧原子数(O)与碳原子数(C)的比例 O/C 小于 0.08;

(b) 氟原子数 (F) 与碳原子数 (C) 的比例 F/C 在 $F/C = 0.8 - 1.8$ 范围内, 且 O/C 比即氧原子数 (O) 与碳原子数 (C) 的比例处于由下述关系式确定的范围内:

$$O/C > 0.2 - 0.09x(F/C) \dots \dots (1)$$

[在上述关系式 (1) 中, $F/C = 0.8 - 1.8$]

第三方面, 本发明还涉及具有层压结构的、包括管式氟树脂内层和置于内层外表面上的热塑性树脂或橡胶外层的燃料管的生产方法, 包括挤出成型管式氟树脂内层步骤、将所述管式氟树脂内层的外表面在减压下进行等离子体处理形成一个处理层的步骤和在所述管式氟树脂内层的外表面上挤出成型热塑性树脂或橡胶外层的步骤。

第四方面, 本发明还涉及真空等离子体装置, 该装置包括一个密闭室 (hermetic chamber)、在所述密闭室中产生等离子体的电极装置、在所述密闭室中建立负压的减压装置, 所述密闭室装有进口和出口, 进口和出口都适合于接纳燃料管, 并且所述进口和出口用具有内径小于燃料管外径的通孔的弹性橡胶密封元件制成。

因此, 本发明者进行了一系列的研究以改善氟树脂与其它结构材料的粘合性。作为研究的一部分, 本发明者深入探索了氟树脂粘合性表现的机理, 发现在氟树脂表面层的氧原子和氟原子的相对比例与树脂的粘合性表现有显著的关联。相应地对氧原子和氟原子的相对比例进行了仔细的分析, 发现当氧原子数 (O) 与碳原子数 (C) 的比例 (O/C) 和氟原子数 (F) 与碳原子数 (C) 的比例 (F/C) 都控制在前面所述的范围内时, 氟树脂和热塑性树脂等能够

很牢固地粘接在一起，其初始粘接强度不小于 1.2N/mm 。进一步还发现，可以借助于真空等离子体处理使氟和氧原子的有效比($\text{F}/\text{C}, \text{O}/\text{C}$)处于上述的特定范围内，而不需要借助任何特殊的仪器和设备。还发现，当使用装有上述弹性橡胶密封元件的真空等离子体设备进行真空等离子体处理时，很容易产生稳定的等离子体。结合这一发现与所述其它发现，本发明者成功地完成了本发明。本发明能够方便地和低成本地制备高性能的燃料管。

应该明确，本说明书中所述的碳原子数(C)、氟原子数(F)和氧原子数(O)是指由光电子能谱分析(ESCA)测定的数值。

现在详细描述本发明。

本发明的燃料管包括由特殊的含氟树脂构成的管式氟树脂内层和置于所述管式内层外表面上的热塑性树脂或橡胶外层。

在本发明中，构成燃料管内壁的所述管式氟树脂内层是下述两种层的任何一种，即管式氟树脂内层(X)和管式氟树脂内层(Y)。

管式氟树脂内层(X)包括 F/C 比即氟原子数(F)与碳原子数(C)之比不大于 1.6 的氟树脂和置于下述处理层(A)上的周围外层：

(A) 层具有氧原子分布，其 F/C 比即氟原子数(F)与碳原子数(C)之比不大于 1.12 ，且 O/C 比即氧原子数(O)与碳原子数(C)之比不小于 0.08 。

F/C 比不大于 1.6 的氟树脂主要包括乙烯-四氟乙烯共聚物(ETFE)、聚偏氟乙烯(PVDF)、聚氯三氟乙烯(CTFE)、乙烯-氯三氟乙烯共聚物(ECTFE)、偏氟乙烯-四氟乙烯共聚物、偏氟乙

烯 - 四氟乙烯 - 六氟丙烯三元共聚物和偏氟乙烯 - 六氟丙烯共聚物。这些聚合物可以单独使用，也可以几种一起使用。从高度不透汽油的特性考虑，优选为CTFE和ETFE，其中ETFE最为合适。

在各种目的中，为了提高物理性能，在上述氟树脂中可以加入各种填充剂。这些填充剂可以是二氧化钛、硫酸钡、碳酸钙、氧化硅、炭黑、硅酸镁、硅酸铝、氧化锌、氧化铝、硫酸钙、硫酸铝、氢氧化钙、氢氧化铝、滑石、二氧化钼、须晶、短纤维、石墨、微细的金属颗粒等等。这些填充物的配含量为每100重量份的氟树脂不大于30重量份(下面均简称为份)填充剂。

构成所述管式氟树脂内层的氟树脂优选制成导电性的，以使其分散在燃料(汽油等)流经管时产生的静电荷。给氟树脂赋予导电性例如可以通过将导电性添加剂加入氟树脂基体中来达到。导电性添加剂有诸如炭黑、细的不锈钢丝等。导电性添加剂的添加比例优选为每100份的氟树脂用0.5 - 30份导电性添加剂。当导电性添加剂以上述比例添加时，产品燃料管的管式氟树脂内层的体积电阻不大于 $10^{10} \Omega \cdot CM$ ，结果产生的静电荷可以从燃料管上释放掉。从而，可以避免诸如由累积的静电荷引燃燃料等危险。

除了使用由含有所述填充剂和导电性添加剂的氟树脂成型的所述管式氟树脂内层(单层)之外，也可以使用通过层压含有所述填充剂和添加剂的氟树脂和普通氟树脂制成的多层管式内层。这种多层管式氟树脂内层的最内层在使用中直接与燃料接触，通常用含有所述导电性添加剂的氟树脂制造，但是本发明并不仅限于这种具体的结构。因此，即使当最内层是不含导电性添加剂的氟树脂层，而是将含有该添加剂的氟树脂直接置于所述最内层的

外表面上时，只要所述最内层的厚度足够薄，产生的静电荷也可以从管上释放。

采用一种F/C比不大于1.6的氟树脂，通过典型的挤出成型法制成管式内层。然后，对该管式氟树脂内层的外表面进行后述的真空等离子体处理，形成所述的处理层(A)。该处理层(A)的F/C比不大于1.12，优选F/C = 0.1 - 1，O/C比不小于0.08，优选O/C比 = 0.1 - 0.5。原因为如果F/C比超过1.12和/或O/C比小于0.08，粘合性表现将不够充分。此外，当F/C比和O/C比分别控制在上述优选范围内时，可望有非常高的粘合性表现。

上面提到的管式氟树脂内层(Y)由F/C比即氟原子数(F)和碳原子数(C)之比在超过1.6但不超过2.0的范围内的氟树脂构成，并且有加工成为下述处理层(B)的外层表面：

(B) 层具有氧原子分布，其F/C即氟原子数(F)和碳原子数(C)之比和O/C比即氧原子数(O)和碳原子数(C)之比在下述范围(a)和(b)的组合范围之内：

(a) 氟原子数(F)和碳原子数(C)的比例F/C小于0.8且氧原子数(O)和碳原子数(C)的比例O/C不小于0.08；

(b)) 氟原子数(F)和碳原子数(C)的比例F/C在F/C = 0.8 - 1.8范围内，且氧原子数(O)和碳原子数(C)的比例O/C在下述关系式所确定的范围之内：

$$O/C > 0.2 - 0.09x(F/C) \dots \dots \dots (1)$$

(在上式(1)中，F/C = 0.8 - 1.8)

F/C大于1.6但不超过2.0的氟树脂主要包括聚四氟乙烯(PTFE)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)、四氟乙烯-全氟烷

基乙烯基醚共聚物(PFA)、四氟乙烯-六氟丙烯-全氟烷氧基乙
烯三元共聚物、偏氟乙烯-四氟乙烯共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯
共聚物和偏氟乙烯-四氟乙烯-六氟丙烯三元共聚物。这些聚合
物可以单独使用也可以组合使用。其中由于其卓越的不透汽油
性，优选FEP和偏氟乙烯-四氟乙烯-六氟丙烯三元共聚物，最优
选使用偏氟乙烯-四氟乙烯-六氟丙烯三元共聚物。

为了改善物理性能或其它目的，在上述氟树脂中也可以添加
上面提到的填充剂和导电性添加剂。填充剂和导电性添加剂的配
合量以及含有填充剂和导电性添加剂的氟树脂的使用方式也与
前面所描述的相同。

可以使用F/C大于1.6而不超过2.0的氟树脂，通过诸如挤出
成型的方式成型管式内层。然后，对该管式氟树脂内层的外表面
层在如后面将描述的条件下进行真空等离子体处理，形成上面提
到的处理层(B)。该处理层(B)的F/C比和O/C比均处于上面的两
个范围(a)和(b)的组合之内。如果满足这一组合范围，可以得到具
有良好的粘合性表现的处理层。现在进一步详细描述F/C和O/C
的范围。上面提到的范围(a)是指F/C比小于0.8，优选F/
C = 0.1 - 0.5，而O/C比不小于0.08，优选O/C = 0.1 - 0.5。上述的
范围(b)是指F/C比在F/C = 0.8 - 1.8的范围内，优选F/
C = 0.8 - 1.5，而O/C比在由上面提到的关系式(1)所确定的范
围内，优选O/C比 = 0.1 - 0.5范围内。在上面的关系式(1)中，用
0.8 - 1.8的范围代替F/C比。如果上面的F/C和O/C比在上述范
围的上限或下限之外，氟树脂的粘合性表现将不够充分。当F/C比和
O/C比都控制在上面的优选范围之内时，树脂的粘合性得到显著

