

# 氟复合材料应用技术

任 杰 黄岳元 编著

科学技术文献出版社



0F34/29

# 氟复合材料应用技术

任 杰 黄岳元 编著



科学技术文献出版社

(京)新登字 130 号

## 内 容 简 介

氟复合材料是近期发展且正在研究发展中的新型高科技材料,属边缘学科,涉及机械、化工、高分子材料、摩擦学等多学科领域。本书重在实用,除综述氟复合材料基础知识外,重点介绍各种氟复合材料的配方选择和特性、结构设计与成型加工、应用工艺与应用实例。书中列举了国防、机械、化工、石油、轻工、纺织、交通运输、特殊介质工业密封、机床设备制造与维修、日常生活等大量研究应用实例。取材新颖、内容丰富。

本书可供工业各部门从事有关专业研究和工程技术人员、生产人员、高等院校有关专业师生参考和作教材。

## 图书在版编目(CIP)数据

氟复合材料应用技术/任杰,黄岳元编著. —北京:科学技术文献出版社,1997.1

ISBN 7-5023-2700-2

I. 氟… II. ①任…②黄… III. 氟化合物-复合材料-应用  
IV. TB332

中国版本图书馆 CIP 数据核字(96)第 01904 号

科学技术文献出版社出版

(北京复兴路 15 号 邮政编码 100038)

北京建华印刷厂印制

新华书店北京发行所发行

1997 年 1 月第 1 版 1997 年 1 月第 1 次印刷

787×1092 毫米 16 开本 14.5 印张 371 千字

科技新书目:390—191 印数:1—2500 册

定价:25.00 元

## 前 言

氟复合材料是近期发展且正在发展中的具有特异性能、作用巨大的新型高科技材料。

氟复合材料赖以发展的基础是高分子氟聚合物,氟聚合物在世界上只有 50 年左右的发展历史,而在我国仅有 30 余年发展历史。氟复合材料是在各类氟聚合物先后诞生之后近期才发展起来的新材料。氟聚合物与其他不同性质或不同相物质共混、共聚或组合而成为氟复合材料。世界上一些工业发达国家,如美国、日本、德国等一直重视氟复合材料的发展,60 年代初,国外开发了填充聚四氟乙烯,特别进入 70 年代氟复合材料发展极为迅速,随着各种氟聚合物的先后诞生,各种类型的氟复合材料也应运而生,其应用范围不断扩大。我国氟聚合物的发展是从 60 年代起步的,氟复合材料直到 60 年代末 70 年代初,才得以发展,首先是国防工业和尖端科学技术,而后逐步推广到国民经济的其他领域。特别是 80 年代新技术革命以来,发展很快,其应用领域已遍及机械、化工、石油、轻工、纺织、汽车、交通运输、机床设备制造与维修、日常生活等工业部门。经过复合和加工,可得到许多异乎寻常的独特性能,用来制作化工和各类工业密封方面的密封圈、密封垫、填料密封、阀座、管道、热交换器、化工反应釜衬里,还用作食品、造纸、模具、厨房用具的防粘材料等。近年来,利用氟树脂这种优异的高分子材料与各类材料复合,用来制作减摩、耐磨、耐腐蚀类零件、干摩擦零件、滑动面导轨、各种类型的自润滑耐磨轴承、轴套、无油润滑活塞环、减摩耐磨耐侯表面涂镀层等。能满足各种特殊苛刻的工况使用要求,可以完全干摩擦,在条件允许时用油润滑还可进一步延长使用寿命,其应用实例不胜枚举,应用前景相当广阔,受到国内外有关部门和专家的高度重视。

氟复合材料应用技术属交叉边缘学科,包括化工、机械、高分子材料、摩擦学等范围广泛的综合性学科知识。这个发展着的交叉学科领域的文献较杂而又广泛,氟复合材料应用面广而面窄,氟聚合物价格较贵,发展历史较短,人们迄今对这类新材料还不十分熟悉。编者参加了部分氟复合材料的研究和应用工作,广泛收集了国内外有关氟复合材料研究应用信息。为适应现代化建设的需要,推动这种新材料的发展和应用,尽力让理论和实践紧密结合,因而编写《氟复合材料应用技术》一书。由于作者水平所限,难免出现错误和不妥,敬请广大读者批评指正。

