



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106906456 B

(45)授权公告日 2018.04.20

(21)申请号 201710049172.1

C09D 4/02(2006.01)

(22)申请日 2017.01.23

审查员 秦思

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106906456 A

(43)申请公布日 2017.06.30

(73)专利权人 江苏菲沃泰纳米科技有限公司

地址 214183 江苏省无锡市玉祁工业园区
东环路

(72)发明人 宗坚

(74)专利代理机构 大连理工大学专利中心

21200

代理人 梅洪玉

(51)Int.Cl.

G23C 16/517(2006.01)

C09D 4/00(2006.01)

权利要求书2页 说明书7页

(54)发明名称

一种交联度可控的涂层的制备方法

(57)摘要

一种交联度可控的涂层的制备方法,属于等离子化学气相沉积技术领域。该方法主要包括以下步骤:首先,将基材置于等离子体室的反应腔体内,对反应腔体连续抽真空,将反应腔体内的真空度抽到10-200毫托,通入惰性气体或氮气,提供稳定的等离子体环境;其次,通入单体蒸汽,开启等离子体放电,进行化学气相沉积;放电结束,关闭等离子体电源,停止通入单体蒸汽,持续抽真空,保持反应腔体真空度为10-200毫托1-5min后通入大气至一个大气压,然后取出基材即可。本发明通过引入多官能度单体,使得涂层形成致密的网状结构,不仅可以赋予材料良好的物理、化学耐久性而且可以赋予材料优异的防水、防油功能,同时基材与单体活性点的结合提高了结合力和机械强度。

1. 一种交联度可控的涂层的制备方法,其特征在于:主要包括以下步骤:

(1) 将基材置于等离子体室的反应腔体内,对反应腔体连续抽真空,将反应腔体内的真空度抽到10-200毫托,通入惰性气体或氮气;

(2) 通入单体蒸汽,开启等离子体放电,进行化学气相沉积;

所述单体蒸汽为:

至少一种单官能度不饱和氟碳树脂和至少一种多官能度不饱和烃类衍生物混合物,所述多官能度不饱和烃类衍生物所占质量百分比为10%-80%;

或至少一种多官能度不饱和烃类衍生物和至少一种多官能度不饱和烃类衍生物的混合物;

所述单官能度不饱和氟碳树脂包括:

3-(全氟-5-甲基己基)-2-羟基丙基甲基丙烯酸酯、2-(全氟癸基)乙基甲基丙烯酸酯、2-(全氟己基)乙基甲基丙烯酸酯、2-(全氟十二烷基)乙基丙烯酸酯、2-全氟辛基丙烯酸乙酯、1H,1H,2H,2H-全氟辛醇丙烯酸酯、2-(全氟丁基)乙基丙烯酸酯、(2H-全氟丙基)-2-丙烯酸酯、(全氟环己基)甲基丙烯酸酯、3,3,3-三氟-1-丙炔、1-乙炔基-3,5-二氟苯或4-乙炔基三氟甲苯;

所述多官能度不饱和烃类衍生物包括:

乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、二缩三丙二醇二丙烯酸酯、二乙烯苯、聚乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二乙烯基醚、1,6-己二醇二丙烯酸酯、二丙烯酸乙二醇酯、二乙二醇二乙烯基醚或二丙烯酸新戊二醇酯;

(3) 放电结束,关闭等离子体电源,停止通入单体蒸汽,持续抽真空,保持反应腔体真空度为10-200毫托1-5min后通入大气至一个大气压,然后取出基材即可。

2. 根据权利要求1所述的一种交联度可控的涂层的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中基材为固体材料,所述固体材料包括电子部件、电器部件、织物或服装、液体容器、实验器材、膜材料、光学器件。

3. 根据权利要求1所述的一种交联度可控的涂层的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中的等离子体室容积为50~1000升,等离子体室的温度控制在30~60℃;通入惰性气体或氮气的流量为5~300sccm,所述惰性气体为氩气或氦气中的一种,或者氩气和氦气的混合物。

4. 根据权利要求1所述的一种交联度可控的涂层的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中:通入单体蒸汽为将单体通过加料泵进行雾化、挥发,由低压10~200毫托引入反应腔体,所述通入单体蒸汽的流量为10-1000 μ L/min。