改善。对于管式氟树脂内层(Y), 所述范围(a)和(b)的组合是指所述范围(a)和(b)所覆盖的总范围。

为了增强燃料管的结构强度, 提供上述的热塑性树脂或橡胶层。

对于可以用作所述热塑性树脂层的成型材料没有特殊的限制。因此, 包括各种树脂, 如聚酰胺树脂、聚酯树脂、脲烷树脂等, 以及由上述树脂改性所得到的改性树脂。其中, 优选聚酰胺树脂, 因为它们具有优良的动力学特性, 如优良的耐磨损性。上述的聚酰胺树脂优选包括尼龙6、尼龙66、尼龙11和尼龙12。这些树脂品种可以单独使用也可以组合使用。优选尼龙11和尼龙12, 它们具有非常优良的耐磨损性和成型性。

为了改善其加工性和韧性, 如果需要, 可以在所述聚酰胺中添加增塑剂。可以使用的增塑剂包括磺酰胺和羟基苯甲酸酯。这些增塑剂的配合量通常为每100份的聚酰胺树脂不大于20份增塑剂。

作为本发明的燃料管的另一种成型材料所提到的橡胶, 在其种类上没有特别的苛求, 包括环氧氯丙烷橡胶(CO)、环氧氯丙烷-环氧乙烷等摩尔共聚物(E CO或CHC)、丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)-聚氯乙烯(PVC)共混胶(NBR/PVC)、氯丁二烯橡胶(CR)、氯磺化聚乙烯(CSM)、氯化聚乙烯(CPE)和乙烯-丙烯-二烯橡胶(EPDM)。其中, 优选使用ECO、NBR/PVC和CSM, 因为它们具有高的耐热性和高的抗臭氧性。

本发明的燃料管可以从上述的材料出发通过成型管式氟树脂内层、将所述管式氟树脂内层的外表面进行真空等离子体处理

以形成处理层和在所述处理层上面置上热塑性树脂或橡胶层的步骤制备。现在描述制造该燃料管的典型的过程。

图2所示的是可以用于本发明方法中的真空等离子体装置30。用该装置30，本发明的燃料管通常可以通过下述的程序制造。

首先，以3 - 20 米/分钟的速度从心轴进料器10将心轴11送进内层挤出机20。然后，挤出机20将所述氟树脂挤出到心轴11上形成管式氟树脂内层21。通常调整该管式氟树脂内层的几何尺寸为约4 - 50mm 内径和约0.05 - 1mm 厚度。

现在，心轴11携带所述管式内层21通过密封元件13进入真空等离子装置30的反应室32。为了建立稳定的等离子体，用减压装置(真空泵)34将反应室32中的空气排空，然后，从气体提供装置35提供放电气体到反应室32。保持反应室32的真空中度为0.005 - 8Torr。作为上面提到的放电气体，优选单独使用 Ar，但Ar和N₂的混合气，或单独的N₂也同样可以使用。在电极32a之间确定一个等离子体处理区，心轴11携带所述管式氟树脂内层21被导入该区，且层21的外表面层进行等离子体处理。在等离子体处理中，从高频电源40和匹配盒41(matching box) 将阻抗匹配的高频高输出功率的电流持续施加在电极32a上预定的时间，在所述电极间引发放电，从而使所述放电气体离子化形成等离子体。所用的频率在0.1 - 1000MHz范围内，优选1 - 100MHz。所述高频电源的输出功率在2 - 300W范围内，优选5 - 200W。处理时间取决于氟树脂材料的类型和尺寸，但通常为2 - 180秒，优选5 - 60秒。通过该真空等离子体处理，将所述管式氟树脂内层的外表面改性成为所述处理层(A)或(B)。形成所述处理层(A)或(B)的等离子体处理的条件主要根据所用的氟

树脂的类型进行选择。对于形成处理层(A)或(B)的真空等离子体处理，优选为使用含氩气氛的辉光放电等离子体处理。通过辉光放电等离子体处理，很容易形成所述处理层(A)或(B)。由于辉光放电等离子体处理不需要高度的真空，因此具有不需要精密高效的真空设备的优点，可以使用普通设备。上述的含氩气体包括单独的氩气、氩气和N₂、H₂、或O₂的混合气体。在这样的混合气体中氩气的比例优选不小于全部气体的50体积%。

在上述等离子体处理之后，心轴21继续运行，通过密封元件13从真空等离子体装置30出来。然后铠装层挤出机(sheath ply extruder)50立即将热塑性树脂或橡胶挤出到所述管式内层21的外表面上，形成铠装层或称外层51。当该层51用热塑性树脂形成时，可以使用前面提到的热熔融技术。因此，由于用于挤出成型的热塑性树脂通常处于热熔融状态，该熔融物可以直接挤出到所述管式内层21的外表面上，然后急冷固化，从而热塑性树脂外层51牢固地结合到管式氟树脂内层21的外表面上。通过这种热熔融技术，可以省去使用粘合剂的步骤，从而提高了燃料管的生产效率。当形成橡胶层时，挤出步骤之后必须要有硫化步骤。硫化的条件可以根据所用的橡胶种类选择，但通常为150°C~180°Cx20~90分钟。所述外层51的厚度通常在约0.2~4mm的范围内，优选约0.5~3mm。携带管式内层21和外层51的心轴在心轴卷绕装置60上卷绕。通过上面描述的连续系列步骤，可以制造出本发明的燃料管。

上面以使用心轴的程序作为例子描述了本发明的燃料管的制造方法，但是该燃料管也可以不借助于心轴而制造。因此，燃料

管的生产中使用心轴是为了在整个过程中保持管的形状，特别是由于本发明的燃料管的管式氟树脂内层21只有0.05 - 1.00mm厚，在没有心轴时该管式层可能崩溃，从而不能保持它的筒状结构。如果管式氟树脂内层21崩溃，热塑性树脂或其它层将无法在该内层的外表面上形成。然而由于本发明的燃料管生产技术是真空等离子体过程，即使没有心轴也不会遇到那样的问题。如此，尽管管式氟树脂内层21的内部充满空气气氛，而真空等离子体装置30的反应室如上所述保持0.005 - 8Torr的负压状态，结果当所述管式内层21被导入真空等离子体装置30时，在心轴不存在的情况下，借助压力差保持了管的形状。因此，在上面对制造燃料管的装置和方法的描述中(图2)，心轴进料器11可以省去，从内层挤出机20形成的管式氟树脂内层21可以立即进入真空等离子体装置30。然后，进行上述其它相同程序。可以以这种方式不使用心轴而制造燃料管。当以这种方式不使用心轴时，也不需要心轴的滑脱操作，从而更进一步提高了燃料管的生产效率。

在上面对制造燃料管的程序的描述中，管式内层成型、真空等离子体处理和在该内层的外表面上形成热塑性树脂或其它层三个生产步骤是连续进行的，但是，该操作模式不是唯一的选择。一种典型的替代程序包括当管式氟树脂内层21从内层挤出机20形成后立即在其卷绕装置(未示出)中卷绕，然后，从卷绕装置上将管式内层21送入真空等离子体装置，并在等离子体处理过的所述内层的外表面上形成热塑性树脂或其它层。其原理是尽管前面所述的连续过程优选适合于制造长管，而后面的过程为部分间歇过程，它对制造短的燃料管更有效。此外，在部分间歇过程中，管式内层

和/或热塑性树脂或橡胶外层的材料很容易根据每一生产批次作出变化。

上面以制造双层燃料管为例描述了本发明燃料管的制造方法，但是本发明不仅限于这样的结构。因此，虽然本发明的燃料管的基本结构是由管式氟树脂内层21和周围的热塑性树脂或橡胶层51构成的双层管，但是依据本发明，通过在所述外层51上面附加增强带层、铠装层和/或其它的层，还可以制造三层、四层或其它的多层燃料管。

如图8所示，典型的三层燃料管包括所述管式氟树脂内层21、置于所述内层的处理层21a上的所述外层51和置于所述外层51外表面上的橡胶或弹性体铠装层61。橡胶铠装层61可以用前面提到的CSM、CR、NBR/PVC、ECO、EPR等任意一种形成。弹性体铠装层61可以用热塑性弹性体形成，如脲烷、烯烃、腈和酰胺弹性体。这样的橡胶或弹性体铠装层61的厚度通常为约0.5 - 5.0mm，优选约0.5 - 3.0mm。具有铠装层61的燃料管除了具有不透汽油性、耐腐蚀性和上述的双层燃料管所具有的其它的特性外，还具有阻燃性和抗裂性。

图9示出一种典型的四层燃料管，所示的燃料管包括管式氟树脂内层21、在所述内层21的处理层21a上形成的外层51、置于所述外层51外表面上的增强带层71和置于所述层71外表面上的所述橡胶或弹性体铠装层61。增强带层71是由天然纤维如亚麻、棉花等，合成纱线如聚酯纱、维纶纱等，或金属丝或线构成的编织层或交织层。借助所述增强带层71，可以提高燃料管的抗压性。该四层燃料管的所述铠装层61的厚度和材料与所述三层燃料管的所述

铠装层相同。

当提供上述的增强带层71和铠装层61时，在图2所示的所述外层挤出机50的下游设置编织或交织装置以及挤出机，从而可以通过编织/交织和挤出步骤制造具有所述增强带层和铠装层的燃料管。

