

聚对二甲苯薄膜制备工艺及其在橡胶制品上的应用

韩辉升^{1*}, 张 飞^{2*}

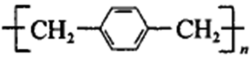
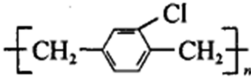
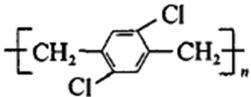
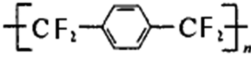
(1. 新加坡万德国际有限公司, 新加坡 569738; 2. 南通矽利康橡塑材料有限公司, 南通 226351)

摘要:聚对二甲苯薄膜是 20 世纪 60 年代中期美国联合碳化物公司首先工业化开发应用的一种由真空气相沉积聚合而制得的具有优异特性的高分子材料, 已发展成为用于橡胶表面改性的一种新型材料, 用于改善橡胶制品的力学性能、耐化学品性能和耐油性能、阻隔性能、表面摩擦和润滑性能、电绝缘和耐电压破坏性能、生物相容性能等。本文作者结合自身的操作经验, 对聚对二甲苯的制备方法、特性及其在橡胶制品如硅橡胶按键、橡胶密封圈、轮胎内衬和内胎、医疗橡胶制品、微机电系统上的应用进行了综述, 并对其研究和应用前景作了简要展望。

关键词:聚对二甲苯; 硅橡胶; 按键; 橡胶密封圈; 胶塞

聚对二甲苯(Poly-para-xylylene 或 Parylene)是 20 世纪 60 年代中期美国联合碳化物公司首先工业化开发应用的一种由真空气相沉积聚合而制得的高分子材料, 它独特的工艺和性能优势, 已经在许多领域不断得到应用。根据分子结构的不同, 聚对二甲苯可分为 N 型、C 型、D 型、F 型等多种^[1]。几种常用的聚对二甲苯的结构式及其薄膜特性如表 1 所示。

表 1 常用的聚对二甲苯的结构式及其薄膜特性
Table 1 Structures and characteristics of some parylene films

聚对二甲苯类型	结构式	薄膜特性
Parylene N		渗透能力强, 能有效地在各种细缝或针孔表面形成薄膜, 介电常数低, 摩擦系数极低, 润滑效果优异。
Parylene C		具有优良的介电性能和物理机械性能, 具有极低的水分子和腐蚀性气体的穿透率, 沉积速率比 N 型快, 相应的渗透能力也低于 N 型
Parylene D		在更高温度下具有更好的物理及电性能, 同时与 N、C 型相比, 具有更好的热稳定性; 其沉积与聚合速度非常快。
Parylene F		能抵抗紫外线对它的破坏, 改善抗紫外线能力; 进而提高了其抗老化性能和热稳定性。

1 聚对二甲苯薄膜的制备工艺

不同于一般由液体涂料制备涂层的施工方法, 聚对二甲苯薄膜是采用化学气相沉积工艺(CVD)制备的, 全过程在真空条件下进行, 由对二甲苯的二聚体在高温下分解成活性单体, 活性单体于物件表面沉积并聚合成一层完全披覆的薄膜。它可用于任何形状的表面涂装, 包括尖锐的棱角、隙缝内部与极细微的针孔中, 在产品的任何部位沉积的膜厚非常均匀, 且不产生死角。当沉积生成的薄膜厚度超过 0.2μm 时, 就可消除薄膜上的针孔。此特性是其它涂敷方式难以实现的。

10. 14028/j. cnki. 1003-3726. 2014. 12. 010

收稿: 2014-11-05; 修回: 2014-11-10;

作者简介:韩辉升(1965—), 男, 在江英彦教授、黄美玉教授指导下于 1996 年 7 月在中国科学院化学研究所获得博士学位, 现在新加坡万德国际有限公司研究所, 主要从事汽车和通信电子新材料的研究和管理工作;

* 通讯联系人: 韩辉升, E-mail: huisheng. han@memtechchina. com; 张飞, E-mail: phil_sg@163. com.