本书第一、三、四、五、六、七章由王世清教授审阅,第二、八、九、十章由马宝岐教授审阅,特此表示感谢。

作者

1996 年 3 月

# 目 录

|                  |        |
|------------------|--------|
| 第一章 绪论           | ( 1 )  |
| 一、概况             | ( 1 )  |
| 二、氟复合材料的现状与展望    | ( 2 )  |
| 三、氟复合材料应用技术的研究范畴 | ( 3 )  |
| 第二章 氟树脂          | ( 5 )  |
| 第一节 概述           | ( 5 )  |
| 一、氟树脂的发现和发现      | ( 5 )  |
| 二、氟树脂的一般特性和种类    | ( 5 )  |
| 第二节 聚四氟乙烯        | ( 6 )  |
| 一、聚四氟乙烯的特性       | ( 6 )  |
| 二、聚四氟乙烯的制备       | ( 9 )  |
| 三、聚四氟乙烯的加工       | ( 11 ) |
| 四、聚四氟乙烯的主要应用     | ( 13 ) |
| 第三节 聚三氟氯乙烯       | ( 13 ) |
| 一、聚三氟氯乙烯的特性      | ( 14 ) |
| 二、聚三氟氯乙烯的制备      | ( 15 ) |
| 三、聚三氟氯乙烯的加工      | ( 16 ) |
| 四、聚三氟氯乙烯的主要应用    | ( 17 ) |
| 第四节 其他氟树脂        | ( 17 ) |
| 一、全氟(乙烯-丙烯)共聚物   | ( 17 ) |
| 二、聚偏二氟乙烯         | ( 19 ) |
| 三、乙烯-三氟氯乙烯共聚物    | ( 21 ) |
| 四、乙烯-四氟乙烯共聚物     | ( 22 ) |
| 五、可熔性聚四氟乙烯       | ( 23 ) |
| 六、聚氟乙烯           | ( 25 ) |
| 第三章 氟复合材料        | ( 27 ) |
| 第一节 氟复合材料的类型与性能  | ( 27 ) |
| 一、氟复合材料的类型       | ( 27 ) |
| 二、氟复合材料的发展       | ( 28 ) |
| 三、聚四氟乙烯复合材料的性能   | ( 28 ) |
| 四、氟复合材料性能测试      | ( 34 ) |
| 第二节 填料及性能        | ( 35 ) |
| 一、金属填料及性能        | ( 36 ) |

|                           |      |
|---------------------------|------|
| 二、无机物填料及性能 .....          | (37) |
| 三、有机物填料及性能 .....          | (41) |
| 四、氟复合材料配方技术 .....         | (44) |
| 第三节 氟复合材料表面活化 .....       | (47) |
| 一、表面活化方法 .....            | (47) |
| 二、活性钠化学处理法 .....          | (48) |
| 三、辐射接枝处理法 .....           | (50) |
| 四、表面活化层的摩擦磨损性能 .....      | (51) |
| 第四节 氟复合材料摩擦磨损机理 .....     | (53) |
| 一、无油润滑摩擦 .....            | (53) |
| 二、油磨料摩擦 .....             | (56) |
| 三、磨损的几种形式 .....           | (58) |
| 第五节 氟复合材料应用 .....         | (60) |
| 一、在国防建设上应用 .....          | (60) |
| 二、在机械工业上应用 .....          | (61) |
| 三、在化学工业上应用 .....          | (61) |
| 四、在纺织工业上应用 .....          | (62) |
| 五、在轻工业上应用 .....           | (62) |
| 六、在交通运输上应用 .....          | (63) |
| <b>第四章 成型制品复合材料</b> ..... | (65) |
| 第一节 成型制品的类型及成型工艺 .....    | (65) |
| 一、成型制品的范畴及设计程序 .....      | (65) |
| 二、成型制品的生产过程 .....         | (65) |
| 三、成型制品的类型及成型工艺 .....      | (66) |
| 第二节 烧结成型制品应用 .....        | (74) |
| 一、往复轴密封的应用 .....          | (74) |
| 二、旋转轴密封的应用 .....          | (80) |
| 三、耐磨轴套的应用 .....           | (85) |
| 四、细纱、拈线机回转钢领轴承座的应用 .....  | (86) |
| 五、桥梁盆式支座滑块的应用 .....       | (87) |
| 第三节 注射成型制品应用 .....        | (88) |
| 一、概述 .....                | (88) |
| 二、成型轴承的应用 .....           | (88) |
| 三、塑料导轨板的应用 .....          | (89) |
| 第四节 模压及其他成型制品应用 .....     | (90) |
| 一、模压成型制品应用 .....          | (90) |
| 二、套压成型制品应用 .....          | (92) |
| 三、组合成型制品应用 .....          | (93) |
| <b>第五章 软带复合材料</b> .....   | (95) |
| 第一节 概述 .....              | (95) |