在制造本发明的燃料管的过程中，如先有技术生产燃料管的工艺过程那样，在对管式氟树脂内层的外表面进行所述真空等离子体处理形成所述处理层之后，可以在所述处理层上使用粘合剂，然后，再附加热塑性树脂或橡胶层。在该情况下，在图2所示的真空等离子体装置30和外层挤出机50之间增加一个粘合剂施加器（未示出），从而使粘合剂的使用纳入连续生产流程中。借助于该粘合剂层，能够进一步提高燃料管的结合强度。当使用所述橡胶层时，其提高结合强度的效果特别显著。

如图3所示，优选管式氟树脂内层21在进入真空等离子体装置30之前，经过一个冷却区15。这是因为刚刚挤出的管式氟树脂内层仍然是热的且是软的，因此其形状保持性比较差。顺便提及，在图2和图3中，相同的部分标有相同的数码。

现在描述本发明中所用的真空等离子体装置。

上面参考装有内部电极的真空等离子体装置描述了燃料管的生产过程（图2），但是，可以使用的真空等离子体装置不仅限于这种具体的装置。因此，除了具有内部电极的装置之外，也可以使用如图4所示的在设备主体30的外面装有感应线圈电极装置32b的真空等离子体设备。在图4中，相同的数码用于表示与图2相同的部分。

如前面所提到的，本发明的等离子体处理是在负压下进行的。如果真空等离子体装置30的密封元件13的密封效果不好，则难以将装置内的真空中度控制在一个恒定的水平，而不能产生稳定的等离子体。这尤其与长管的连续生产关系密切。如前面所述，当使用常规的真空等离子体设备时，必须使用间歇法或使用微分抽空系统(differential evacuation system)在设备的管进口和出口之间提供一系列真空区。使用前面的方法，即间歇法，导致生产效率明显下降。在采用后一种系统时，必须在真空等离子体设备中设置特殊的装置(真空区)，从而要求更多的投资。故而在本发明中，真空等离子体装置的密封元件13是由类橡胶弹性体制成，保持真空等离子体装置的气密性，因此，上面提到的生产效率降低和投资增加的问题都可以得到避免。上面所述的类橡胶弹性体优选为硬度为45 - 80 (JIS A) 弹性体。对类橡胶弹性体的类型没有特别的苛求，但是使用硅橡胶或NBR时，会得到良好的效果。因此，用具有适当硬度的合适类型的类橡胶弹性体制成的密封元件13能够与以给定的速度进入真空等离子体装置30和从该装置出来的燃料管(管式氟树脂内层21)特别密切地接触，结果即使所述管的进入和导出速度提高到相当高的水平(约5 - 20米/分钟)，也可以充分保持真空等离子体室的气密性。通过以这种方式，提高管的进入和导出速度，可以提高燃料管的生产效率。典型的类橡胶弹性体密封元件可以制成如图6所示的形状，即密封元件13a，或如图7所示的形状，即密封元件13b。在上述两个图中，数字21指的是管式氟树脂内层。参考图6，当类橡胶弹性体(密封元件13a)制成侧面与通常的杯子类似的截头锥体形状时，可以减少它与管子(管式氟树脂

内层)的接触面积,从而降低接触摩擦力,故而管子可以平滑地进入和导出,同时,设备可以保持充分的气密性。在图6中,箭头所示为管子的前进方向。另外,类橡胶弹性体(密封元件13b)也可以制成如图7所示的圆盘状。当密封元件为这样的类橡胶弹性体圆盘体时,可以进一步提高真空等离子体装置的气密性。

另外,所述每一种密封元件也可以采用如图14所示的密封室的形式。密封室包括置于筒状外壳81两端的圆盘状类橡胶弹性体密封元件13b。所述外壳81的圆筒与管线17a连接,并通过管线17a将密封室与真空泵(未示出)连接。在该图中,管式氟树脂内层标示于21。借助于所述真空泵,将该密封室减压到与后面所描述的附加真空室的真空度几乎相同的水平。当密封元件为密封室的形式时,可以进一步改善真空等离子体装置的气密性。当如图6所示的密封元件13a用于所述筒状外壳81的两端时,可以得到同样满意的结果。

作为密封元件的另一种模式,可以提供附加真空室31,如图5所示,每个附加真空室由连串的两个密封元件组成。每个附加真空室31都是由隔板16与反应室32隔开的独立的气密部分,且附加真空室31通过管线17与真空泵36连通。在该图中,数字18是指装在所述管线17上的阀门。该附加真空室的密封元件13(通过它,管(管式氟树脂内层21)可以进出)可以与所述类橡胶弹性体密封元件相同。对于该类橡胶弹性体密封元件的几何形状没有特别的限制,但是可以采用上述13a和13b两种形状的任何一种,或形成所述的密封室,但是优选采用图7所示的圆盘形类橡胶弹性体密封元件13b。在图5中,相同的数码用于表示与同2相圈的部件。

对于该真空等离子体装置，管式氟树脂内层21通过所述附加真空室31进入和导出是如下进行的。对于进入，第一步，管式氟树脂内层21从第一附加真空室31的一侧通过其密封元件13进入该附加真空室31，然后，通过该附加真空室另一侧的密封元件13进入真空等离子体装置30。管式氟树脂内层21的导出以相反的顺序进行。当氟树脂内层21通过附加真空室31时，通过管线17借助于真空泵将附加真空室中的压力降低到与反应室相比中等的负压水平(约0.1 - 10Torr)。通过附加真空室31，可以完全避免从管入口和出口向真空等离子体装置30引入空气。结果，能够精确控制反应室32中的真空度，从而保证产生稳定的等离子体。

通过在上述特定条件下的真空等离子体处理，管式氟树脂内层的外表面层可以改性为F/C比和O/C均处于特定范围内的处理层(A)或(B)。F/C比和O/C比是由上述ESCA测定的数值。ESCA是一种用光电子能谱分析等离子体处理后的管式氟树脂内层的外表面的技术。(例如，ES - 200, Kokusai Denki)。该能谱仪典型的参数设置如下：

激发X-射线：Al, K_{α_{1,2}} 线(1486.6ev)

X-射线输出：10KV, 20mA

温度：20°C

真空度：3×10⁻⁸Torr

当以这种方式使用F/C比在特定范围内的氟树脂并且其表面层常通过真空等离子体处理改性为F/C比和O/C比处于特定范围内的处理层时，表现出对于其它材料所需要的粘合性。尽管对这一粘合性表现的机理还不能作明确的解释，但本发明者在研究

燃料管所得到的发现的基础上提出了如下假设。当氟树脂的表面层通过如真空等离子体处理活化时，氟原子和氢原子从氟树脂的分子骨架上被逐出，留下了碳自由基。因此，至少在表面层的一部分上，发生碳自由基间的交连反应形成韧化的表面层。在表面层的另一部分，碳自由基与空气中的氧结合形成如羧基、醛基和酮基等基团。具有这样的官能团的处理表面层对于诸如在分子骨架中含有酰氨基链的聚酰胺树脂等热塑性树脂或对于橡胶的亲和性具有显著的提高。可以认为粘合性的表现是氟树脂表面层的结果。

如上所述，本发明的燃料管包括管式氟树脂内层和置于所述内层外表面上的热塑性树脂或橡胶外层，所述管式氟树脂内层由F/C比处于特定范围内的氟树脂成型而成，并且所述管式氟树脂内层的外表面层被改性为控制特定的F/C比和O/C比范围的处理层。由于使用了具有如此特定原子组成的处理层的氟树脂，本发明的燃料管在氟树脂层和热塑性树脂或橡胶层之间表现出非常牢固的粘合性，其初始粘合强度值不低于 1.2N/mm 。因此，本发明的燃料管不存在诸如在燃料如汽油的输送期间由于管式氟树脂内层从所述热塑性树脂层剥落而引起的堵塞问题。此外，当优选将具有特别优良的耐磨损性和其它动力学性能的聚酰胺树脂层压在所述管式氟树脂内层外表面上形成所述外层时，可以延长燃料管的使用寿命。此外，当管式氟树脂内层的厚度减少到约 $0.05 - 1.00\text{mm}$ 时，可以节省昂贵的氟树脂，从而降低燃料管的成本。通过在管式氟树脂内层和置于所述内层外表面上的外层之间加上一个粘合剂层，可以进一步改善燃料管的结合强度。

本发明生产燃料管的方法包括通过挤出或其它的成型技术形成管式氟树脂内层、对所述内层的外表面层进行真空等离子体处理产生处理层和在所述处理层的表面上形成热塑性树脂或橡胶层。各步骤可以连续的方式分别进行，也可以在一个连续过程中作为一个整体进行。因此，本发明生产燃料管的方法具有高生产效率。此外，在形成所述热塑性树脂或其它外层时，树脂等可以加热并直接融合到管式氟树脂内层的外表面(处理层)上形成所述的热塑性树脂层或其它外层。