5. 根据权利要求1所述的一种交联度可控的涂层的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中通入单体蒸汽之前设置等离子体放电的功率为2~500W,持续放电时间为300~600s,进行辉光放电对基材进行轰击预处理。

6. 根据权利要求1所述的一种交联度可控的涂层的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中等离子体放电的功率为2~500W,持续放电时间为600~7200s,所述等离子体放电方式为射频放电、微波放电、中频放电或电火花放电。

7. 根据权利要求6所述的一种交联度可控的涂层的制备方法,其特征在于:所述等离子体射频放电过程中控制等离子体射频的能量输出方式为脉冲或连续输出,等离子体射频的

能量输出方式为脉冲输出时,脉宽为 $2\mu\text{s}$ - 1ms 、重复频率为 20Hz - 10kHz 。

一种交联度可控的涂层的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于等离子化学气相沉积技术领域,特别涉及一种交联度可控的涂层的制备方法。

背景技术

[0002] 等离子体化学气相沉积是一种用等离子体激活反应气体,促进在基体表面或近表面空间进行化学反应,生成固态膜的技术。等离子体涂层技术与其他涂层制备方法相比具有:(1)干式工艺,生成的薄膜均匀无针孔;(2)涂层制备温度低,可在常温条件下进行,有效避免对温度敏感器件的损伤;(3)等离子体工艺不仅可以制备厚度为微米级的涂层而且可以制备超薄的纳米级涂层;(4)等离子体聚合薄膜的耐溶剂性、耐化学腐蚀性、耐热性、耐磨损性等化学物理性质稳定;(5)等离子体聚合膜与基材的黏接性良好。

[0003] 氟碳树脂以牢固的C-F键为骨架,同其他树脂相比,其耐热性、耐化学品性、耐寒性、低温柔韧性、耐候性和电性能等均较好,此外还具有不黏附性、不湿润性。故氟碳树脂涂层特别适合用于材料表面的防护,不仅可以赋予材料良好的物理、化学耐久性而且可以赋予材料优异的防水、防油功能。近年来,通过等离子体技术制备氟碳防护涂层在微电子、光学、医用、精密设备、高端衣物的研究及应用较多。

[0004] 目前公开的大多是通过等离子体引发单官能度不饱和氟碳树脂聚合来获得防护性涂层。但是,由于等离子体环境及机理较为复杂,难以通过等离子体聚合工艺参数控制聚合物涂层的交联程度。例如日本后藤田正夫等研究了通过等离子体聚合制备耐溶剂性和耐水性的聚合物膜。但是发现交联密度大的涂层虽有较好的黏接性及耐溶剂性,然而涂层却会因溶剂作用膨润剥离。这可能由于等离子体聚合应用的氟碳树脂多为单官能的氟碳单体,形成的涂层线性成分较多,交联点不足,严重制约了涂层对基材的保护能力。

发明内容

[0005] 本发明为解决上述技术问题提供了一种交联度可控的涂层的制备方法,通过在等离子体聚合过程中引入多官能度不饱和单体组分,形成致密网状结构,以此来调节聚合物涂层的交联度,从而显著提高涂层的耐溶剂溶解性、抗溶剂渗透性、黏接性。

[0006] 本发明为实现上述目的所采用的技术方案如下:

[0007] 一种交联度可控的涂层的制备方法,其特征在于:主要包括以下步骤:

[0008] (1)将基材置于等离子体室的反应腔体内,对反应腔体连续抽真空,将反应腔体内的真空度抽到10-200毫托,通入惰性气体或氮气,提供稳定的等离子体环境;

[0009] (2)通入单体蒸汽,开启等离子体放电,进行化学气相沉积;

[0010] 所述单体蒸汽为:

[0011] 至少一种单官能度不饱和氟碳树脂和至少一种多官能度不饱和烃类衍生物混合物,所述多官能度不饱和烃类衍生物所占质量百分比为10%-80%;

[0012] 或至少一种多官能度不饱和烃类衍生物和至少一种多官能度不饱和烃类衍生物

的混合物；

[0013] (3) 放电结束,关闭等离子体电源,停止通入单体蒸汽,持续抽真空,保持反应腔体真空度为10-200毫托1-5min后通入大气至一个大气压,然后取出基材即可。

