

以氟素塗層劑的防污技術降低指紋附著及其耐久性評估

眾所周知，以聚四氟乙烯(PTFE)為代表的氟樹脂具有耐污染、不沾黏、耐酸、耐熱、低摩擦等特性，在工業上極為有用早已廣為人知。但此樹脂結晶性高，無法形成透明薄膜，且成膜需要高熱，無法用於需要透明性的防污用途。

近年來，利用氟樹脂的特性，已有多種可在室溫下形成透明薄膜的塗層劑開發出來並投入實用。接下來我們要介紹一種可用於各種材料的防污並減少指紋沾粘的氟素塗層劑。

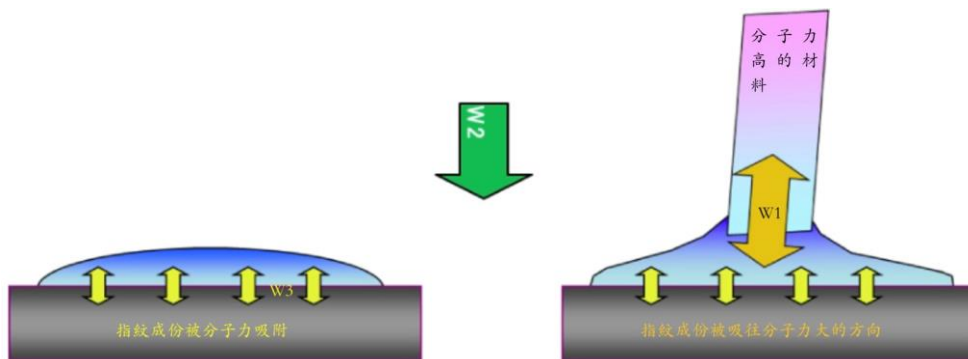
1. 氟素塗層劑的防污機制

氟化物是固體物質中表面張力最低的一組物質，其表面張力低至約 6-30 mN/m。液態的濕漬，如指紋、皮脂漬、水漬等，是由於污漬成分與污漬所附著的底材表面分子之間的分子作用力吸引而附著在一起。

透過在底材上塗佈氟素塗層劑，表面覆蓋的氟素脂可以顯著降低底材的表面張力，從而減少污垢的附著力。

這種效果在使用纖維布擦拭掉污垢的容易度可以明顯看出。概略地解釋，擦拭的難易度取決於污垢對底材表面的附著力(W3，圖-1 中的黃色箭頭)、纖維和污垢(液體)之間的吸引力(W1，圖-1 中的深黃色)以及重力(W2，綠色)這三種力的平衡。

[圖-1 防污機制]



如果 $W1$ 明顯大於 $W3+W2$ 的和力，污垢成分將被吸引到纖維側，使污垢更容易從底材表面去除。換句話說，如果附著表面的表面張力較低，則 $W3$ 較小，可以獲得防污效果。