本发明的生产燃料管的方法中所用的真空等离子体装置包括特殊的密封方案。因此，为了在装置内保持必要的负压，真空等离子体装置的密封元件由类橡胶弹性体制成。因此，该真空等离子体装置可以连续地处理而不象传统的等离子体装置那样需要特殊的装置(真空区等等)。另外即使在长度很大的管的生产中也可以使用稳定的等离子体对管式氟树脂内层进行处理。当所述类橡胶弹性体密封元件使用硬度为45 - 80 (JIS A)的类橡胶弹性体制成时，该装置可以保证有更高的气密性，同时该密封元件能够良好屈服与管式氟树脂内层产生紧密接触，从而该内层可以以高的速度进出真空等离子体装置。此外，当密封元件形成如图14所示的密封室时，可以更精确地保持真空等离子体装置的真空度，从而可以长时间地产生非常满意的等离子体。

附图说明

图 1 是表示本发明燃料管的基本图。

图 2 是表示生产本发明的燃料管的方法的示意图。

图 3 是表示在生产本发明的燃料管的方法中使用冷却区的

一个实施方案的示意图。

图4是表示在生产本发明的燃料管的上述的方法中使用装有电感线圈电极的真空等离子体装置的一个实施方案的示意图。

图5是表示在生产本发明的燃料管的方法中使用具有附加真空室的真空等离子体装置的一个实施方案的示意图。

图6是表示本发明的真空等离子体装置的密封元件的基本图。

图7是表示本发明的真空等离子体装置的另一种密封元件的基本图。

图8是表示本发明的具有铠装层的燃料管实施方案的基本视图。

图9是表示本发明的具有增强带层和铠装层的燃料管实施方案的基本图。

图10是用于测定燃料管粘合强度的试验样品的基本图。

图11表示本发明燃料管的管式氟树脂内层的处理层中F/C比和O/C比之间的关系。

图12表示本发明的燃料管的管式氟树脂内层的处理层中F/C比和O/C比之间的关系。

图13表示本发明的燃料管的管式氟树脂内层的处理层中F/C比和O/C比之间的关系。

图14是表示本发明的真空等离子体装置的另一种密封装置的基本图。

通过下面的实施例和对比例对本发明作进一步说明。

实施例1-5

借助于图2所示的真空等离子体装置,用ETFE作为管式氟树脂内层的成型材料,用尼龙12作为置于所述内层外表面上的外层的成型材料制造燃料管。

首先,心轴11以10米/分钟的速度从心轴进料器10送入内层挤出机20。从内层挤出机20将ETFE挤出到心轴11的外表面上形成管式ETFE内层21,其几何尺寸为内径6.0mm,厚度0.25mm。将该管式ETFE内层21导入真空等离子体装置30的放电室32。在用真空泵34将该放电室32减压到 10^{-3} Torr后,将放电气体从气源35导入到该室内建立预定的负压。在各个实施例中所用的放电气体和真空度如下表1所示。

表 1

实施例	放电气体	真空度 (Torr)
1	Ar	0.1
2	Ar	0.05
3	N ₂	0.1
4	N ₂	0.05
5	Ar+N ₂	0.05
6	Ar	0.05

然后,将管式ETFE内层21导入位于所述放电室32中的电极32a之间的位置,且使用高频电源40和匹配盒41将频率为13.56MHz且功率为10W的阻抗匹配的高频电流施加在电极32a上,借助于辉光放电产生等离子体,从而,所述管式ETFE内层21的外表面层被等离子体处理形成处理层21a(图1),在该等离子体处理后,管式ETFE内层21从真空等离子体装置30中导出,进入外层挤出机50。借助于外层挤出机50,将0.75mm厚的由尼龙12构成的

层51直接层压在管式ETFE内层21的所述处理层上。将以上述方式得到的层压体在心轴卷绕装置60上卷绕，得到实施例1-5的各燃料管。形成层51时，从240°C的挤出机50挤出尼龙12。

实施例6

使用图2所示的真空等离子体装置进行等离子体处理，用ETFE作为管式氟树脂内层，用ECO作为在所述内层外表面上形成的外层，制造燃料管。在这一生产过程中，Ar用作放电气体，真空度设置在0.05Torr，ECO层的厚度控制在2mm。从挤出机50挤出外层后，层压体在心轴卷绕装置60上卷绕，然后，在160°C对ECO层51硫化处理45分钟。其它重复实施例1-5，得到实施例6的燃料管。

对比例1

用与实施例1同样的方式制造燃料管，只是管式ETFE内层21不进行真空等离子体处理。

对比例2

用与实施例3同样的方式制造燃料管，只是等离子体处理时的真空度设置在10Torr。

实施例7-8

除了用CTFE作为管式氟树脂内层的成型材料，且所用的放电气体和真空度如下表2所示以外，其它与实施例1-5相同的方式制造燃料管。

表2

实施例	放电气体	真空度 (Torr)
7	N ₂	0.1
8	N ₂	0.05

对比例 3

用与实施例7和8同样的方式制造燃料管, 只是管式CTFE内层
21不进行真空等离子体处理。

对比例 4

用与实施例7同样的方式制造燃料管, 只是等离子体处理时
的真空度设置在10Torr。

实施例 9 - 14

除了用FEP作为管式氟树脂内层的成型材料, 且所用的放电
气体和真空度如下表3所示以外, 以其它与实施例1 - 5相同的方式
制造燃料管。

表 3

实施例	放电气体	真空度 (Torr)
9	Ar	0.1
10	Ar	0.05
11	N ₂	0.3
12	N ₂	0.1
13	N ₂	0.05
14	Ar+N ₂	0.05
15	Ar	0.05

实施例 15

用FEP作为管式氟树脂内层, 用ECO作为层压在所述内层外
表面上的外层的成型材料, 且使用图2所示的真空等离子体装置进
行等离子体处理, 制造燃料管。在这一生产过程中, Ar作为放电气

体，真空度设置在0.05Torr, 进行真空等离子体处理。ECO层的厚度设置在2mm。在从挤出机50上挤出外层后，管子在心轴卷绕装置60上卷绕，然后，在160°C对ECO层硫化处理45分钟。其它的程序重复实施例1-5，得到燃料管。

对比例5

用与实施例9-14同样的方式制造燃料管，只是管式FEP内层21不进行真空等离子体处理。

对比例6

用与实施例11同样的方式制造燃料管，只是等离子体处理时的真空度设置在10Torr。

对比例7

用与实施例15同样的方式制造燃料管，只是等离子体处理时的真空度设置在10Torr。

实施例16

用与实施例1同样的方式制造燃料管，只是等离子体处理时的真空度设置在5Torr。

实施例17

用与实施例6同样的方式制造燃料管，只是等离子体处理时的真空度设置在5Torr。

实施例18

用与实施例9同样的方式制造燃料管，只是等离子体处理时的真空度设置在5Torr。

实施例19

用与实施例15同样的方式制造燃料管，只是等离子体处理时

的真空度设置在5Torr。

对于上述实施例1-19和对比例1-7的每一种燃料管, 测定管式氟树脂内层的处理层的原子组成、内层和在其外表面上形成的外层之间的结合强度、耐汽油性能和抗热老化性能。结果见表4-9。这些特性是通过下述方法测定的。

[管式氟树脂内层的处理层的原子组成]

该参数通过ESCA测定。使用光电子能谱仪(ES-200, Kokusai Denki), ESCA的测定条件如下。

激发X-射线: Al, K_{α1,2} 线(1486.6ev)

X-射线输出功率: 10KV, 20mA

温度: 20°C

真空度: 3×10^{-8} Torr

[结合强度]

结合强度根据JIS K6301测定。如图10所示, 将每一种燃料管切割成为10mm(L)的环, 并沿着长度方向切开制备样品。将样品的内层21和外层51从其截面上部分剥开, 且将剥开的一端牢固地联接到拉力试验机的夹具上, 拉力试验在剥离速度为25毫米/分钟下进行。该拉力试验得到的负荷即看作两层间的结合强度。

[不透汽油性试验]

上述测定结合强度的试验样品在40°C时, 浸在汽油中168小时, 然后以与上面描述的同样的方式测定管式氟树脂内层和层压在所述内层表面上的外层之间的结合强度。

[热老化试验]

将上述测定结合强度的试验样品在125°C热处理168小时, 然

后以与上面描述的同样的方式测定管式氟树脂内层和层压在所述内层表面上的外层之间的结合强度。

表 4

	实施例					
	1	2	3	4	5	6
F/C	0.65	0.30	0.60	0.32	0.55	0.30
O/C	0.16	0.25	0.14	0.19	0.12	0.25
结合强度 (N/mm)	5.7	6.5	4.5	5.6	4.3	5.2
汽油浸泡试验 (N/mm)	4.5	4.8	4.0	4.4	3.8	2.7
热老化试验 (N/mm)	5.3	6.5	4.3	5.4	4.2	5.0

表 5

	对比例	
	1	2
F/C	0.98	0.80
O/C	0.01	0.06
结合强度 (N/mm)	0.2	0.8
汽油浸泡试验 (N/mm)	0	0.3
热老化试验 (N/mm)	0	0.5

表 6

	实施例		对比例	
	7	8	3	4
F/C	1.02	0.60	1.51	1.10
O/C	0.13	0.18	0	0.06
结合强度 (N/mm)	5.1	5.6	0.1	0.7
汽油浸泡试验 (N/mm)	4.1	4.2	0	0.2
热老化试验 (N/mm)	4.8	5.4	0	0.4

表 7

	实施例					
	9	10	11	12	13	14
F/C	1.48	0.76	1.70	1.08	0.58	1.40
O/C	0.17	0.26	0.07	0.12	0.23	0.13
结合强度 (N/mm)	5.5	6.0	4.4	4.9	5.1	4.0
汽油浸泡试验 (N/mm)	4.0	4.4	3.8	3.8	4.0	3.3
热老化试验 (N/mm)	5.3	5.9	4.2	4.5	4.8	3.4
						4.7