|                              |        |
|------------------------------|--------|
| 一、软带复合材料的类型与发展 .....         | ( 95 ) |
| 二、软带复合材料的性能及其测试方法 .....      | ( 96 ) |
| 第二节 软带复合材料的加工及特性 .....       | (101)  |
| 一、软带复合材料的加工 .....            | (101)  |
| 二、软带复合材料的特性 .....            | (102)  |
| 第三节 软带复合材料应用技术 .....         | (106)  |
| 一、胶粘剂的选择及粘接强度测定 .....        | (106)  |
| 二、粘接应用技术 .....               | (108)  |
| 第四节 软带复合材料应用实例 .....         | (111)  |
| 一、软带在机床导轨上应用 .....           | (111)  |
| 二、软带轴承应用 .....               | (117)  |
| 三、软带在方滑块与十字滑块上应用 .....       | (120)  |
| 四、软带在十字头体与导板摩擦副上应用 .....     | (121)  |
| 第五节 软带复合材料应用技术经济效益分析 .....   | (121)  |
| 一、软带复合材料主要技术指标和特性 .....      | (121)  |
| 二、经济效益分析 .....               | (122)  |
| <b>第六章 金属基复合材料</b> .....     | (125)  |
| 第一节 概述 .....                 | (125)  |
| 一、金属基复合材料的发展 .....           | (125)  |
| 二、金属基复合材料的类型 .....           | (126)  |
| 三、金属基复合材料的性能及其测试方法 .....     | (127)  |
| 第二节 金属基复合材料的加工及特性 .....      | (128)  |
| 一、金属基复合材料的加工 .....           | (128)  |
| 二、金属基复合材料的特性 .....           | (132)  |
| 第三节 金属基复合材料应用技术 .....        | (141)  |
| 一、金属基复合材料的选择与制品设计 .....      | (141)  |
| 二、金属基复合材料的安装应用工艺 .....       | (141)  |
| 第四节 金属基复合材料应用实例 .....        | (144)  |
| 一、金属基复合材料在机床导轨上应用 .....      | (144)  |
| 二、DU 类轴承、轴套在工业泵和宇航上应用 .....  | (145)  |
| 三、镶嵌固体润滑剂轴承在交通上应用 .....      | (146)  |
| 四、金属基复合材料活塞环在压缩机上应用 .....    | (146)  |
| 五、混合粉末烧结法浸渍型整体轴套在汽车上应用 ..... | (147)  |
| 六、金属基复合材料在其他工业方面应用 .....     | (147)  |
| <b>第七章 含氟耐磨涂层</b> .....      | (148)  |
| 第一节 概述 .....                 | (148)  |
| 一、含氟耐磨涂层的发展 .....            | (148)  |
| 二、对含氟耐磨涂层的性能要求及其测试方法 .....   | (150)  |
| 第二节 含氟耐磨涂层性能及摩擦磨损特性 .....    | (151)  |
| 一、含氟耐磨涂层成分组成 .....           | (151)  |

|                              |       |
|------------------------------|-------|
| 二、含氟耐磨涂层性能及特点 .....          | (152) |
| 三、含氟耐磨涂层摩擦磨损特性 .....         | (153) |
| 第三节 含氟耐磨涂层应用技术 .....         | (157) |
| 一、含氟耐磨涂层涂敷面设计 .....          | (157) |
| 二、涂料用量及固化剂加量 .....           | (160) |
| 三、脱模剂 .....                  | (160) |
| 四、调整定位 .....                 | (161) |
| 五、涂敷施工工艺方法 .....             | (161) |
| 第四节 含氟耐磨涂层应用实例 .....         | (162) |
| 一、含氟耐磨涂层在龙门铣床工作台导轨上的应用 ..... | (163) |
| 二、含氟耐磨涂层在卧式镗床上的应用 .....      | (164) |
| 三、含氟耐磨涂层在车床尾座孔上的应用 .....     | (164) |
| 四、含氟耐磨涂层应用技术经济效益分析 .....     | (164) |
| <b>第八章 表面涂镀复合材料</b> .....    | (166) |
| 第一节 概述 .....                 | (166) |
| 一、涂镀及其应用 .....               | (166) |
| 二、涂镀复合材料的一般过程 .....          | (166) |
| 三、氟复合涂料和镀液 .....             | (166) |
| 第二节 涂镀前的表面处理 .....           | (168) |
| 一、除油 .....                   | (168) |
| 二、除锈 .....                   | (171) |
| 三、磷化 .....                   | (171) |
| 四、铝材表面氧化处理 .....             | (173) |
| 第三节 涂镀方法 .....               | (173) |
| 一、刷涂和喷涂 .....                | (174) |
| 二、粉末涂装 .....                 | (176) |
| 三、电镀 .....                   | (178) |
| 四、化学镀 .....                  | (179) |
| 第四节 涂镀主要设备 .....             | (182) |
| 一、喷涂设备 .....                 | (182) |
| 二、静电粉末涂装设备 .....             | (183) |
| 三、电镀和化学镀设备 .....             | (185) |
| 第五节 涂镀氟复合材料应用实例 .....        | (186) |
| 一、自润滑、防粘方面的应用 .....          | (186) |
| 二、防腐蚀方面的应用 .....             | (189) |
| 三、高耐候涂层 .....                | (192) |
| <b>第九章 氟树脂聚合物合金</b> .....    | (194) |
| 第一节 概述 .....                 | (194) |
| 一、概况 .....                   | (194) |
| 二、共混物的相容性 .....              | (194) |

