

氟素离型剂的发展与应用

许显成, 邬艺, 陈仁秀, 郑婷
(四川羽玺电子科技有限公司, 四川 巴中 636600)

摘要: 离型剂是用于复合材料制品与模具之间的一种隔离膜, 这种隔离膜可以避免制品黏着在模具上, 以便能够轻易地将制品从模具上取下来, 保持制品与模具的完整性。含氟离型剂是离型剂的一种类型, 本文论述了氟素离型剂的研究进展及其应用。

关键词: 含氟离型剂; 研究进展; 氟素离型剂; 合成; 市场应用

中图分类号: TQ 31

文献标识码: A

文章编号: 1671-9905(2020)01-0035-03

1 含氟离型剂的研究进展

目前市场上的离型剂逐渐被含氟的离型剂所替代^[1], 尤其是在外部离型剂方面。以含氟的化合物作为溶液, 可以形成极薄的离型膜, 具有不黏着性和优良的离型性, 并且容易二次加工, 减少了对模具的污染, 同时提高了对复合材料制品的保护^[2]。

1.1 聚四氟乙烯涂料

聚四氟乙烯涂料是继硅橡胶之后的脱模剂。硅橡胶脱模剂存在脱模力较大、会在表面形成气泡等问题, 所以对硅橡胶脱模剂的配方进行了改进, 却始终在脱模时会对模具造成不同程度的损伤。有机氟的高聚物却拥有许多优点。聚四氟乙烯作为脱模剂, 表现出持续性好、热稳定性好、低温性能好等优越的性能。作为脱模剂的聚四氟乙烯很难在金属表面附着, 因此需要在聚四氟乙烯与金属表面之间喷涂一层中间膜作为底漆。聚四氟乙烯涂料主要应用于复合型固体推进剂装药的模具^[3]。

1.2 氟碳化合物

为了进一步提高脱模剂的使用效果及性能, 解决已有脱模剂不完美的地方, 从含氟化合物的性能特点能够发现, 在固体物质表面上覆盖一层氟碳化合物, 此固体表面将会获得氟的独特性质, 表面能大大降低且润湿性不好, 使得该固体物质不容易跟其他的物质溶合^[4]。氟碳化合物脱模剂主要是含氟烷基类, 该类脱模剂产品可用于塑料、橡胶、聚氨酯等

领域的脱模, 且脱模效果更好^[5]。

1.3 氟硅离型剂

氟硅离型剂是将含氟基团插入具有聚硅氧结构的高分子材料中, 含氟聚硅氧烷的长链的表面张力, 明显比有机硅离型剂的聚硅氧烷更低, 适合有机硅压敏胶黏剂的隔离^[6]。负载离型剂的胶带在高温下很容易变形, 因此根据硅氢加成机理制备了氟硅离型剂。硅氢加成反应将含氟基团引入聚硅氧结构, 合成了含氟的聚硅氧烷^[7-8]。随着科技的不断发展, 氟硅离型剂将会在更多行业发挥重要的作用^[9-11]。

1.4 氟素离型剂

氟素离型膜是在聚酯薄膜基材上涂布氟素离型剂而制备, 是专为与硅酮压敏胶等黏合而设计的, 不但可以提供稳定的易离型力, 还能保持良好的后续黏着强度。氟素离型膜以聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)为基材, 产品表面涂上0.2~0.6 μm的氟离型物质。薄膜表面平整光洁, 涂布均匀, 无折皱、撕裂、颗粒、气泡、针孔等缺陷。氟素离型膜具有物理机械性能优良、厚度公差小、透明度高、热收缩率低、柔韧性好等优点, 广泛应用于胶粘制品、模切冲型加工、电子电器制造等行业, 主要用于离型硅胶、导热泡棉等的生产。

2 氟素离型剂的合成

氟硅聚合物的制备涉及氟氯硅烷的制备、氟硅环体的制备、氟硅油的制备、氟硅油的固化等多个方

基金项目: 四川省科技计划项目(2019YFSY0027)

收稿日期: 2019-11-01

面。目前,所采用的技术路线为氯硅烷水解法制备氟硅环体,该过程中,水和氯硅烷反应会生成大量盐酸,不但腐蚀设备,回收成本高,而且会造成环境污染^[12-13]。有研究者^[14]采用一步法制备氟硅环体,不涉及到氯硅烷和水的反应,因此不会有酸水产生,避免了对环境的破坏,且对生产环境和生产设备的要求较低,更加有利于规模化生产。

2.1 氟硅环体的合成

以铂金催化剂为触媒合成氟硅烷,利用氟烯烃和 D4H 的硅氢化反应进行,其难点在于催化剂的选择。由于氟烯烃的沸点较低,且氟烯烃难溶于一般溶剂,因此采用密闭体系的合成方法。当温度为 120℃ 时,产率为 89.3%,粗品纯度为 90%。温度过低不利于硅氢加成反应;温度过高,易导致氟烯烃的异构化。