表 8

	实施例			
	16	17	18	19
F/C	0.73	0.73	0.70	0.70
O/C	0.08	0.08	0.08	0.08
结合强度 (N/mm)	1.8	1.6	1.6	1.2
汽油浸泡试验 (N/mm)	0.8	0.8	0.4	0.6
热老化试验 (N/mm)	1.4	1.3	1.1	1.0

表 9

	对比例		
	5	6	7
F/C	2.00	1.51	1.30
O/C	0	0.06	0.80
结合强度 (N/mm)	0.1	0.9	1.0
汽油浸泡试验 (N/mm)	0	0.3	0.6
热老化试验 (N/mm)	0	0.7	0.7

从表4-9可以明显看出, F/C比和O/C比处于特定范围内的实施例1-19的所有的燃料管都具有燃料管所要求的充分的初始结合强度值($\geq 1.2\text{N/mm}$)。此外, 即使在汽油浸泡和热老化之后仍保持充分的结合强度。因此很清楚, 本发明的燃料管对于其预定的用途具有充分的结构强度, 并且是无堵塞危险的高性能管。相反, F/C比和O/C比处于特定范围之外的对比例1-7的燃料管的结合强度值($< 1.2\text{N/mm}$)都很低。此外, 在汽油浸泡和热老化试验中, 结合强度进一步降低, 特别是对比例1、3和5的燃料管, 在管式内层和外层之间出现了分层。

根据上面实施例1-19和对比例1-7的结果, 管式氟树脂内层的处理层的F/C比和O/C比与两层之间的结合强度之间的关系如图11、12和13所示。

图11表示实施例1-6, 实施例16、17和对比例1和2的数据, 其中用ETFE ($F/C = 0.98$) 作为氟树脂。在图中, o表示结合强度不小于 1.2N/mm , x指结合强度小于 1.2N/mm 。由点划线分开的上面的面积(A)表示本发明的处理层(A) (对应于本发明的权利要求1) 的范围。从图上可清楚看出, 在处理层(A) 的范围内结合强度 $\geq 1.2\text{N/mm}$ 。

图12表示实施例7和8 及对比例3和4的数据, 其中用CTFE ($F/C = 1.51$) 作为氟树脂。在图中, o表示结合强度不小于 1.2N/mm , x指结合强度小于 1.2N/mm 。由点划线分开的上面的面积(A)表示本发明的处理层(A) (对应于本发明的权利要求1) 的范围。从图上可清楚看出, 在处理层(A) 的范围内结合强度 $\geq 1.2\text{N/mm}$ 。

图13表示实施例9-15、实施例18、19和对比例5-7的数据，其中用FEP ($F/C = 2.0$) 作为氟树脂。在图中，o表示结合强度不小于 1.2N/mm ，x指结合强度小于 1.2N/mm 。由点划线分开的上面的面积(B) 表示本发明的处理层(B) (对应于本发明的权利要求6) 的范围。在图中，在上述范围(B) 中由点划线分开的左面的面积表示本发明的处理层(B) 的范围(a)，而由点划线分开的右面的面积表示本发明的处理层(B) 的范围(b)。该点划线的斜线部分是由上面提到的关系式(1) 所确定的边界线。从图上可清楚看出，在处理层(B) 的范围内结合强度 $\geq 1.2 \text{N/mm}$ 。

实施例 20

用与实施例1相同的方式生产燃料管，只是不使用心轴。结果尽管管式ETFE内层只有 0.25mm 厚，但该层并没有崩溃，而保持管形。此外，该管式ETFE成功地经受了真空等离子体处理并在其外表面上形成了外层。另外，由于省去了心轴剥离过程，从而能够以高效率生产燃料管。

实施例 21

在对管式ETFE内层进行真空等离子体处理之后，使用硅烷粘合剂且将外层挤出到粘合剂层的外表面上。其它的程序重复实施例1，得到燃料管。该燃料管的结合强度高达 6.8N/mm 。

下面的实施例和对比例用于更详细地描述本发明的真空等离子体装置。

实施例 22-35

管式氟树脂内层的外径设定为 6.5mm ，而类橡胶弹性体密封元件的几何尺寸、橡胶硬度、橡胶材料和心轴供入速度如表10和11

所示。其它的程序重复实施例1, 制造燃料管。在生产每一种燃料管期间评价等离子体条件, 并用前面描述的方法测定每一种管的结合强度。结果列于同一表中。在等离子体条件的评价中, 通过辉光放电建立稳定的等离子体的情况定为o, 发出的等离子体反常的情况定为x。此外, 在结合强度评价中, 结合强度不小于1. 2N/mm 的情况定为o, 结合强度小于1. 2N/mm 的情况定为x。

表 10

	实施例						
	22	23	24	25	26	27	28
* 密封元件几何尺寸	A	A	A	B	A	A	A
橡胶硬度 (JIS A)	45	50	60	60	70	80	60
橡胶种类	硅橡胶						
芯轴速度 (m/min.)	15	15	15	15	15	15	5
等离子体条件	○	○	○	○	○	○	○
结合强度	○	○	○	○	○	○	○

*: 密封元件几何尺寸 A 如图 6 所示。

密封元件几何尺寸 B 如图 7 所示。

表 11

	实施例						
	29	30	31	32	33	34	35
* 密封元件几何尺寸	A	B	A	A	B	A	A
橡胶硬度 (JIS A)	60	60	60	60	60	50	70
橡胶种类	硅橡胶	硅橡胶	硅橡胶	NBR	NBR	NBR	NBR
芯轴速度 (m/min.)	10	10	25	15	15	15	15
等离子体条件	○	○	○	○	○	-○	○
结合强度	○	○	○	○	○	○	○

*: 密封元件几何尺寸 A 如图 6 所示。

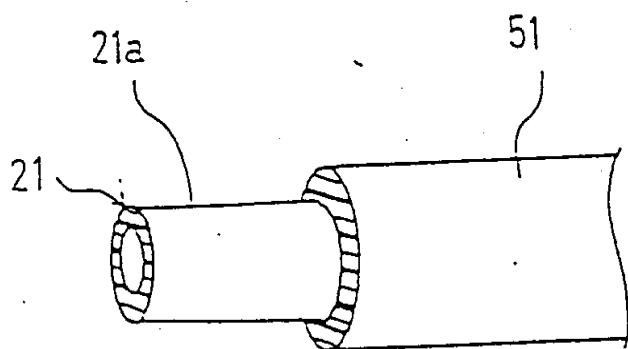
密封元件几何尺寸 B 如图 7 所示。

上表10和11中的数据清楚表明在所有的实施例中，都能够产生稳定的等离子体，且产出的燃料管的结合强度均 $\geq 1.2\text{N/mm}$ 。因此，很清楚，本发明的真空等离子体装置是高气密性的，即使当管式氟树脂内层以高的速度进出时也能够进行满意的等离子体处理。

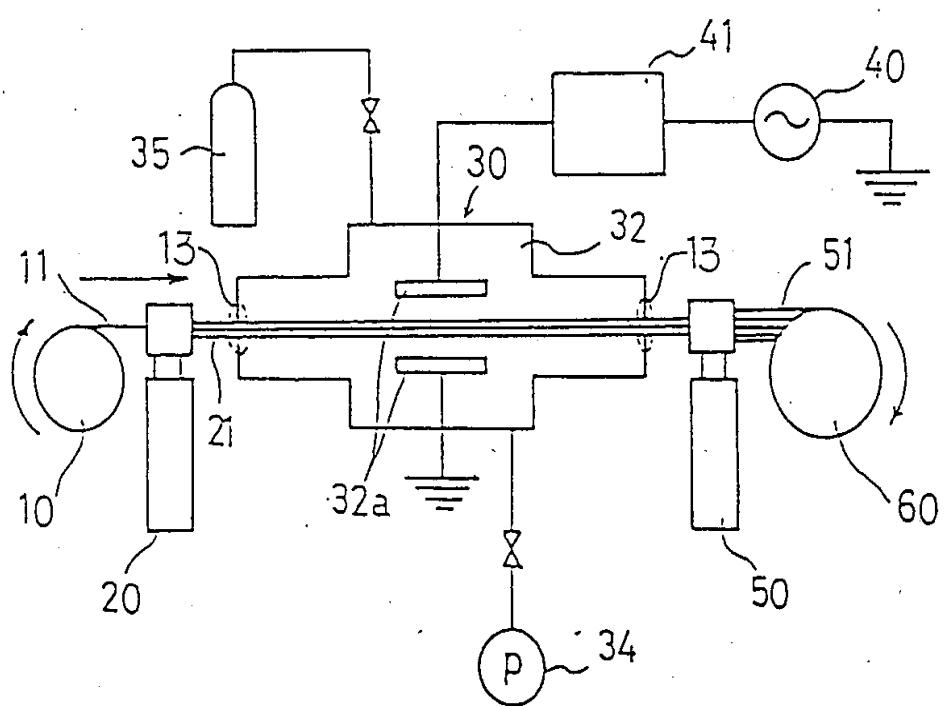
实施例 36

使用如图5所示的具有密封室(附加真空室)的真空等离子体装置制造燃料管。用于密封附加真空室31的橡胶件是硬度为60(JIS A)硅橡胶，其它的程序重复实施例22-35，制造燃料管。在生产期间评价等离子体条件，并用与上面相同的方法测定得到的燃料管的结合强度。在生产期间的等离子体条件非常稳定，燃料管的结合强度 $\geq 1.2\text{N/mm}$ 。