|                               |       |
|-------------------------------|-------|
| 三、氟树脂聚合物合金的制备 .....           | (195) |
| 第二节 聚偏二氟乙烯系聚合物合金 .....        | (196) |
| 一、聚偏二氟乙烯系聚合物合金的主要品种 .....     | (196) |
| 二、聚偏二氟乙烯系聚合物合金应用实例 .....      | (196) |
| 第三节 聚四氟乙烯系聚合物合金 .....         | (198) |
| 一、聚四氟乙烯系聚合物合金的主要品种 .....      | (198) |
| 二、聚四氟乙烯系聚合物合金应用实例 .....       | (199) |
| 第四节 其他氟树脂聚合物合金 .....          | (205) |
| 一、其他氟树脂聚合物合金 .....            | (205) |
| 二、氟树脂聚合物合金的发展 .....           | (205) |
| <b>第十章 氟橡胶</b> .....          | (206) |
| 第一节 概述 .....                  | (206) |
| 一、氟橡胶的发展 .....                | (206) |
| 二、氟橡胶的结构、种类及特性 .....          | (210) |
| 第二节 氟橡胶的制备和加工 .....           | (210) |
| 一、氟橡胶制备 .....                 | (210) |
| 二、氟橡胶加工 .....                 | (214) |
| 第三节 聚四氟乙烯与橡胶共混改性 .....        | (216) |
| 一、概述 .....                    | (216) |
| 二、聚四氟乙烯与硅橡胶共混改性 .....         | (216) |
| 三、聚四氟乙烯与 Viton 型氟橡胶共混改性 ..... | (217) |
| 四、聚四氟乙烯与丁腈橡胶等共混改性 .....       | (217) |
| 第四节 氟橡胶应用 .....               | (218) |
| 一、在航空工业上的应用 .....             | (218) |
| 二、在石油化学工业上的应用 .....           | (218) |
| 三、在汽车工业上的应用 .....             | (219) |
| 四、在机械工业及其他工业上的应用 .....        | (219) |

# 第一章 绪 论

## 一、概况

近年来,氟树脂和氟弹性体的品种增加很多,发展较快,这些高分子氟聚合物的应用范围也随之增加。但纯粹氟聚合物的应用范围有一定局限性,随着科学技术的进步,工业部门需要性能更优异的新型材料,所以人们用高分子氟聚合物与其他材料进行复合,采用科学的配方技术,先进可靠的成型加工方法,研制各种类型的氟复合材料。

由氟树脂和氟弹性体的发展不难看出氟复合材料的发展与氟聚合物发展是密切相关的。氟树脂的研制始于1934年,由于军工和尖端工业的需要,德国Hoechst公司首先研制出聚三氟氯乙烯(PCTFE),1938年美国R·Plunkett在研究制冷剂过程中偶然发现了聚四氟乙烯(塑料王PTFE),可以认为这是有机氟材料工业的开端。直到1949年才开始工业化生产PTFE,但它不熔融,在400℃左右的高温下也不会变成“浆糊状”(流体状态),而当温度高于400℃时,树脂就开始分解,随着温度再升高,分解也加剧,而且放出一些有毒的气体。既不能用加入增塑剂的办法使它软化,也没有一种溶剂可使它在室温下溶解,因此,对它不能采用一般热塑性成型加工方法。只能采用类似冶金工业的粉末冶金冷压烧结法解决它的成型工艺问题。“塑料王”难于成型加工的特点,迫使人们作进一步的探索,除了发展PTFE的不同品级外,另一条途径就是加入其他单体以改善加工性。从50年代开始,人们又进入了研制既能熔融加工,又能保持“塑料王”优异性能的新型树脂。从此一系列共聚的氟树脂问世。全氟(乙烯-丙烯)共聚物(FEP)就是发展的第一个可熔融加工的氟树脂,接着又发展了聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚氟乙烯(PVF)、乙烯-三氟氯乙烯(E/CTFE)、乙烯-四氟乙烯共聚物(E/TFE)、可熔性聚四氟乙烯(PFA)等。国内外氟树脂最早实现工业化生产的公司、部门及起始年代见表1-1。在聚合物中用氟取代氢后,使聚合物获得了突出的化学惰性、氧化稳定性