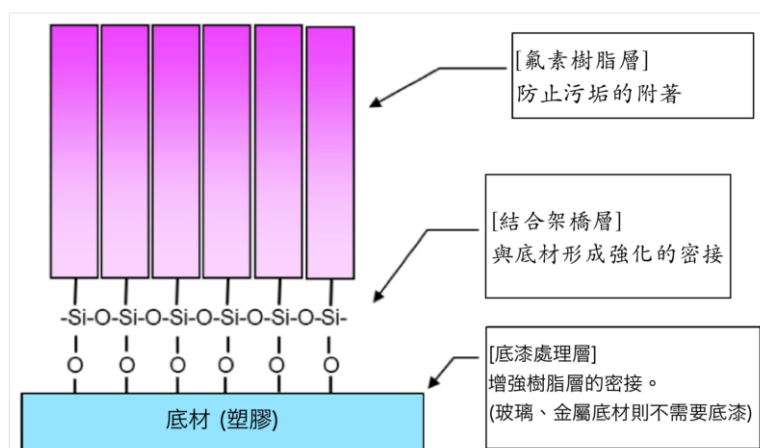
2. 防污氟素塗層劑的種類及其特徵

用於減少指紋附著和防污的氟素塗層劑大致有兩種類型。以下簡要介紹它們的特點。

2-1 矽烷偶聯型(silane coupling)防污塗層劑

含有機氟化物基團的矽烷偶聯型塗層劑。塗佈後以矽烷偶聯反應與玻璃、金屬等無機材料結合，在表面形成單分子氟化物層。

圖-2 矽烷偶聯型防污塗層劑的構造



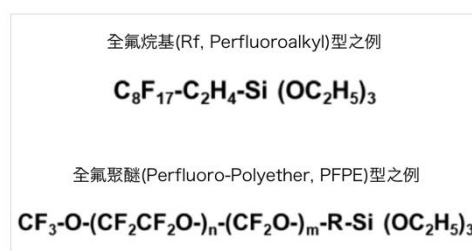
由於塗料成分透過矽烷偶聯反應與無機材料結合，因此具有優異的附著力和耐磨性。此外，由於單分子層的厚度約為 10-20nm，因此肉眼無法辨識，不會損害塗佈底材的外觀或光學性能，且不會造成刮痕。此外，即使塗層成分因磨損或老化而剝離，這種剝離也是在分子層面上發生的，無法用肉眼辨識。因此，不會像一般塗層那樣因剝離而導致外觀變得難看，也不會損害被塗佈物的外觀價值。從這些角度來看，可以說它是最適合用來防指紋的塗層劑。

然而如果像一般塑料，表面沒有羥基(-OH)或羧基(-COOH)，則不會發生這種偶聯反應，以致於塗層成份無法密著。在這種情況下，需要使用聚矽氮烷(Polysilazane)或四烷氧基矽烷(Tetramethoxysilane)作為預處理劑，預先在底材表面形成無機玻璃狀(二氧化矽)膜，然後再用此塗層劑處理表面。

當此類塗層劑首次出現在市場上時，就已使用具有全氟辛基或全氟己基等全氟烷基(Rf 基)的矽烷偶聯型氟樹脂。近年來，具有全氟聚醚(PFPE)基的矽烷偶聯型氟樹脂也已出現。在性能方面，相較於 Rf 基產品的水接觸角 117°；PFPE 基產品的水接觸角為 110°，似乎會被認為其性能較低。實際上，在防污性能和滑溜性的表現，PFPE 基的產品是勝出的；帶 PFPE 基的矽烷偶聯型塗層劑已漸成為主流。

PFPE 基型塗層劑可以使用噴塗、浸漬等一般的塗層方法(濕式製程)進行塗佈；分子量在 4000 左右的也可以用真空蒸鍍法(乾式製程)進行表面處理。由於以真空蒸鍍法處理的塗層比濕式製程者更耐久，因此常用於眼鏡鏡片、觸控螢幕的指紋防污處理。但這種方法的製程成本較高，因此逐漸轉向更具成本效益的濕式塗佈，特別是透過噴塗機塗佈的方式被廣泛地使用。

圖-3 氟素矽烷偶聯型塗層劑例



2-2 金屬用防污塗層劑

與前述矽烷偶聯型一樣，這是帶有 PFPE 基的反應型防污塗層劑，與金屬表面反應並粘附在其上。上節介紹的矽烷偶聯型也具有與金屬發生反應並粘附在其上的結構，但其粘著力更高，並且塗佈後形成耐磨、防污的表面。

和上節提到的矽烷偶聯型防污塗層劑一樣，此塗層膜厚為 10-20 奈米，肉眼看不到塗膜，因此不會改變材料外觀且可以表現防污性能。照片-1 為浴室使用的蛇口在其右半邊塗佈塗層劑，使用一個月後用布擦去污垢後的情況。通常僅透過擦拭無法去除的水垢和清潔劑浮渣在塗有該塗層的表面上可以輕鬆地去除。

照片-1 浴室用蛇口的污垢去除



這種塗層劑可應用於樹脂成型金屬模具的離型(releasing, 脫模)作用。它不僅降低了模具表面的表面張力，再加上 0.09 以下的動摩擦係數，可以表現出持續良好的脫模性能。此外，由於膜厚為 10-20 nm，可以在模具表面上忠實地再現從奈米到微米級的精細結構，例如奈米壓印(nanoimprint)。甚且，由於離型塗層的成分不會黏附在工件上，因此脫模後無需清洗工件，大大提高了生產率。