说 明 书 附 图



1



冬 2

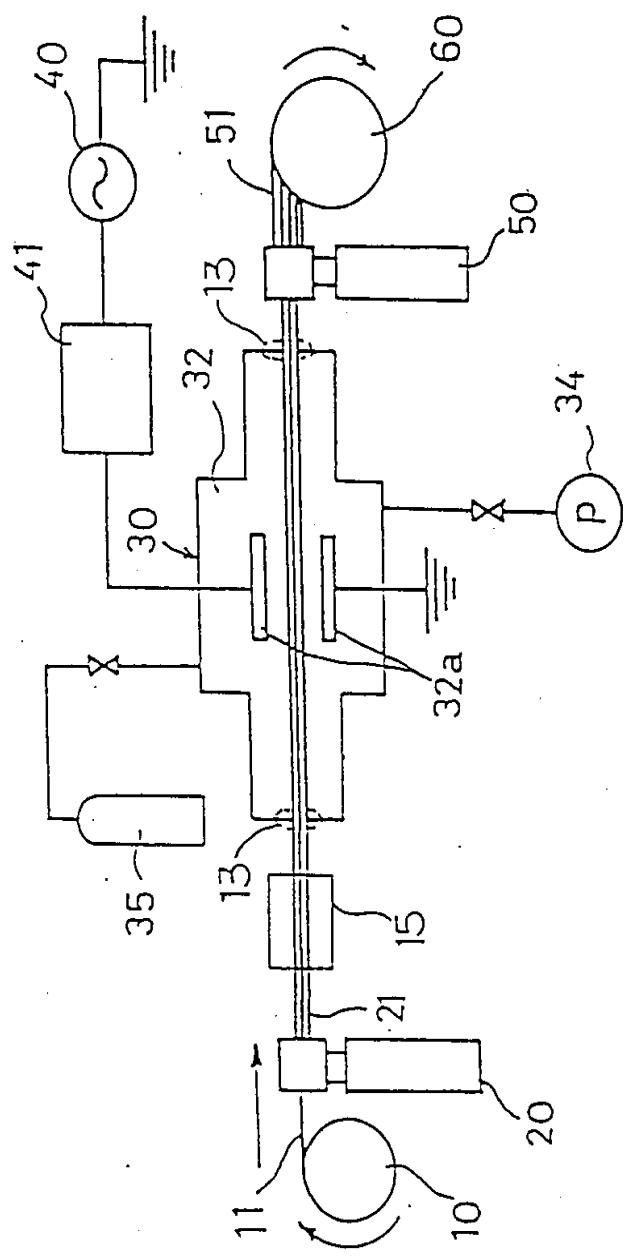


图 3

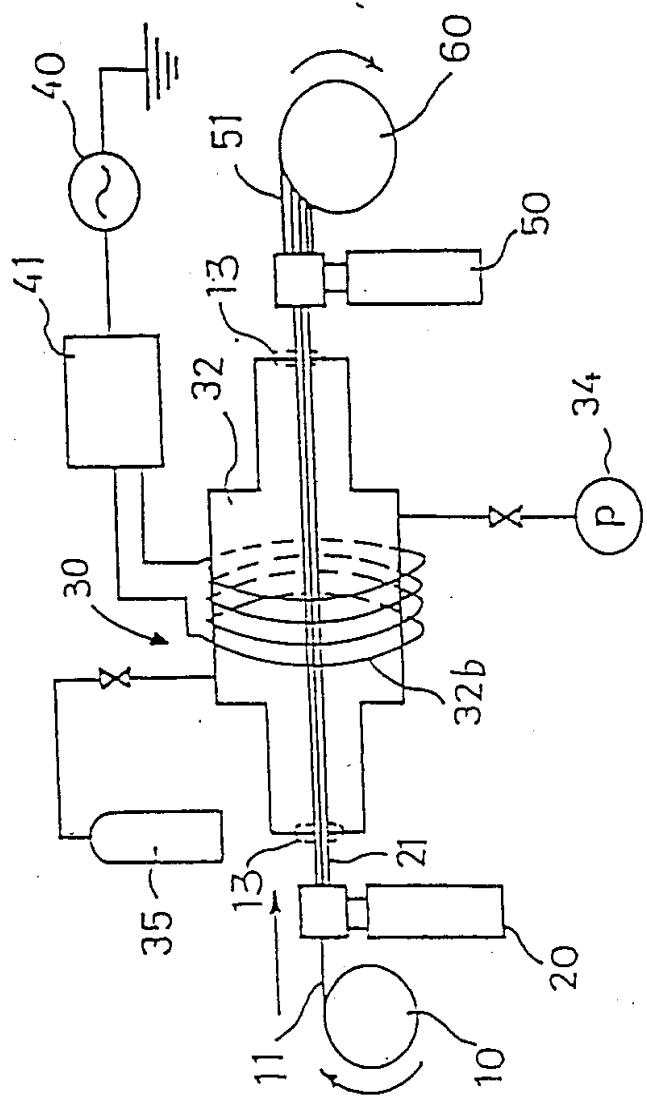


图 4

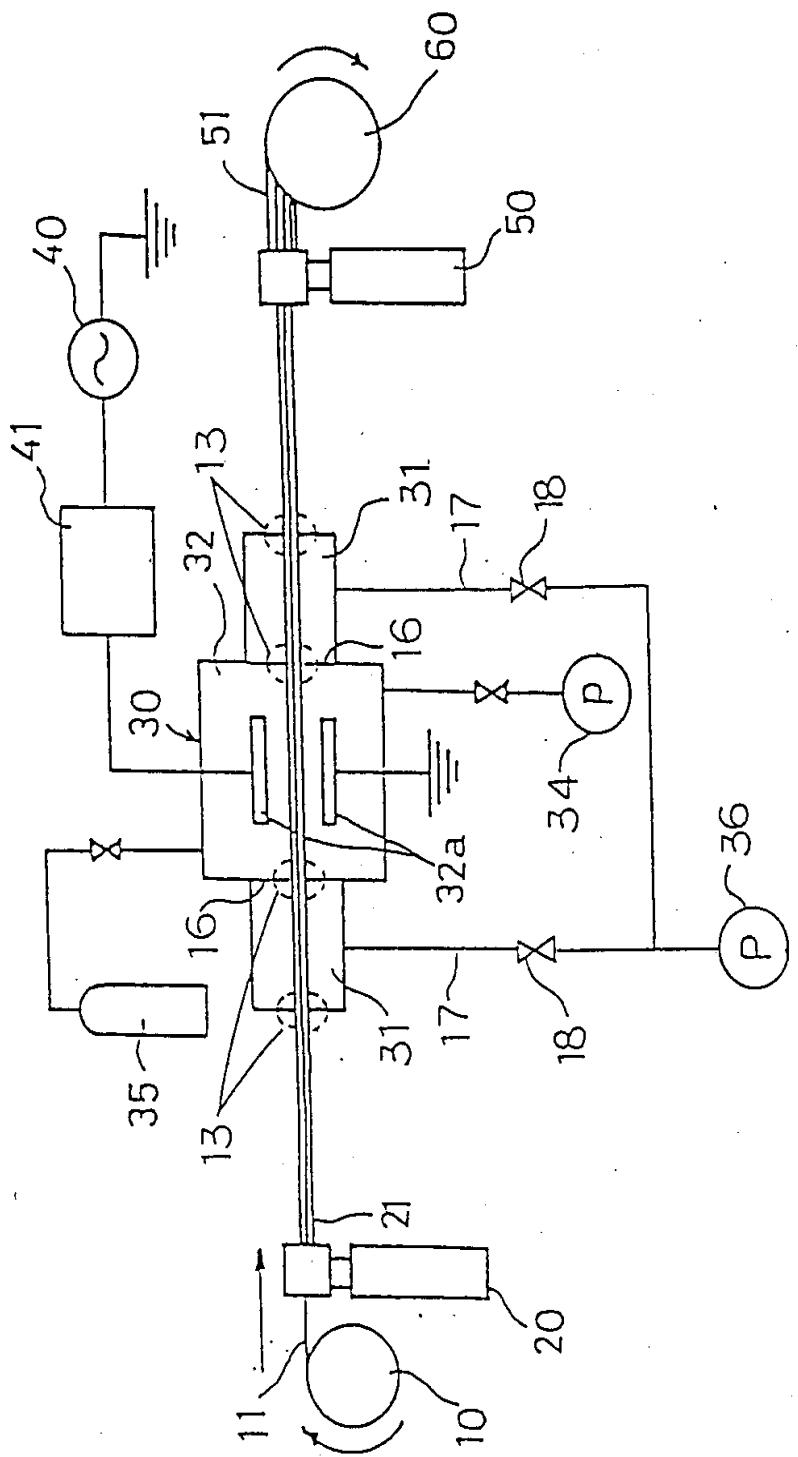


图 5

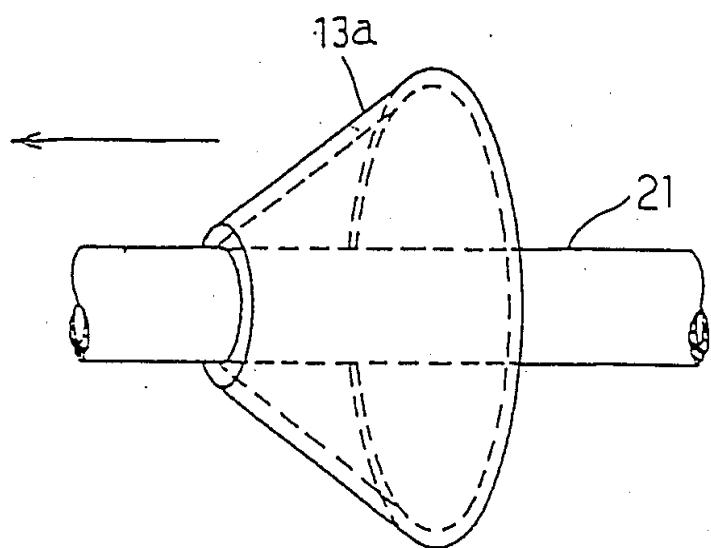