表1-1 国内外氟树脂最早实现工业化生产公司、部门及起始年代

| 名称           | 简称     | 国家和公司名称     | 生产年份 | 我国研制及生产部门                         | 生产年份           |
|--------------|--------|-------------|------|-----------------------------------|----------------|
| 聚四氟乙烯        | PTFE   | 美国 Du Pont  | 1949 | 上海市有机氟材料研究所                       | 1965           |
| 聚三氟氯乙烯       | PCTFE  | 德国 Hoechst  | 1948 | 上海曙光化工厂                           | 1965           |
| 全氟(乙烯-丙烯)共聚物 | FEP    | 美国 Du Pont  | 1960 | 上海市有机氟材料研究所                       | 1966           |
| 聚氟乙烯         | PVF    | 美国 Du Pont  | 1963 | 上海应用化学研究所<br>浙江化工研究所              | 1976           |
| 聚偏二氟乙烯       | PVDF   | 美国 Pennwalt | 1960 | 上海曙光化工厂                           | 1970           |
| 乙烯-三氟氯乙烯共聚物  | E/CTFE | 英国联合化学公司    | 1971 | 上海化工研究院<br>上海市有机氟材料研究所<br>上海曙光化工厂 | 1977<br>(联合中试) |
| 乙烯-四氟乙烯共聚物   | E/TFE  | 美国 Du Pont  | 1972 | 上海有机化学研究所                         | 1966<br>(扩大试验) |
| 可熔性聚四氟乙烯     | PFA    | 美国 Du Pont  | 1972 | 上海市有机氟材料研究所                       | 1979           |

和热稳定性,可以设想以碳氢为骨架的一般橡胶中引进氟原子,就会得到性能优良的合成弹性体,沿着这一思路,人们开始了氟弹性体的研究。1955年美国 M.W.Kellogg 公司以及 Wright 空军发展中心材料试验室首先共同开发了 VDF/CTFE (偏氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物)共聚弹性体,即氟橡胶 Kel-F3700、5500;1958年美国 3M 公司和 Du Pont 公司几乎同时又开发了 HFP/VDF (六氟丙烯-偏氟乙烯共聚物)共聚弹性体,即 3M 公司的 Kel-F214 和 Du Pont 公司的 Viton 两种商品牌号的氟橡胶。我国上海有机氟材料研究所,也于 1965 年和 1966 年分别研制开发了氟橡胶 23 和氟橡胶 26、246。国内外在氟橡胶的研究和开发上,不断改进老产品推出新产品。到目前为止,现在的氟树脂,连同其后发展的氟橡胶等氟聚合物品种已达 20 余种。它们的诞生为氟复合材料这一新型材料的开发奠定了基础,60 年代国外开发了填充聚四氟乙烯,后来我国对填充聚四氟乙烯也进行了大量研究工作,直到 80 年代末 70 年代初,氟复合材料才得以较大发展。由于氟材料的发展史较短,而氟复合材料发展的依赖基础又是氟聚合物,所以人们迄今为止对这类新型高科技工程材料还不十分熟悉。然而,由于氟复合材料的特异性能和效用,虽然应用量还很小,而应用面相当广泛,受到人们的普遍重视。80 年代以来,氟复合材料发展尤为迅速,成为国防及国民经济各部门不可缺少或不可替代的重要材料之一,在发展高科技和开拓“未来产业”中也定会起重要作用。

## 二、氟复合材料的现状与展望

正如前述,国外氟材料有 50 年左右发展史,我国氟材料仅有 30 年发展史,而氟复合材料发展历史更短。先应用于军事工业,而后才逐渐由军用转向民用,迄今其应用领域已遍及国民经济各个部门。

现在世界上有 12 个国家从事氟树脂生产。氟聚合物的全世界消费量 1991 年为 6.6 万 t,预测到 1996 年底将达 8.1 万 t。PTFE 产量仍居首位,氟复合材料中所用的氟树脂 90% 以上都是 PTFE,但趋势正在变化,今后可燃性氟树脂增长速度可能较 PTFE 更快,因为除 PTFE 外,其余氟树脂均可用热塑方法加工,可燃性氟树脂与其他材料共混的氟复合材料给制品的成型加工制造带来了极大的方便。近年来 PTFE 和其他氟树脂新用途的开发也令人注目,氟复合材料表面涂镀新技术经济实用,日用品已深入千家万户。