2-3 UV 硬化型防污塗層劑

此體系有兩種：一種是可以添加到自由基聚合型 UV 固化樹脂中的添加劑型，另一種是已經混合在 UV 固化樹脂或硬化劑裡，可以直接使用的劑型。兩者都是藉 UV 照射

固化；其特點是固化速度快，因此適合採用捲對捲方式對塑膠薄膜進行高速加工。

固化反應是藉著自由基聚合引起的交聯反應，而聚合會受到氧氣的抑制，因此需要隔絕氧氣，在氮氣下進行曝光，或在正常條件下使膜厚一些。此外，塗抹後的外觀通常顯得有光澤。

雖然該塗層劑的靜態接觸角與其他型塗層劑相似，但其表面結構並未完全被氟化物覆蓋，因此防指紋效果不如前述反應型。表-1 是我們的 UV 固化樹防污添加劑與前面提到的矽烷偶聯型防污塗層劑的比較。

表-1 各類型防污塗層劑構造及特性比較

	特性項目	氟素矽烷偶聯型 (Fluoro Surf FG-5083)	UV硬化樹脂添加型 (Fluoro Surf FS-7020)
塗層特性	撥水性	112°	106°
	撥油性	66-68°	66-68°
	硬度	6H以上(玻璃面)	4H
	耐刮性	OK	容易產生刮痕
	硬化速度	常溫x2hr 或 100°Cx60min	3-5秒(1kW 高壓水銀燈, 距離10cm)
	膜厚	0.01μm	2-10 μm
	外觀	不影響底材表面外觀	清漆(光面)
硬化前特性	操作時注意事項	無	皮膚刺激性(弱) 有害(含有機溶劑)
	引火性	無	易燃危險品(含有機溶劑)

3. 防污氟素塗層劑的耐磨性評估

從防污性能和減少指紋附著的實用角度來評估附著力和耐久性，通常是以摩擦測試儀施加磨耗劣化後測量接觸角。本節將介紹這些防污塗層的評估方法。

另外，劃格試驗和膠帶試驗是藉著觀察膠帶黏合力與塗膜黏合力的差異，以評估塗膜粘著力的常用試驗，其結果受塗膜的表面張力影響，因此不適用於撥水撥油處理劑和防污塗層劑的附著力測試，故本章略去。

3-1 防污性評估

傳統上，水或油的靜態接觸角已被用作防污和防指紋性能的一般指標；最近發現有些觸控面板廠商僅透過水的靜態接觸角來評估抗指紋性能。然而，僅靠水的接觸角無法得到和皮脂污漬或指紋粘著力(指紋粘著力的減少、指紋的易擦性)的有效評估。這是因為，與主要成分為皮脂的指紋成分相比，水的表面張力過高。

舉個例，當底材表面塗佈矽基化合物(表面張力為 24mN/m)時，可以很好地排斥水(72.8mN/m)，獲得超過 100°的靜態接觸角。然而，它卻不能排斥油性成分如表面張力相近的石蠟基物質(22 mN/m)。

可以看出來矽對於防止指紋黏附完全沒有作用，也可以看出水的靜態接觸角不適合評估抗指紋黏附的性能。

表-2 各種物質的表面張力

材料	表面張力(mN/m)
正十六烷(n-hexadecane)	27.6
正十一烷(n-undecane)	24.7
正癸烷(n-decane)	23.9
正庚烷(n-heptane)	20.3
水	72.8
全氟聚醚(PFPE)	12~15
矽基化合物	24~30

對於接觸角測量，較合適的是使用與指紋成分類似的物質，例如正十六烷、油酸(olein)和三油酸甘油酯(triolein)。專利號 3745317 中有描述了人造指紋液的其他例子，另外，JIS-K2246 也提到了人工指紋液，但這些是用來評估防腐蝕功能的，不適合評估防污性能，因為它不含任何油脂成分。

另外，在防污塗層因磨損等而功能減損情況下，使用油性成分進行測定，有時也能獲得高的靜態接觸角，與防污性沒有相關性，這種情形也常看到。

日常生活中指紋對實際使用物體的黏附機制總是伴隨著動作，需要從污垢的黏附表面能的角度來評估。為此，使用滑落方法測定動態接觸角要比測定靜態接觸角更合適。當然，在測量動態接觸角時，必須使用油脂成分而不是水。

在實際測量動態接觸角時，經常會看到測量值有幾度的偏差。這是由於被測物體表面(液體接觸面的潤濕或高分子的翻轉現象)和周圍環境(溫度、濕度、氣流、振動)的變化而產生的。因此，最好在同一樣品表面進行約 5 至 8 次測量，求取其平均值和偏差。