图 6

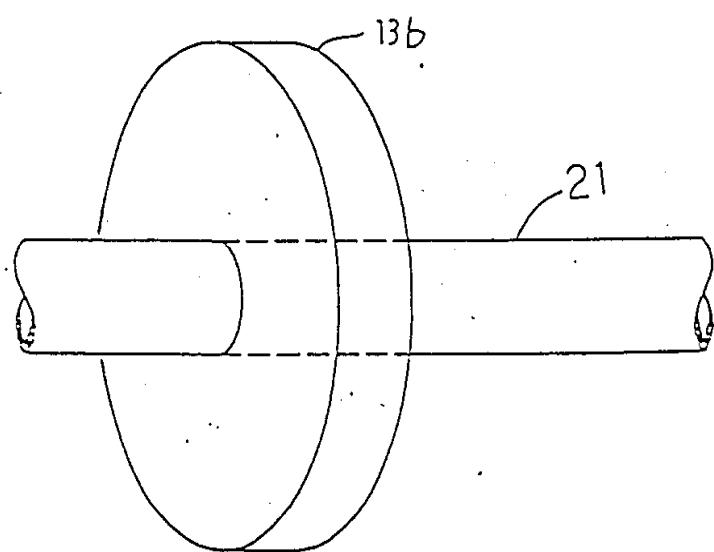


图 7

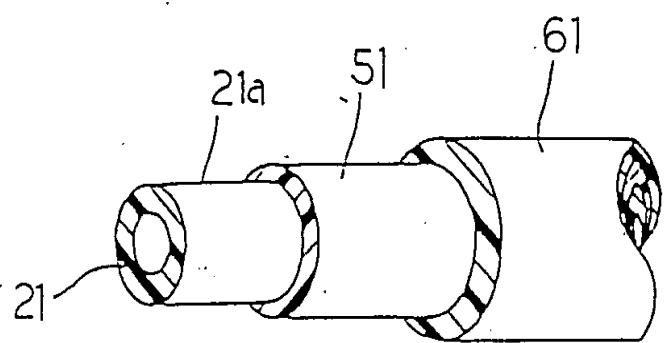


图 8

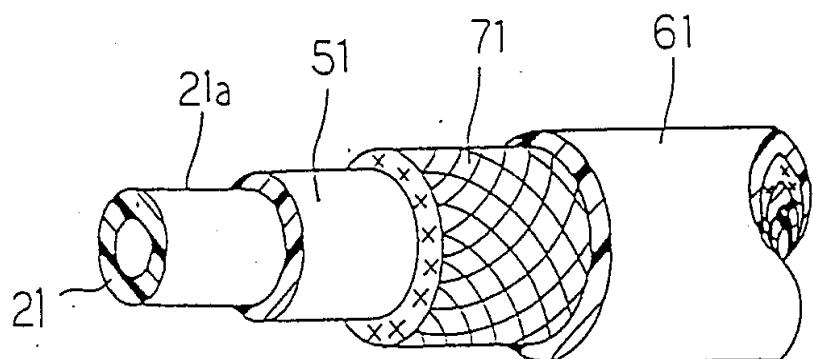


图 9

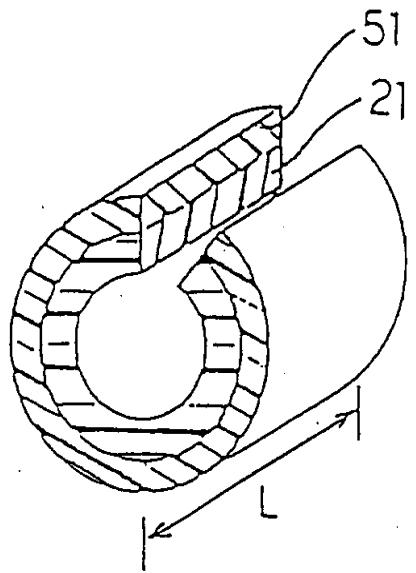