制备聚对二甲苯薄膜的过程分为三步骤:

(1)在气压为 133Pa(1torr)的真空条件下,在 150℃左右将对二甲苯的环状二聚体固态粉末状加热升华为气态环状二聚体;(2)在 650℃左右,气压为 67Pa 的真空条件下,将气态的对二甲苯的二聚体,裂解为活性中间体对二亚甲基苯;(3)气态活性中间体进入温度较低的气压为 13. 3Pa 的真空沉积室,吸附在基体上,聚合形成线性高分子材料(即聚对二甲苯薄膜)。二聚体转化为聚对二甲苯的转化率接近 100%^[2]。工业上达成以上三种真空状态,可由一台机械真空泵完成,这个真空泵通过一个-70℃的冷阱与真空沉积室相连。冷阱的作用是为了捕捉游离的小分子,以保护真空泵。聚对二甲苯的制备过程见图 1。

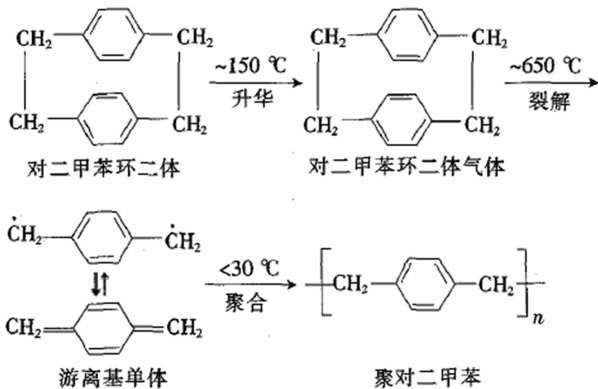


图 1 聚对二甲苯的制备过程
Figure 1 Preparation process of parylene

不同类型的环状二聚体的升华、裂解和沉积聚合温度会有所不同,但其成膜机理基本相同。对二亚甲基苯是一种高活性中间体,在低气压高温下呈气态时稳定,一旦在室温下凝结,则迅速聚合成对二甲苯聚合物。因此,热解产生的对二亚甲基苯进入室温下的沉积区后,首先弥漫在工作表面,当吸附到各个表面后,发生气相沉积并同时迅速聚合成高分子量聚合物膜,聚合反应按自由基机理进行。反应到一定程度,由于双基终止或向链转移剂(如氧)转移而导致反应终止,也可由活性自由基被高分子链包埋而中止。由于直接由气态单体变为高分子量固态聚合物,避免了液相的出现,且聚合在室温下进行,因此,这种工艺清除了厚度不均等液体涂层中常见的缺陷。

此外,这种工艺不涉及常见液体涂料中的溶剂,不产生挥发性气体,因而是一种环境友好的薄膜生成工艺。

2 聚对二甲苯薄膜的特性

聚对二甲苯是通过活性单体气相沉积聚合而制备的,单体的气相沉积与膜的形成几乎同时进行,不存在液相过渡态。因在室温下成膜,这样就使得被涂件免受表面张力引起的变形危害,并且聚合物膜能在固体表面(包括锐角、裂隙和内孔表面)均匀地形成,而且极薄又无针孔,具有透明性、良好的气密性、力学性能、电学性能和化学惰性等。与常见的涂层材料相比(如环氧树脂和聚氨酯等),聚对二甲苯在力学性能、电性能和化学惰性等 方面优于其它常见的涂层材料^[3]。聚对二甲苯薄膜的特性可总结如下:(1)可实现对基材完全同形的涂覆;(2)光学透明性较好;(3)吸湿小,防潮效果好;(4)电绝缘性好;(5)残余应力小;(6)良好的干润滑性;(7)良好的气密性;(8)固定表面碎屑,防止颗粒污染;(9)不释气,适合太空宇航应用;(10)生物相容性好,符合 FDA(Class VI)等要求。

3 聚对二甲苯薄膜的在橡胶制品上的应用

聚对二甲苯的应用非常广泛,已成功应用于各种领域,如航空航天、光学、电子、生物医药及文物保护

等领域,这方面已有不少研究和文献综述^[4,5]。本文将结合作者的一些操作经验,概述聚对二甲苯薄膜在橡胶制品中的应用。

3.1 硅橡胶按键

采用聚对二甲苯覆膜工艺,可以在硅胶按键产品的表面形成一种均匀、极薄($2\sim 3\mu\text{m}$)且与原产品表面轮廓相一致的聚合物保护层。这种保护层,可使硅橡胶按键等硅橡胶制品更耐磨,从而提高硅橡胶制品的使用寿命。由于聚对二甲苯薄膜密封性的保护,印刷在硅橡胶按键上的字符不会受到手指油、化学品、溶剂和湿气的侵袭,从而可以改善在各种环境下使用的硅橡胶按键及按键上的字符的耐久性。对二甲苯薄膜还提高硅橡胶按键的耐电压击穿性能。