3-1-1 滑落法量測動態接觸角

使用滑落法測定動態接觸角是以 1° 傾斜的測量台，測量液滴開始滑動時的滑動角、液滴滑動時的前進接觸角以及液滴後側的後退接觸角，使用專的高速影像處理來測定的。圖-4 以上述三個接觸角和液滴的量進行計算，可以算出液滴黏附在材料表面上的黏附能。滑動角和後退接觸角的數值與指紋粘附力很有相關性。滑動角越小粘附能越低，後退接觸角越大表面張力越低，因此，這些數字表現佳則可以說防污性，特別是指紋去除性高。

圖-4 接觸角測定儀和分析軟體畫面

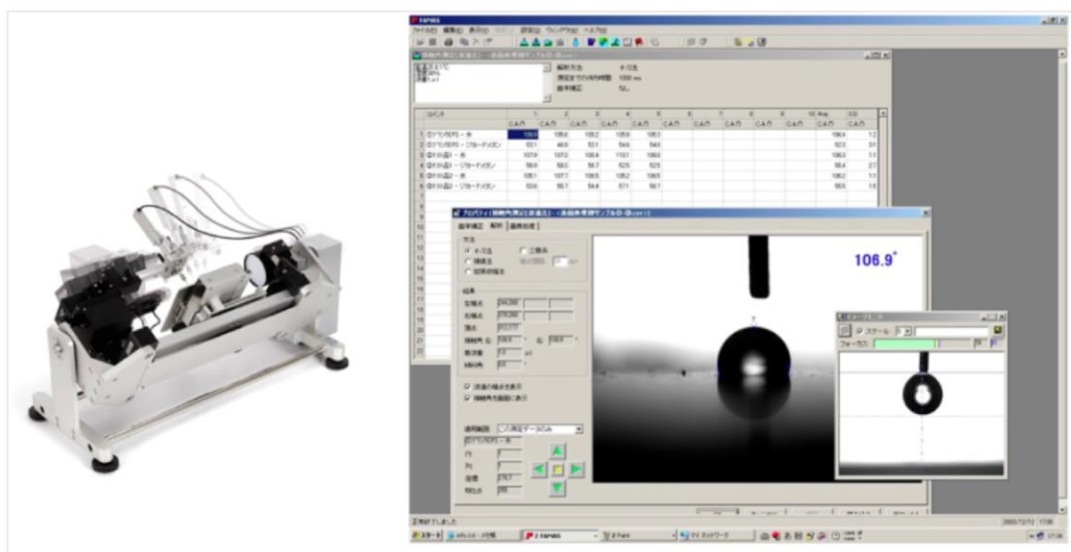
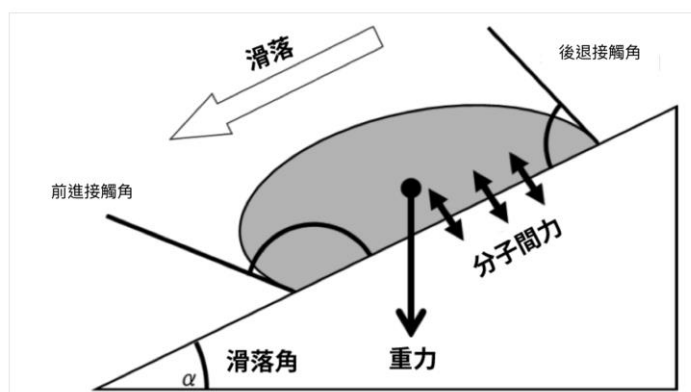


圖-5 滑落法的動態接觸角



3-2 耐磨性評估

一般耐磨性評估是採用摩擦測試機進行耐磨性測試，以摩擦前和摩擦後的接觸角比較來評定耐磨性能。

典型的摩擦測試機如圖-6 所示，透過從上方施加重量，水平滑動來施加機械摩擦。由於上一節討論了動態接觸角測量，因此本節將討論摩擦。



3-2-1 面板廠商評估方法之例

有些面板製造廠採用下表摩擦條件進行摩擦，然後依水的靜態接觸角測定耐磨性。這種評估方法下，使用鋼絲絨作為磨擦材料有可能會導致防污層連同底材一起被刮掉，使得測定的點會有所不同。另外，在摩擦測試機上設置鋼絲絨的方法非常困難，不容易維持摩擦面的平滑性，導致荷重集中在局部，無法獲得準確的摩擦結果。

這個平滑性取決於設置的人的技巧，因此要讓數據一致是非常困難的。前面也已論述過，僅根據水的靜態接觸角難以準確地判定防污性的劣化狀態。由於這些原因，這似乎不是一種理想的測試方法。