[0014] 所述步骤(1)中基材为固体材料,所述固体材料包括电子部件、电器部件、织物或服装、液体容器、实验器材、膜材料、光学器件。

[0015] 所述步骤(1)中的等离子体室容积为50~1000升,等离子体室的温度控制在30~60℃;通入惰性气体或氮气的流量为5~300sccm,所述惰性气体为氩气或氦气中的一种,或者氩气和氦气的混合物。

[0016] 所述步骤(2)中:通入单体蒸汽为将单体通过加料泵进行雾化、挥发,由低压10~200毫托引入反应腔体,所述通入单体蒸汽的流量为10-1000 μ L/min。

[0017] 所述单官能度不饱和氟碳树脂包括:

[0018] 3-(全氟-5-甲基己基)-2-羟基丙基甲基丙烯酸酯、2-(全氟癸基)乙基甲基丙烯酸酯、2-(全氟己基)乙基甲基丙烯酸酯、2-(全氟十二烷基)乙基丙烯酸酯、2-全氟辛基丙烯酸酯、1H,1H,2H,2H-全氟辛醇丙烯酸酯、2-(全氟丁基)乙基丙烯酸酯、(2H-全氟丙基)-2-丙烯酸酯、(全氟环己基)甲基丙烯酸酯、3,3,3-三氟-1-丙炔、1-乙炔基-3,5-二氟苯或4-乙炔基三氟甲苯;

[0019] 所述多官能度不饱和烃类衍生物包括:

[0020] 乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、二缩三丙二醇二丙烯酸酯、二乙烯苯、聚乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二乙烯基醚、1,6-己二醇二丙烯酸酯、二丙烯酸乙二醇酯、二乙二醇二乙烯基醚或二丙烯酸新戊二醇酯。

[0021] 所述步骤(2)中通入单体蒸汽之前设置等离子体放电的功率为2~500W,持续放电时间为300~600s,进行辉光放电对基材进行轰击预处理,清理基材表面杂质,活化基材表面。

[0022] 所述步骤(2)中等离子体放电的功率为2~500W,持续放电时间为600~7200s,所述等离子体放电方式为射频放电、微波放电、中频放电或电火花放电。

[0023] 所述等离子体射频放电过程中控制等离子体射频的能量输出方式为脉冲或连续输出,等离子体射频的能量输出方式为脉冲输出时,脉宽为2 μ s-1ms、重复频率为20Hz-10kHz,施加脉冲式电压以增加成膜的均匀性以及减少涂层中残留的自由基。

[0024] 本发明的上述技术方案与现有技术相比,具有以下优点:

[0025] (1) 等离子体利于相互交联形成网状结构

[0026] 等离子体在进行辉光放电时,单体组分中能量较高的活性基团被打断形成活性点,被引入的额外活性点在等离子环境下相互交联,形成网状结构,网状结构具有更优的致密性,能够有效提高薄膜的防护性能。

[0027] (2) 多官能度单体利于形成交联结构

[0028] 一般等离子体聚合选用单官能度单体,得到涂层结构疏松。而且交联结构是由于单体在等离子体辉光放电时随机被打断形成的众多活性点通过交互连接的方式而形成交联结构。本发明通过引入带有多官能团交联结构的其他单体组分而引入额外的交联点以形成交联结构多官能团交联结构的引入,使得涂层形成致密的网状结构,引入的多官能度单体占单体质量百分比为10-80%。不仅可以赋予材料良好的物理、化学耐久性而且可以赋予

材料优异的防水、防油功能。

[0029] (3) 基材与单体活性点的结合提高了结合力和机械强度

[0030] 基材在等离子环境下,表面被活化得到众多活性位点,这些活性位点与单体的活性点以较强的化学键相互结合,因此涂层所得的薄膜具有较优的结合力和机械强度。

具体实施方式

[0031] 下面结合具体实施例详细说明本发明,但本发明并不局限于具体实施例。

[0032] 实施例1

[0033] 一种交联度可控的涂层的制备方法,其特征在于:主要包括以下步骤:

[0034] (1) 将基材置于等离子体室的反应腔体内,所述基材为固体材料,所述固体材料为电子部件,对反应腔体连续抽真空,将反应腔体内的真空度抽到10毫托,通入氮气,,提供稳定的等离子体环境,通入的氮气流量为5sccm;