此外,聚对二甲苯薄膜可以除去硅橡胶的粘性,使硅橡胶表面更润滑,改变硅橡胶按键的手感。由于厚度薄,聚对二甲苯薄膜是透明或接近透明的,对按键的外观和尺寸没有影响。

3.2 橡胶密封件

由于聚对二甲苯薄膜有良好的力学性能和耐化学品性能,并且其摩擦系数小,与聚四氟乙烯接近,它已被用来提高橡胶密封件的性能、延长密封件的使用寿命。

Pyle 将厚度为 0.1 至 $3\mu\text{m}$ 的聚对二甲苯覆膜到硅橡胶垫片表面,用于降低硅橡胶材料的表面能和挥发物量,减少硅橡胶垫片对空气中颗粒和纤维的吸附。这种硅橡胶垫片,可用于计算机和电子设备中^[6]。

Walker 将 N 型、C 型或 D 型的聚对二甲苯覆膜到硅橡胶垫片的表面,提高了硅橡胶垫片的耐油吸收性和渗出性。聚对二甲苯覆膜的厚度至少是 $2.5\mu\text{m}$,最好为 $5.0\mu\text{m}$,对改善硅橡胶的耐烃油性能很有效,减少烃油对硅橡胶垫片渗透性。这种表面改性的硅橡胶垫片可用于做发动机中垫片^[7]。

将聚对二甲苯覆膜在典型的试验室用亚铃形试片、胶板和胶块以及由氟橡胶、氢化丁腈橡胶、丁腈橡胶和硅橡胶制成的燃油系统用的橡胶件上进行了基础研究。所得出的结论是:弹性体密封件上的聚对二甲苯涂层改善了体积溶胀性能。尤其是对硅橡胶而言,不但改善了体积溶胀性能,还提高或保持了硅橡胶的关键的物理性能。聚对二甲苯涂层在汽车燃油系统中有较广泛的应用,特别适用于含醇燃油系统中,例如用作 O 形圈、静态密封件和燃油液面指示器系统、整个滤筒和浮标等^[3]。

3.3 轮胎内衬或内胎

丁基橡胶由于有良好的气密性,应用于制作内胎或轮胎内衬。用橡胶做内胎或内衬将增加轮胎的重量、增加轮胎的滚动阻力。聚对二甲苯薄膜由于有良好的流体阻隔作用,可用作充气制品的阻隔层。厚度为 $0.5\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ 的聚对二甲苯薄膜可涂敷于充气制品的内表面上、两层的界面层上、内胎的内表面上、外表面上或同时涂敷于内胎的内表面上和外表面上,以提供气密性。采用了聚对二甲苯薄膜,制备内胎就可以少用或不用滚动阻力大的丁基橡胶,改用其它低滞后的橡胶材料达到阻止充气气体的迁移的目的^[8]。

3.4 医疗橡胶制品

丁基橡胶瓶塞的气密性、化学稳定性、耐热性、内在洁净度和生物性能都很好,但在药物的贮存过程中,丁基胶塞直接与药物接触,会使胶塞中的部分成分迁移到药物中,并可与药品发生相互作用。所以,通过选用一种惰性柔软涂层,将其覆盖在胶塞表面,以隔离药品与橡胶瓶塞的直接接触,可以明显改善胶塞与药物的相容性。

根据覆膜工艺的特点,常用的丁基胶塞覆膜工艺有以下几种:(1)采用聚四氟乙烯、乙烯-聚四氟乙烯共聚物、聚乙烯或聚丙烯等薄膜材料的贴膜工艺;(2)采用聚二甲硅氧烷的浸涂、喷涂和刷涂工艺;(3)采用聚对二甲苯的真空覆膜工艺。由于不含填料、稳定剂、溶剂、催化剂和增塑剂,所以聚对二甲苯覆膜不存在浸析、释气和抽提等问题^[9]。丁基胶塞用聚对二甲苯覆膜的优点是:覆膜过程是在真空状态下进行的,因而能够渗透并覆盖在需处理的物体上,成膜均匀一致、透明;因为是干态过程,无催化剂或有机溶剂存在,无流挂、流失等液体涂层常见的涂层缺陷,是真正的无针孔涂层膜,可以防潮、防酸、防碱、防菌、抗风化、耐高温、抗严寒。聚对二甲苯是一种化学惰性好又具有良好生物相容性的高纯涂层材料,已经经 10.14028/j.cnki.1003-3726.2014.12.010