表-3 摩擦測試條件

	評估例值	本公司建議值
摩擦材料	鋼絲絨#0000	衛生紙
荷重	100 g/cm ²	200 g/cm ²
滑動速度	45 mm/sec	45 mm/sec
摩擦頻率	60 rpm	60 rpm

3-2-2 本公司建議

本公司係根據自訂的標準進行耐久性摩擦測試。(表 3) 由於大多數消費者實際上係使用衛生紙或衣服來擦拭污垢，因此我們使用衛生紙作為摩擦材料。在這條件下，被擦拭附著在衛生紙上的防污塗層劑成分有可能部分重新黏附到被摩擦表面；為了減少這個效應的影響，並防止衛生紙破損，必須每摩擦 1000 次就更換衛生紙。另外，若是進行相對比較評估，可以將荷重設定為 1kg/cm² 以縮短試驗所需的時間。

另外，接觸角是使用正十六烷來測定滑落動態接觸角，並且也用到下一節描述的簡易測試，以這兩種測試的結果來評估防污塗層。

3-2-3 簡易測試 (油性油墨測試)

動態接觸角儀需要高速影像處理，為相當昂貴的設備。接下來介紹一種無需使用該設備即可評估耐污性的平價且簡單的方法。測試步驟如下所記。

- ① 用油性筆在防污塗層上書寫。
- ② 室溫乾燥 30 分鐘。(風乾時間會影響結果，所以須需保持恆定。)
- ③ 施加恆定荷重 (1kg) (儘量使用摩擦測試機) 以衛生紙擦拭去墨水。
- ④ 擦拭預定次數後，觀察剩餘墨水量；或計算將其完全拭去所需次數。

需要注意的是，用人體指紋來評估耐污性是相當不穩定的，因為即使是同一個人，分泌物狀態(或許包括其成分)也會瞬間產生變化，無法獲得準確的評

估；在這裡使用穩定容易獲得的油性筆作為指紋成分的替代品。此外，不用說最好使用相同品牌的油性筆和衛生紙。

3-3 測試實例及其基準

在這裡我們要介紹以最常見的正十六烷來評估滑落動態接觸角的測試實例。

我們以本公司產品 **Fluorosurf FG-5083** 結合了耐磨性測試並量正十六烷的靜態接觸角、後退接觸角和滑落角。在圖-7 中，縱軸是各個角度，橫軸是摩擦次數。測試條件和數據請參閱下一節。從此評估結果可以看出，產品具有良好的耐磨性。

另外，圖-8 顯示了全氟聚醚(PFPE)型氟素防污塗層劑(Fluorosurf FG-5083 系列)與全氟烷基(Rf)型氟素防污塗層劑的簡單測試及和動態接觸角。從此評估結果可看出，靜態接觸角並非防污性的指標，還有動態接觸角和防污性之間的關聯性。

圖-7 Fluorosurf FG-5083 正十六烷動態接觸角測試結果

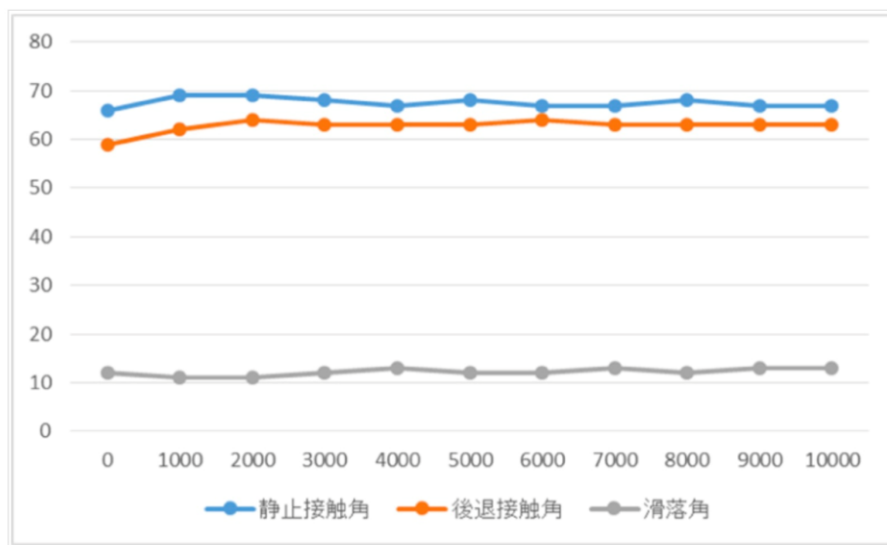
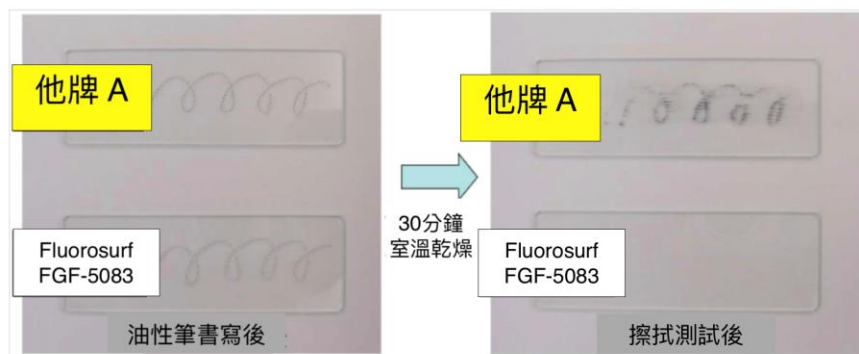