2.2 氟硅环体的提纯

经过反复探索,氟硅环体最佳的提纯精馏的过程为:1) 40~45℃ (真空度 0.05MPa), 去除硅烷; 2) 升温至 150℃, 去除原料中的挥发分; 3) 降温, 收集 110~120℃ (真空度 0.09MPa) 下的馏分。

2.3 氟硅聚合物的合成

氟硅聚合物的合成主要以碱胶或者三氟甲酸作为催化剂,采用氟硅环体进行有机硅环体的开环聚合。80~120℃ 下,控制分子量和分子量分布,通过调整封端剂的含量和单体含量的配比确定分子量的大小,采用不同的加料方式控制分子量分布,最终得到大分子量、窄分子量分布的氟硅聚合物母胶。

2.4 氟素离型膜的制备工艺流程

氟素离型膜的制备工艺流程见图 1。

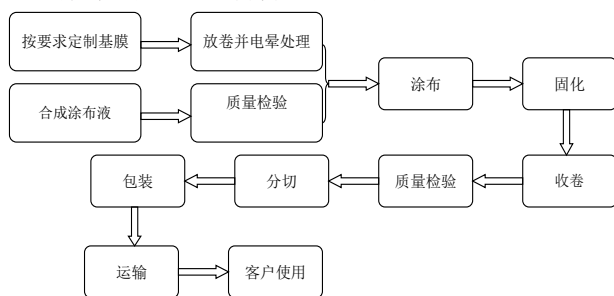


图 1 氟素离型膜的制备工艺

4 氟素离型剂的应用

氟素离型剂可应用于高黏胶带的背面隔离层,

例如泡棉胶带的隔离层^[15]、导电材料的压制成型等,用于材料与模具的隔离。用于塑料制品的模制时,可起到保护和隔离的作用,使制品易于剥离,防止制品粘在模具上而导致表面不平整。作为沥青输送管道的缠绕保护材料,可防止结垢而堵塞管道。可作为盛装黏性树脂材料的隔离膜,在黏性树脂运输时,防止树脂与盛装器皿粘合。可作为防止橡胶产品相互粘合的保护膜,以及用于多层电路板制造的保护膜。可用于塑料的模切制程,如 LCD 生产过程中的保护、高分子材料成型过程中的软模具、高强度压敏胶的转移基材等。此外,开发的氟素离型剂也可用于 3M-9119、9731、tesa 等各大品牌 AB 胶带专用模切用氟素膜,予以冲型加工,或者制成客户所需的成品,制成过程均在室温下进行。可用于制备 3D 硅胶保护膜、硅胶防爆膜专用、无基材硅胶带专用高端氟素膜等。目前新型的曲面屏手机需要进行热压成型和多层离型膜复合,而氟素离型膜是唯一可以满足曲面屏手机生产制造的材料^[16]。

5 氟素离型剂的国内外研究现状

氟素离型膜在我国电子通信、精密电路、模切加工行业有着至关重要的地位。氟素离型膜的核心要素有 3 个: 聚酯薄膜、氟素离型剂和涂布工艺^[17]。目前,中国已经是全球最大的聚酯薄膜生产基地,每年的生产量等于全球的消耗量。但是中国没有一家从事氟素离型剂研发和生产的科技公司,氟素离型膜所用到的氟素离型剂,全球市场被美国的道康宁和日本的信越完全垄断。虽然中国离型膜涂布的生产厂家超过 1000 家,但是特殊离型力的氟素离型膜完全依赖进口,涂布工艺和产品质量远远落后于发达国家。国外公司的氟素离型剂销售采用差异化方案,因此严重制约了我国氟素离型膜行业的快速发展,甚至可能会对我国的电子信息、交通运输领域造成十分严重的后果。因此,我国有必要建立自己的氟素离型膜的生产体系,实现氟素离型膜设备、原料、工艺的完全自主化。

氟素离型剂属于高端产品,保密性要求高,国外专利报道较少,产品体系却很多。美国道康宁公司研发的 SYL-OFF Q2-7785、SYL-OFF Q2-7786 和 SYL-OFF Q2-7555^[18] 氟素离型剂,占据了中国市场 80% 的份额。同时,道康宁公司还开发了针对这几款氟素离型剂的固化剂和锚固剂,产品体系较为完

善^[19]。与道康宁不同,日本信越主要针对 3g 以下的轻剥离市场,开发出了 X-70-410/X-70-411/X-70-201S/X-70-1601 等一系列氟素离型剂,价格十分昂贵,高达 4000 元·kg⁻¹(固含量 15%)。除此之外,日本大金、美国 3M 也有相关的氟素离型剂产品体系。目前,我国氟素离型剂的开发远远落后于美国和日本公司,除了哈工大、无锡新材料研究院外,国内基本没有氟素离型剂的专利报道。