[0035] 等离子体室容积为50升,等离子体室的温度控制在30℃。

[0036] (2) 通入单体蒸汽,开启等离子体放电,进行化学气相沉积;

[0037] 所述单体蒸汽为:

[0038] 一种单官能度不饱和氟碳树脂和一种多官能度不饱和烃类衍生物的混合物,所述单官能度不饱和氟碳树脂为1H,1H,2H,2H-全氟辛醇丙烯酸酯,所述多官能度不饱和烃类衍生物为三乙二醇二乙烯基醚,所述单体中多官能度不饱和烃类衍生物所占质量百分比为10%;

[0039] 通入单体蒸汽为将单体通过加料泵进行雾化、挥发,由低压10毫托引入反应腔体,所述通入单体蒸汽的流量为10 μ L/min;

[0040] 通入单体蒸汽之前设置等离子体放电的功率为2W,持续放电时间为600s,进行辉光放电对基材进行轰击预处理,清理基材表面杂质,活化基材表面。

[0041] 等离子体放电的功率为2W,持续放电时间为7200s,所述等离子体放电方式为射频放电,所述等离子体射频放电过程中控制等离子体射频的能量输出方式为脉冲输出,脉宽为2 μ s、重复频率为20Hz,施加脉冲式电压以增加成膜的均匀性以及减少涂层中残留的自由基。

[0042] (3) 放电结束,关闭等离子体电源,停止通入单体蒸汽,持续抽真空,保持反应腔体真空度为10毫托1min后通入大气至一个大气压,然后取出基材即可。

[0043] 实施例2

[0044] 本实施例与实施例1基本的工艺步骤相同,不同的工艺参数如下:

[0045] 1、步骤(1)中将反应腔体内的真空度抽到50毫托,通入惰性气体;基材为固体材料,固体材料为电器部件。等离子体室的容积为200L,等离子体室的温度控制在40℃;通入惰性气体的流量为50sccm,惰性气体为氦气。

[0046] 2、步骤(2)中通入的单体蒸汽为:

[0047] 一种单官能度不饱和氟碳树脂和一种多官能度不饱和烃类衍生物的混合物,所述单官能度不饱和氟碳树脂为2-全氟辛基丙烯酸乙酯,所述多官能度不饱和烃类衍生物为二乙二醇二乙烯基醚,所述单体中多官能度不饱和烃类衍生物所占质量百分比为30%;

[0048] 通入单体蒸汽为将单体通过加料泵进行雾化、挥发,由低压50毫托引入反应腔体,

所述通入单体蒸汽的流量为100 μ L/min;

[0049] 步骤(2)中通入单体蒸汽之前设置等离子体放电的功率为150W,持续放电时间为500s,进行辉光放电对基材进行轰击预处理;

[0050] 步骤(2)中等离子体放电的功率为100W,持续放电时间为6000s,所述等离子体放电方式为微波放电。

[0051] 3、步骤(3)中保持反应腔体真空度为60毫托2min后通入大气至一个大气压。

[0052] 实施例3

[0053] 本实施例与实施例1基本的工艺步骤相同,不同的工艺参数如下:

[0054] 1、步骤(1)中将反应腔体内的真空度抽到200毫托,通入惰性气体;基材为固体材料,固体材料为服装。等离子体室的容积为1000L,等离子体室的温度控制在60 $^{\circ}$ C;通入惰性气体的流量为300sccm,惰性气体为氩气。

[0055] 2、步骤(2)中通入的单体蒸汽为:

[0056] 一种单官能度不饱和氟碳树脂和两种多官能度不饱和烃类衍生物的混合物,所述单官能度不饱和氟碳树脂为2-(全氟丁基)乙基丙烯酸酯,所述两种多官能度不饱和烃类衍生物为二乙二醇二乙烯基醚、二丙烯酸乙二醇酯,所述单体中多官能度不饱和烃类衍生物所占质量百分比为80%;

[0057] 通入单体蒸汽为将单体通过加料泵进行雾化、挥发,由低压200毫托引入反应腔体,所述通入单体蒸汽的流量为1000 μ L/min;

[0058] 步骤(2)中通入单体蒸汽之前设置等离子体放电的功率为300W,持续放电时间为450s,进行辉光放电对基材进行轰击预处理;