随着氟复合材料应用范围的不断扩大,机械工程行业已成为一个重要的应用领域。机械工程的普遍趋向是高速、重载和高温,其中相当可观的能量消耗在摩擦过程中。在英、日、德等高度工业化国家里,每年约有 20 亿美元由于磨损过程而损失掉。我国也曾进行过调查,据称,如在冶金、煤炭、铁道、机械行业推广现有摩擦学知识和技术,每年可节约 67.8 亿元。氟树脂,特别是其中的 PTFE 是一种优异的固体润滑材料,在摩擦学这门学科中担任着重要角色。氟复合材料种类繁多,品种日新月异,氟复合材料正为机械工程所重视。特别是新近发展的超细粉体材料,粒径为  $1\sim 10^3$ 、 $10^5$  nm 范围内的粉末,它具有许多特异性能,应用范围十分广阔。笔者认为这种新型超细材料必将为氟复合材料新品种的开发做出贡献,为机械工程减摩、耐磨件提供新材料。例如金属超细粉体熔点较相应大块物质低得多,金块的熔点为 1357K,制成 2nm 的超细粉体后,熔点降到 690K 左右。由于熔点较低,故可在低温下对金属、合金或化合物的粉末进行烧结。表 1-2 是几种金属超细材料的起始烧结温度,比相应常规材料低得多。由表 1-2 中可以看出,这些金属超细材料的起始烧结温度比 PTFE360~380℃ 的烧结温度还要低。笔者认为,在研究的基础上,把适当粒径的金属超细材料与 PTFE 粉末共混烧结,可用来制取共混型金属-氟复合材料<sup>[2]</sup>,从而为机械工程新型减摩、耐磨自润滑件的开发提供了广阔的前景。

表 1-2 金属超细材料的起始烧结温度<sup>1)</sup>

| 材料 | 粒径 (nm) | 起始烧结温度 (°C) |
|----|---------|-------------|
| Fe | 50      | 200~300     |
| Cu | 50      | 200         |
| Ag | 20      | 60~80       |
| Ni | 20      | 200         |

我国进入 80 年代后,氟材料工业发展较快,氟树脂研制生产厂共 20 家左右,1990 年总生产能力为 3280t,其中 PTFE 3168t。1990 年总产量为 2780t,其中 PTFE 2660t。现在济南化工厂和阜新氟化学总厂已分别具有 4t 级 PTFE 树脂生产装置,其生产能力分别为 1500t/a。我国氟聚合物品种和品级不断增多,氟复合材料也有较大发展。不同类型与用途的氟复合材料,应用遍及国民经济各部门。但与先进国家相比,无论就单套装置的生产能力、产品的数量和品级等还有相当大的差距,今后不仅要发展产品品种,还要进行大工业生产技术的开发,并引进国外先进技术,对老企业进行技术改造,使我国氟材料的应用不断发展和深化,用最短的时间尽快赶上世界先进水平。

### 三、氟复合材料应用技术研究范畴

《氟复合材料应用技术》一书从理论和实际应用相结合,以氟复合材料的选材加工和实用工艺为重点,综合论述了氟复合材料在国防、机械、化工、石油、轻工、纺织、汽车、交通运输、机床设备制造与维修等工业领域的实际应用技术。

#### (一) 材料组成与配方选择

氟复合材料应包括氟聚合物和其他材料两部分组成。其中氟树脂和氟弹性体分别在第二章和第十章进行论述。在氟树脂一章介绍了 8 种常用的氟树脂,在氟橡胶一章介绍了氟弹性体的制备,并就氟橡胶的加工以及橡胶与 PTFE 共混作了简介。氟复合材料所用的其他材料指金属填料、无机填料、有机填料,在第三章氟复合材料中对其中常用的 14 种填料进行了详细的论述,以供新产品研制和开发时进行选择。

氟复合材料配方选择是决定制品应用性能和质量好坏的关键,在氟聚合物和众多其他材料中,选择适用的材料配方需有理论依据和实验基础,这在氟复合材料一章中的氟复合材料配方技术予以论述。

#### (二) 性能测试与摩擦磨损机理

任何材料都需进行性能评价,以决定产品质量的优劣及其应用价值,故需对氟复合材料进行性能测试,其测试方法尚无统一标准,可参考有关工程材料标准测试方法进行,在氟复合材料一章以及各类复合材料章节都有叙述,以供新产品研制开发时参考。

氟复合材料摩擦磨损与润滑都可归结为摩擦学范畴。氟树脂是一类优异的固体润滑材料,与其他材料复合后,其摩擦磨损机理是一个复杂的问题,在深度和广度上有待进一步深入探索,在氟复合材料一章中作了概述。

#### (三) 氟复合材料成型加工和应用工艺

为叙述方便,把氟复合材料成型加工和应用工艺分别按成型制品复合材料、软带复合材

料、金属基复合材料、含氟耐磨涂层、表面涂镀复合材料、氟树脂聚合物合金、氟橡胶在第四、五、六、七、八、九、十章进行了详细叙述。

氟复合材料的成型加工，由于所选用的材料组成、各自材料的加工方法及性能各异，其复合后的成型加工方法各不相同，如冷压烧结成型、注射成型、模压成型、套压成型、组合成型、烧结浸渍成型、镶嵌成型、涂敷成型、表面涂镀成型、共混共聚再加工成型等。