圖-8 防污性能和接觸角



		靜止接觸角	後退接觸角	滑落角
水	他牌A C8矽烷偶聯劑	117	101	42
	FG-5083 PFPE 矽烷偶聯劑	112	106	6
正十六烷	他牌A C8矽烷偶聯劑	70	66	25
	FG-5083 PFPE 矽烷偶聯劑	68	66	11

3-3-1 滑落接觸角法與摩擦試驗結合的評估方法實例

3-3-1-1. 材料樣品製備條件

- (1) 所用材料為觸控螢幕用強化玻璃或顯微鏡用載玻片。
對於強化玻璃，可能會因製造廠類型而結果差異，因此請盡量統一。
- (2) 塗佈前處理用丙酮、庚烷清洗。
- (3) 各防污塗層劑採用浸塗或噴塗的方法。
- (4) 結果會因塗佈方法和條件(塗佈量或浸漬時拉升速度)而異，因此要統一。
- (5) 在溫度 100°C、濕度 60%的條件下熱固 60 分鐘。

3-3-1-2. 測試條件

- (1) 使用動態接觸角計測量上述鏡片樣品的滑動接觸角。
- (2) 使用正十六烷進行測試，液滴體積應為 5 μ l。
- (3) 在鏡片樣品上測量 5 點並求平均值。
- (4) 測量摩擦前的滑動接觸角並作為初始值。
- (5) 在下列摩擦條件下，測量規定次數的摩擦後的滑動接觸角並進行比較。

3-3-1-3. 摩擦條件

- (1) 摩擦材料為衛生紙 (折四折)。
- (2) 負重為 200g/cm²
- (3) 摩擦速度為 45mm/sec 週期 1/sec
- (4) 每使用 1000 次就更換新的衛生紙。

3-3-2 簡易防污測試結合滑落法接觸角之測試方法

樣品製備方法和前述滑落接觸角法一樣。簡易防污測試的條件如下所述。

- (1) 以油性筆在測試表面上書寫，觀察書寫狀態。(最好有照片記錄)
- (2) 風乾 30 分鐘。(風乾時間會影響測試結果，所以時間需一致。)
- (3) 以前述摩擦測試相同的條件，使用摩擦測試機來回摩擦四次。
- (4) 觀察剩餘墨水量。(最好有照片記錄)

3-3-3 評估標準

評估標準根據產品的應用和使用者的品質標準而有所不同，底下會談到一些代表性的標準。

3-3-3-1. 關於接觸角的評估標準

對接觸角和防污性的評估標準說明如下。

如果使用正十六烷測得的靜態接觸角小於 50°，則很難說其具有撥油性。滑落角越小越好，如果需要 30°或更大的傾斜度，則防污性通常不好；然而如前所述，依測試液的種類和液滴的大小不同，結果也會不同，因此必須小心。後退接觸角與靜態接觸角相比差異較小的表現會較佳；如果該差異為 10°或更大，則防污性能通常不好。

3-3-3-2. 關於簡易測試的評估標準

基本上是根据油性墨水的殘留量來評估，但如果在試片上畫時能直接畫上去，或者用摩擦測試機擦拭 4 次後表面仍有墨水殘留，則可視為不合格。