[0059] 步骤(2)中等离子体放电的功率为500W,持续放电时间为600s,所述等离子体放电方式为电火花放电。

[0060] 3、步骤(3)中保持反应腔体真空度为200毫托5min后通入大气至一个大气压。

[0061] 实施例4

[0062] 本实施例与实施例1基本的工艺步骤相同,不同的工艺参数如下:

[0063] 1、步骤(1)中将反应腔体内的真空度抽到80毫托,通入惰性气体;基材为固体材料,固体材料为织物。等离子体室的容积为600L,等离子体室的温度控制在45 $^{\circ}$ C;通入惰性气体的流量为150sccm,惰性气体为氦气与氩气的混合物。

[0064] 2、步骤(2)中通入的单体蒸汽为:

[0065] 一种多官能度不饱和烃类衍生物和一种多官能度不饱和烃类衍生物的混合物,所述多官能度不饱和烃类衍生物为二丙烯酸乙二醇酯,所述多官能度不饱和烃类衍生物为二乙二醇二乙烯基醚;

[0066] 通入单体蒸汽为将单体通过加料泵进行雾化、挥发,由低压80毫托引入反应腔体,所述通入单体蒸汽的流量为600 μ L/min;

[0067] 步骤(2)中通入单体蒸汽之前设置等离子体放电的功率为400W,持续放电时间为200s,进行辉光放电对基材进行轰击预处理;

[0068] 步骤(2)中等离子体放电的功率为300W,持续放电时间为4500s,所述等离子体放电方式为微波放电。

[0069] 3、步骤(3)中保持反应腔体真空度为120毫托3min后通入大气至一个大气压。

[0070] 实施例5

[0071] 本实施例与实施例1基本的工艺步骤相同,不同的工艺参数如下:

[0072] 1、步骤(1)中将反应腔体内的真空度抽到160毫托,通入惰性气体;基材为固体材料,固体材料为电子部件。等离子体室的容积为800L,等离子体室的温度控制在55℃;通入惰性气体的流量为260sccm,惰性气体为氩气。

[0073] 2、步骤(2)中通入的单体蒸汽为:

[0074] 一种多官能度不饱和烃类衍生物和一种多官能度不饱和烃类衍生物的混合物,所述多官能度不饱和烃类衍生物为二丙烯酸乙二醇酯,所述多官能度不饱和烃类衍生物为二丙烯酸新戊二醇酯;

[0075] 通入单体蒸汽为将单体通过加料泵进行雾化、挥发,由低压80毫托引入反应腔体,所述通入单体蒸汽的流量为800 μ L/min;

[0076] 步骤(2)中通入单体蒸汽之前设置等离子体放电的功率为500W,持续放电时间为300s,进行辉光放电对基材进行轰击预处理;

[0077] 步骤(2)中等离子体放电的功率为100W,持续放电时间为7000s,所述等离子体放电方式为射频放电。

[0078] 3、步骤(3)中保持反应腔体真空度为100毫托3min后通入大气至一个大气压。

[0079] 上述实施例1至实施例5所述的方法制备得到的涂层具有优异的耐有机溶剂溶解性能,测试结果如下:

[0080]

耐有机溶剂（IPA）溶解性		
	膜厚	
	浸泡前	浸泡 48h
实施例 1	100nm	20nm
实施例 2	100nm	80nm
实施例 3	100nm	100nm
实施例 4	100nm	95nm
实施例 5	100nm	102nm
耐有机溶剂（乙醇）溶解性		
	膜厚	
	浸泡前	浸泡 48h
实施例 1	100nm	25nm
实施例 2	100nm	75nm
实施例 3	100nm	98nm
实施例 4	100nm	90nm
实施例 5	100nm	100nm
耐有机溶剂（正己烷）溶解性		
	膜厚	
	浸泡前	浸泡 48h
实施例 1	100nm	23nm
实施例 2	100nm	86nm
实施例 3	100nm	100nm
实施例 4	100nm	98nm
实施例 5	100nm	96nm
耐有机溶剂（丙酮）溶解性		
	膜厚	

[0081]

	浸泡前	浸泡 48h
实施例 1	100nm	19nm
实施例 2	100nm	72nm
实施例 3	100nm	100nm
实施例 4	100nm	95nm
实施例 5	100nm	90nm