图 10

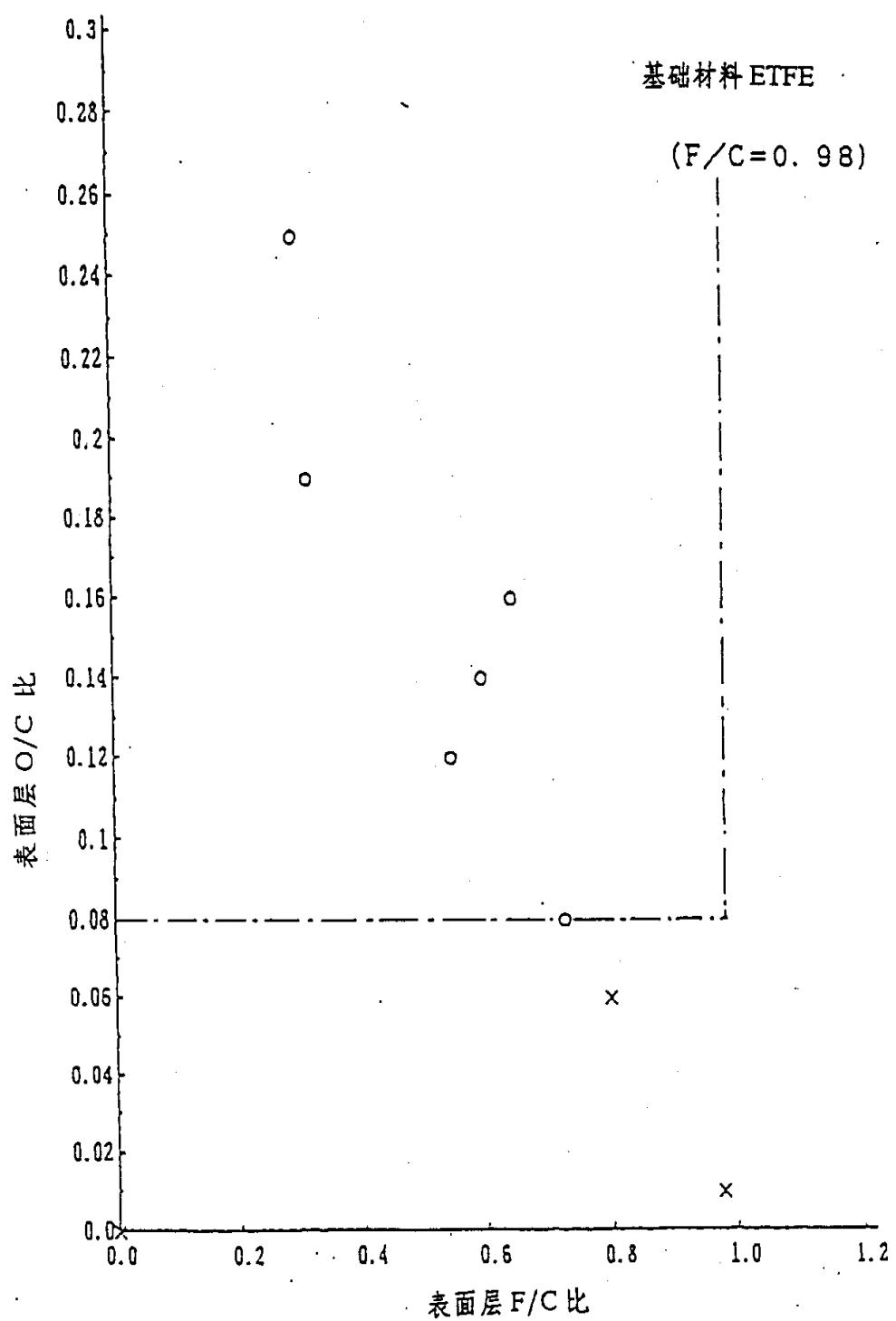


图 11

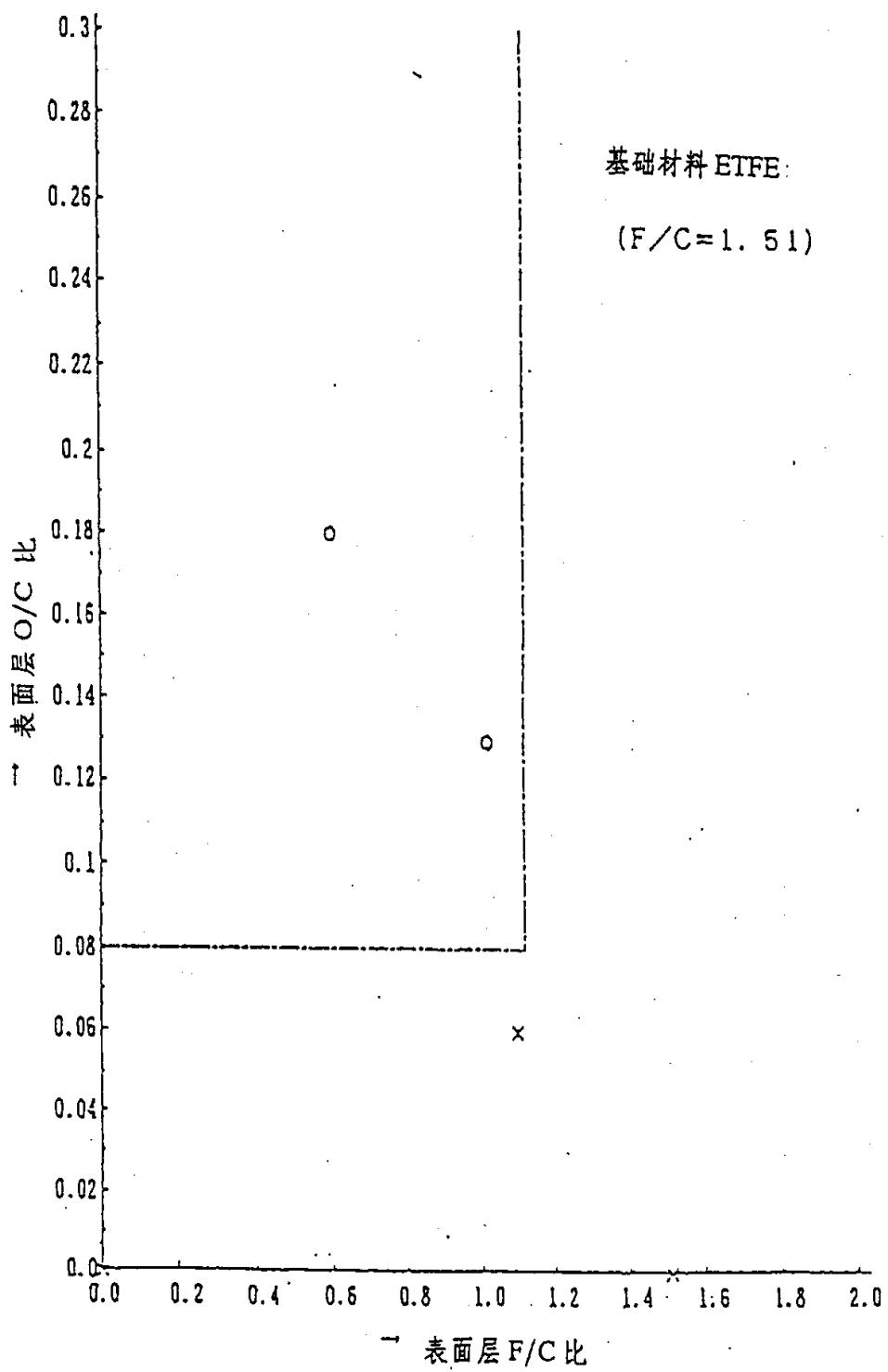


图 12

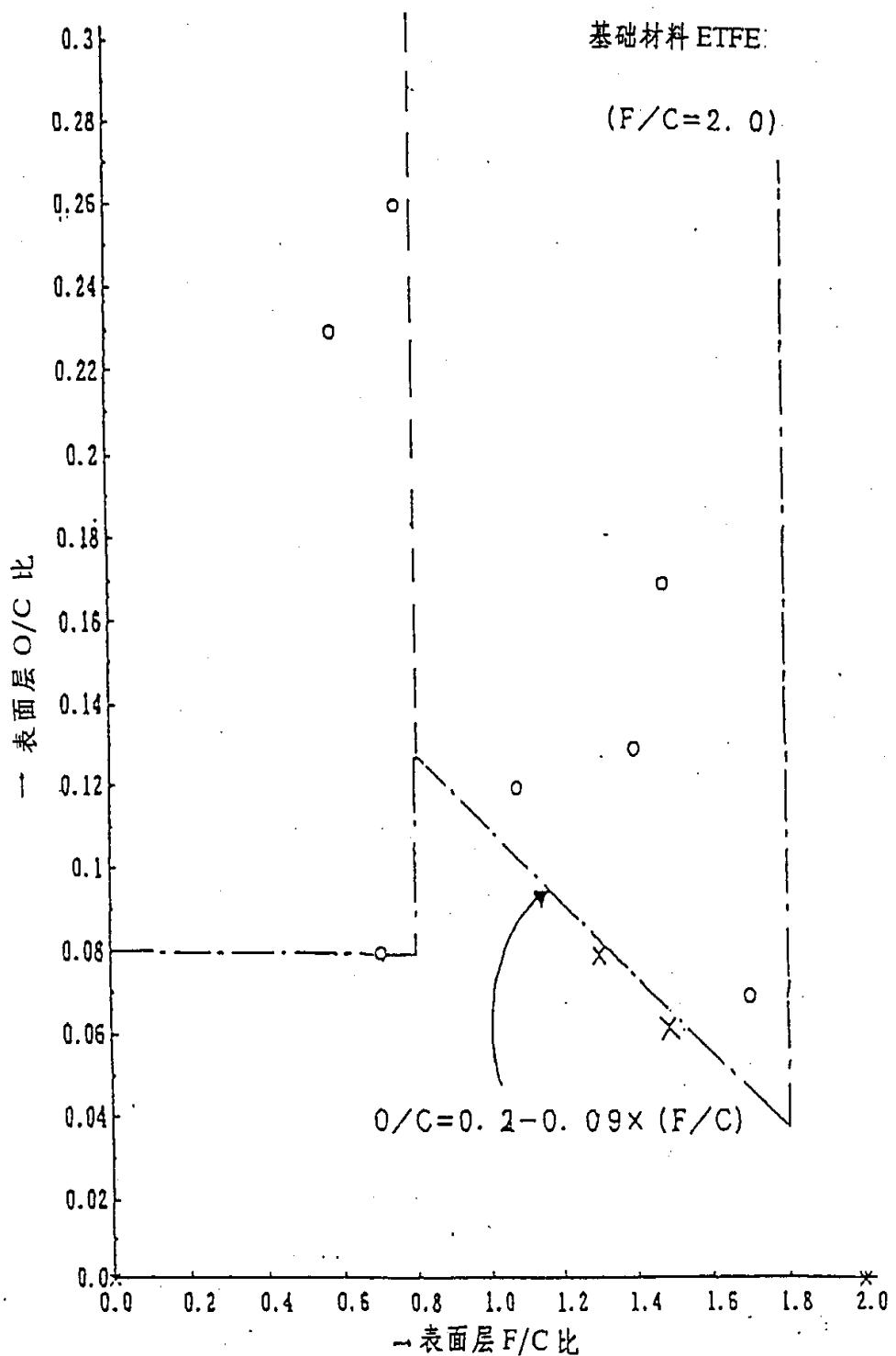


图 13

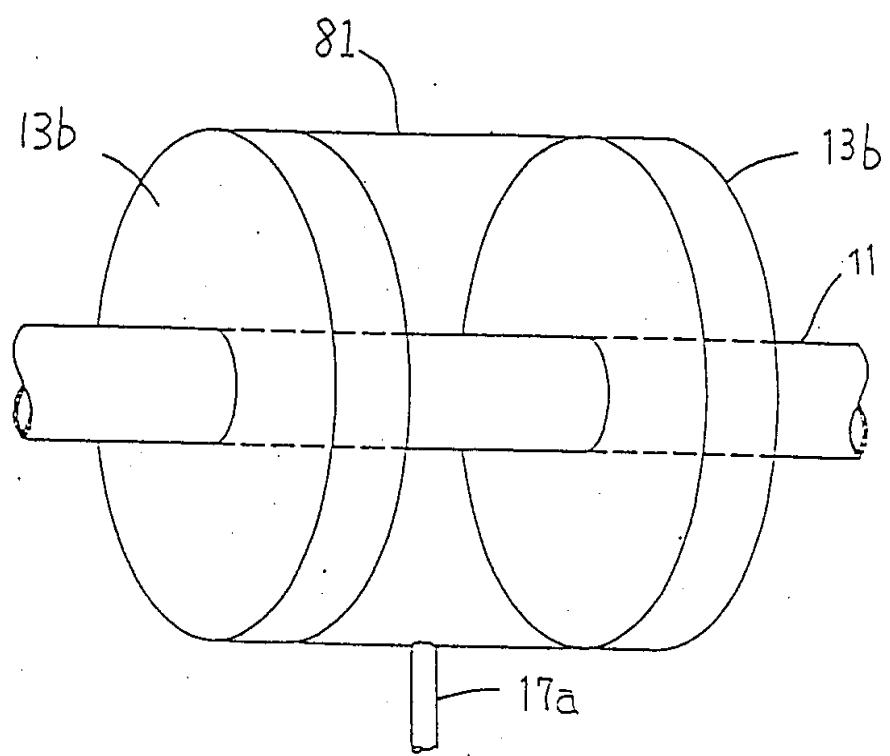


图 14