氟复合材料的应用工艺，由氟复合材料零部件的类型和应用领域、工况环境以及技术性能要求等所决定。不同类型的氟复合材料，不同的应用领域，不同的技术要求，有不同的应用施工工艺。

成型加工工艺及应用工艺的论述，对氟复合材料的加工制造和在国民经济各部门的实际应用以及氟复合材料新产品研制开发具有指导意义。

#### (四) 应用实例

氟复合材料虽是近期发展起来的新型工程材料，但其应用领域已遍及国民经济各领域，应用虽不多，但涉及范围相当广泛，应用前景相当广阔。本书列举了氟复合材料在国防建设、机械工业、化学工业、纺织工业、轻工业、汽车工业、交通运输、机床设备制造与维修等工业部门的应用范例，以启蒙读者触类旁通地推动氟复合材料在现代化建设中的全面推广应用。

### 参 考 文 献

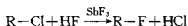
- [1] 侯万同、王果庭，化工进展，1992，5：21~25
- [2] 任 杰，机械工程材料，1996，20（6），待发表

## 第二章 氟树脂

### 第一节 概述

#### 一、氟树脂的发现和发展

19世纪末,比利时化学家 F. Swarts 建立了把氟引入有机化合物的化学。他发现,在三氟化铯存在的条件下,含氯有机物和氢氟酸一起加热,则分子中的部分氯原子被氟取代:



用这个反应可获得一系列氟化合物,其通式可用  $C_nF_mCl_x$  表示。

氟有机材料工业始于第二次世界大战前夕。美国 Du Pont (杜邦) 公司的化学家 R. Plunkett 在 1938 年研究氟致冷剂时发现了二氯四氟乙烯 ( $CCl_2CF_2$ ), 经脱氯后得到四氟乙烯, 随后又偶然发现了四氟乙烯在室温下自行聚合成聚四氟乙烯 (PTFE)。经深入研究, 发现 PTFE 具有许多优异性能, 可以满足军事工业和尖端科学技术的特殊需要。PTFE 的小批量生产始于 1943 年, 而工业化生产则始于 1949 年, 氟树脂品种的开发和产量的增长得到迅速发展。

早期的氟树脂开发和生产是为满足军事工业的特殊需要, 第二次世界大战以后逐渐推广至民用。现已遍及航空航天、石油化工、机械、电子、轻工、纺织、建筑等许多行业。目前全世界氟树脂年产量已达 8 万 t。

我国从 1954 年开始试制氟致冷剂, 1965 年试制成 PTFE, 以后又试制成一系列其他氟树脂, 为国防和军工作出了贡献。今天, 我国的氟材料工业无论品种或产量都得到了很大发展, 其应用已扩展到国民经济和人民生活许多领域。

#### 二、氟树脂的一般特性和种类

氟树脂是那些分子主链中含有氟原子的高分子化合物。由于这些分子中 C-F 键具有高的离解能, 以及氟原子高电负性和屏蔽效应, 使氟树脂具有优异的耐高低温性能和化学稳定性, 并具有很好的介电性能、非粘附性、低摩擦性、耐候性、不燃性和润滑性。氟树脂是一种性能非常优异的化工新材料。

氟树脂由含氟单体通过均聚或共聚反应制得。含氟单体有四氟乙烯 (TFE)、三氟氯乙烯 (CTFE)、氟乙烯 (VF)、偏二氟乙烯 (VDF)、六氟丙烯等。部分主要含氟单体的性能如表 2-1 所示。

现在世界上已工业化的氟树脂产品有 20 余种, 各种牌号已达数百种。如聚四氟乙烯 (PTFE)、聚三氟氯乙烯 (PCTFE)、全氟(乙烯-丙烯)共聚物 (FEP)、聚偏二氟乙烯 (PVDF)、乙烯-三氟氯乙烯共聚物 (E/CTFE)、乙烯-四氟乙烯共聚物 (E/TFE)、可熔性聚四氟乙烯 (PFA)、聚氟乙烯 (PVF)、偏氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物 (VDFCTFE)、四氟乙烯-六氟丙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物 (Teflon EPE)、全氟磺酸树脂 (XR 树脂)、偏氟乙烯-乙烯-六氟异丁烯共聚物 (CM-1 树脂) 等。其中前 8 种的产量约占氟树脂总产量的 95% 以上。而 PTFE 的产量最大, 占总产量的 60% 以上。