离型膜的制备是一个涂布公司的命脉所在,属于最高机密,不会轻易将氟素离型膜的制备工艺以专利或者文献的形式呈现。因此,国内几乎没有关于氟素离型膜涂布工艺、固化工艺的相关专利报道。

6 发展趋势

目前氟素离型膜产品的主要应用市场为弯曲屏幕手机、高端胶带的保护材料、手机及电脑屏幕模切保护材料、光电产品用高档压敏胶离型胶带用离型材料、MLCC 流延载带材料等,据不完全统计,总重量约为 1~1.5 万 t·a⁻¹(不含国外用量),年需求总量为 500 t·a⁻¹。国内所用到的高端氟素离型膜几乎全部从日本、欧洲进口,由此可见该项目产品有非常可观的市场需求量。现在除国内几家公司能够基本满足低端产品用离型膜外,其他 4/5 以上的需求量基本依赖进口。如果国内产品能达到进口产品的技术水平且替代进口,应当具有广阔的市场前景。

参考文献:

- [1] 马文杰. 离型剂发展动向[J]. 合成材料老化与应用, 1994(4): 18-20.
- [2] 张俊苗, 付永山, 伍安国, 等. 离型纸用离型剂研究的新进展[J]. 纸和造纸, 2015, 34(9): 70-73.
- [3] 孙燕铭. 聚四氟乙烯涂料在固体发动机装药上的应用[J]. 宇航材料工艺, 1990(4): 26-29.
- [4] 蔡振良, 李星玉. 含氟脱模剂[J]. 有机氟工业, 1997(3): 27-32.

- [5] Itami Y, Mitsuhashi H, Masutani T, et al. Fluorosilicone Mold Release Composition: US, 8497340[P]. 2013.
- [6] Jones R G, Wataru A, Chojnowski J, et al. 含硅聚合物 - 合成与应用[M]. 冯圣玉, 栗付平, 李美江, 译. 北京: 化学工业出版社, 2008: 168-169.
- [7] 韩佰洋. 氟硅离型剂的合成与性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- [8] Seyidov F T, Mansoori Y, Nezhad J T. Hydrophobicizing Mould Release Agent for Press Moulding[J]. Industrial Lubrication & Tribology, 2007, 59(5): 236-241.
- [9] 顾莹一, 缪惟民. 道康宁向中国和亚洲市场推出重剥离力添加剂[J]. 中国包装工业, 2014(3): 9.
- [10] 史君儒. 道康宁有机硅离型剂[J]. 精细与专用化学品, 2014, 22(4): 54-55.
- [11] Han J L, Li H L, Shao K C, et al. Study on Synthesis of Epoxy Resin Modified with Polysiloxane[J]. Applied Mechanics & Materials, 2014, 496/500: 193-197.
- [12] 李银光. 混合氯硅烷酸性水解研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2016.
- [13] 张雯雯. 氯硅烷残液水解制备二氧化硅并副产盐酸的工艺研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2016.
- [14] 王昌尧. 两种新型氟硅油的制备、性能及应用[D]. 苏州: 苏州大学, 2009.
- [15] 郝晓鹏. 不干胶标签用有机硅离型剂的应用[J]. 浙江化工, 2017, 48(2): 9-13.
- [16] DOW CHEMICAL COMPANY. Dow Corning Features at APFE 2017 Industry-Leading Portfolio of Silicone Release Coatings and PSAs for Functional Films, Specialty Tapes and Labels[EB/OL].2017-05-24.
- [17] DOW CHEMICAL COMPANY. 陶氏在 APFO 2017 展会重点展出功能性薄膜专用高性能可持续性新型离型剂、压敏胶[EB/OL].2017-11-24.
- [18] 丹尼尔·卡瓦哈尔, 里基·L·拉尔森, 吉恩·P·麦克纳马拉, 等. 具有氟代硅氧烷剥离衬件的透皮药物递送体系. 美国[P].2018-09-28.
- [19] Hamada Y, Kobayashi H, Nishiumi W. Release Coating Compositions: US, 5578381A[P]. 1996.

Development and Application of Fluoride Release Agent

XU Xiancheng, WU Yi, CHEN Renxiu, ZHENG Ting

(Sichuan Yuxi Electronic Technology Co. Ltd., Bazhong 636600, China)

Abstract: Mold release agent was a kind of isolation film used for composite material products and mold, it could avoid the products adhere to the mold, in order to be able to easily remove the products from the mold, and maintained the integrity of the products and mold. Fluorine release agent was one of the types of release agent. This paper discussed the research progress and application of fluorine release agent.

Key words: fluorine-containing release agent; research progress; fluoride release agent; synthesis; market application