过美国 FDA 认可,已广泛使用于各种医疗器材和包装材料上。

采用聚对二甲苯的真空覆膜工艺,克服了贴膜工艺中易出现膜材粘附力不强、膜易脱落、膜材弹性差、覆膜胶塞硬度较大、自密封差、针刺性能差等问题,也克服了涂膜工艺中常见的流挂、膜厚不均、针孔等问题。因此,丁基胶塞采用聚对二甲苯的真空覆膜工艺,可以在成本和性能上得到较好的平衡。

除了医用丁基胶塞,医用包装如接触药剂的预灌封注射器、药剂瓶、胶管和袋,也面临必须确保活性强的药物和更精细的粉末制剂具有长储存寿命的挑战。在某些情况下,包装材料会释放出有害成分,这些成分将导致药物被污染。聚对二甲苯薄膜的干膜润滑性比某些聚四氟乙烯还好,可用作医用包装材料的防护性隔离层和润滑层,为这些挑战提供了一个新的解决方案^[9,10]。采用聚对二甲苯覆膜工艺后,胶塞所用的橡胶材质可以是丁基橡胶、卤化丁基橡胶、天然橡胶、聚异戊二烯橡胶和聚烯烃热塑性弹性体中的一种^[11]。

由弹性体、弹性体凝胶或聚氨酯制成的矫形垫,涂覆一层聚对二甲苯薄涂层后,可以减少矫形垫的摩擦系数,改善对使用者皮肤的滑动性^[12]。聚对二甲苯薄膜还可以用于柔性有机硅等材料制备的人工呼吸道装置的表面,以替代凝胶润滑剂,提供低摩擦系数^[13]。

聚对二甲苯具有良好的生物相容性,已通过美国 FDA 论证认可,满足美国药典生物医用材料 VI 类标准,被列为是一种可以在体内长期植入使用的生物医用材料。在现有材料中聚对二甲苯对细胞的生长具有最小干扰,在腐蚀性生物学环境下不会被水降解,经它涂敷的器件可改善表面润滑性,提高可靠性。硅橡胶材料由于其优异的生物相容性、化学稳定性及良好的物理机械性能,被国际上公认为颌面缺损软组织修复的首选材料。目前国内外膺复硅橡胶的种类繁多,多数性能已接近或达到了理想值水平,但由于硅橡胶表面疏松多孔,极易被细菌粘附,从而导致患者白色念珠菌性口炎和其它细菌感染的发生。同时,膺复硅橡胶材料也具有表面润湿性差的缺点,与患者敏感脆弱的伤后粘膜接触时会产生摩擦,造成患者不适。这些不足,都是膺复硅橡胶研究中亟待解决的问题。用聚对二甲苯薄膜对硅橡胶进行表面改性,可解决膺复硅橡胶易粘附细菌、色彩稳定性差、表面润湿性差、吸水率大等问题,可满足改性要求,改性后可显著提高膺复硅橡胶的整体性能,可提高膺复体的远期修复效果^[14]。

3.5 微机电系统

随着微机电系统(MEMS)技术的进一步发展,聚对二甲苯以其特有的优点越来越受 MEMS 领域的青睐,应用到从微结构到集成微流体系统中。硅橡胶具有低弹性模量和高伸长率,与集成电路工艺的相容性好,即使在粗糙的表面也能达到良好的密封。但硅橡胶是可渗透的,并且吸收大量用于驱动的液体。因此,将硅橡胶和聚对二甲苯组成复合膜,用于微机械流体膜阀和泵中,可保留硅橡胶和聚对二甲苯各自的优点。聚对二甲苯薄膜可有效阻隔 3M 含氟液体的蒸汽,而硅橡胶层则进一步提高复合膜的牢固性^[15]。

Yang 等制成的热驱动的微阀中,采用了由聚对二甲苯覆膜的硅橡胶薄膜,由于聚对二甲苯的机械强度好,使得薄膜在较高的流体压力下,微阀没有任何的损坏,同时有效地防止了蒸汽的泄漏,同时保证了薄膜具有较大的冲程^[16]。生物微机电系统(BioMEMS)的发展要求使用生物相容性的材料,这更促进了聚对二甲苯薄膜在可植入微系统等 BioMEMS 上的应用,这些含有硅橡胶和聚对二甲苯薄膜的微系统可用于传输治疗药物^[17]。

4 结语和展望

聚对二甲苯薄膜由于其优异的性能,已发展成为用于橡胶表面改性的一种新型聚合物材料。聚对二甲苯通过化学气相沉积的方法在室温下制备,所得到的薄膜具有无应力、无针孔和良好的耐化学品性能和生物相容性等优异的特性。本文主要介绍了聚对二甲苯薄膜的制备方法、特性及其在硅橡胶按键、橡胶密封件、轮胎内衬和内胎、医疗用橡胶制品、微机电系统等方面应用,相信将来聚对二甲苯薄膜将在橡胶制品上得到更多的应用,用于改善橡胶制品的耐化学品性能和耐油性能、阻隔性能、表面摩擦和润滑性能、电绝缘和耐电压破坏性能、生物相容性能等。

所要继续进行的研发工作,包括如何进一步提高聚对二甲苯薄膜对各种橡胶基材和热塑性弹性体基材的附着力,进一步提高聚对二甲苯薄膜的力学强度,提高聚对二甲苯薄膜的耐疲劳性能,以便适应某些动态环境下的应用;实现活性中间体对二亚甲基苯在橡胶表面的接枝共聚;继续开发各种取代的对二甲苯二聚体,如全氟代二聚体,以便用于要求更苛刻的场合。

谨以此文,纪念中国硅橡胶和气相法白炭黑产业的开拓者江英彦教授!

参考文献:

[1] Fortin J B, Lu T-M. Chemical vapor deposition polymerization; the growth and properties of parylene thin films, Boston: Kluwer Academic Publishers, 2004: 4~10.

[2] Kramer P, Sharma A K, Hennecke E E, Yasuda H. J Polym Sci: Polym Chem Ed, 1984, 22(2):475~491.

[3] Pyle J. Rubber World, 1992,207(1):22~24.

[4] Noordegraaf J. Med Device Technol, 1997, 8(1):14~20.

[5] 胥丽娜. 化学推进剂与高分子材料, 2008, 6(5):22~24.

[6] Pyle J. USP. 5075174. 1991-12-24.

[7] Walker F J. USP. 6129360. 2000-10-10.

[8] Bergman B R, USP. 20140014249. 2014-01-16.

[9] Gudino J. Pharmaceutical & Medical Packaging News, 2013, 21(2).

[10] Resnick P R, Fisk T E, Weikart C. WO 2014/052792 A1, 2014-04-03.

[11] 张恩波. CN 201110099177. 8. 2011-04-20.

[12] K-P·安哈尔特. CN 200980151143. X. 2009-12-16.

[13] 罗纳德·克雷格·怀特. CN 200810177889. 5. 2008-10-13.

[14] 周琳. Parylene 涂敷技术用于膈复硅橡胶表面改性的研究. 西安,中国人民解放军第四军医大学口腔医院修复科博士学位论文,2010.

[15] Tai Y C, Yang X, Grosjean C, Wang X Q. USP. 20020062645. 2002-05-30.

[16] Yang X, Grosjean C, Tai Y C. A Low Power MEMS Silicone/Parylene Valve. Proceedings of the IEEE Solid-State Sensor and Actuator Workshop. Hilton Head Island, South Carolina, USA, 1998: 316~319.

[17] Rodstrom T R,Smith L, Tian Y,Marsh D A, Weiner, A L Bakshi S. USP. 20080181930. 2008-07-31.

Preparation of Parylene Films and the Application of Parylene Films on Rubber Products

HAN Hui-sheng¹, ZHANG Fei²
(1. Memtech International Ltd., 569738, Singapore; 2. Nantong Silicone Rubber and Plastic Materials Co. Ltd., Natong 226351, China)

Abstract:Parylene films, which are made by vacuum vapor deposition and polymerization and have some excellent properties, was first developed industrially by Union Carbide Corporation in mid-1960s. Parylene films have become a new type of material for rubber surface modification, e. g., for the improvement of mechanical properties, chemical and oil resistance, barrier properties, surface friction and lubrication properties, electrical insulation and voltage resistance, and biocompatibility of rubber products. Based on the authors’ working experience, the preparation method, the properties and the applications of the parylene films in rubber products such as silicone rubber keypads, rubber seal rings, inner liners and inner tubes, medical rubber products and micro electro mechanical systems were reviewed in this paper. The research and application prospects of parylene films were also briefly discussed.

Key words:Parylene; Silicone rubber; Keypads; Rubber seal rings; Rubber stoppers