表 2-1 部分含氟单体的性能<sup>(1)</sup>

| 单 体   | 熔 点 (°C) | 沸 点 (°C) | 相对密度          | 临界温度 (°C) |
|-------|----------|----------|---------------|-----------|
| 氟乙烯   | -160.5   | -72.2    | 0.675 (26°C)  | 54.7      |
| 偏二氟乙烯 | -144     | -85.7    | 0.659 (21°C)  | 29.7      |
| 三氟氯乙烯 | -157.5   | -26.2    | 1.51 (-40°C)  | —         |
| 四氟乙烯  | -142.5   | -76.3    | 1.533 (-80°C) | 33.3      |
| 六氟丙烯  | -158.1   | -28.2    | 1.583 (-40°C) | —         |

美国、西欧、日本等工业国和地区 80 年代末各类氟树脂消费量及其用途大致分布情况如表 2-2 和表 2-3 所示。

表 2-2 一些国家和地区各类氟树脂 80 年代末消费量 (t)

| 树脂<br>国别 | PTFE  | PCTFE | FEP  | PVDF | ECTFE | ETFE | PFA  | PVF  | 其他  | 合计    |
|----------|-------|-------|------|------|-------|------|------|------|-----|-------|
| 美 国      | 1160  | 4400  | 3100 | 4800 | 2500  | 1270 | 500  | 800  | 600 | 29070 |
| 西 欧      | 9300  | 270   | 560  | 2500 | 110   | 460  | 150  | 230  | —   | 13580 |
| 日 本      | 6100  | 880   | 1070 | 1000 | —     | 1200 | 860  | —    | 30  | 11140 |
| 总 计      | 27000 | 5550  | 4730 | 8300 | 2610  | 2930 | 1510 | 1030 | 630 | 53790 |

表 2-3 一些国家和地区氟树脂 80 年代末用途分布 (%)

| 行业<br>国别 | 化 工 | 电气电子 | 机 械 | 建 筑 | 其 他 |
|----------|-----|------|-----|-----|-----|
| 美 国      | 16  | 38   | 14  | 8   | 14  |
| 西 欧      | 42  | 18   | 20  | 10  | 10  |
| 日 本      | 36  | 27   | 13  | 7   | 17  |

## 第二节 聚四氟乙烯

聚四氟乙烯，俗称“塑料王”(F-4)。英文名称 Polytetrafluoroethylene，简称 PTFE。其品级牌号超过 100 多个。PTFE 的分子结构式为



其相对分子质量  $14 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ 。

### 一、聚四氟乙烯的特性

#### (一) 聚四氟乙烯的分子结构特点

PTFE 的优异性能是其分子结构所决定的，与聚乙烯分子结构比较，就可以看出 PTFE 乃至所有氟树脂分子所具有的特点。

PTFE 的分子 ( $C_2F_4$ )<sub>n</sub> 是碳氟两种元素以共价键相结合,而聚乙烯则是碳氢两种元素相结合。碳氟键的键能是 460.55 kJ/mol,比碳氢键的键能 364.25 kJ/mol 要高得多。由于分子的化学键能越高,其分子越稳定,分子发生化学反应和变化就比较难,所以与聚乙烯类树脂相比,PTFE 类树脂要稳定。虽然 PTFE 和聚乙烯都是链型高分子,链骨架也都由碳原子构成,但氢原子与氟原子排列在碳原子周围,其作用不一样,在聚乙烯分子中,氢原子小 (共价半径 0.28 Å),C-C 链长度为 1.31 Å,显然不能把碳链包住(或遮住),



图 2-1 聚四氟乙烯的螺旋结构<sup>[1]</sup>

$$L=19.5\text{Å}$$

以致使碳链暴露,易受热或化学试剂的作用。然而,PTFE 中的氟原子的共价半径比氢大得多,约为 0.64 Å,氟原子排列起来可以把碳链包围住,又由于氟原子互相排斥,使整个大分子链不像碳氢分子链一样呈锯齿形,而是呈螺旋结构,如图 2-1 所示。另外,PTFE 大分子链上具有对称的氟原子,碳氟两种原子又以共价键相结合,故在分子中没有游离的电子,整个分子呈中性,因而不会导电,具有良好的电绝缘性。在其大分子中也没有亲水性基团和光敏基团,所以防潮、耐候性好。

## (二) 聚四氟乙烯的性能

PTFE 的抗化学腐蚀性超过现有的一切塑料。此外,它还有一系列极其卓越的物理和化学性能。

1. 化学稳定性 其化学稳定性是目前已知塑料中最优秀的一种,甚至超过贵金属(金和铂)及玻璃、陶瓷、搪瓷和特种钢等。几乎任何浓度的强酸、强碱和强氧化剂,即使在高温下也对它不发生任何作用;大多数有机溶剂及水对它都不发生作用,不会使它产生重量变化和膨胀现象。如它与硝酸、硫酸、王水和铬酸混合物、各种燃料油、火箭燃料和氧化剂等都不反应。到目前为止,只发现 PTFE 受熔融碱金属(或它的氨溶液)、三氟化氯及元素氟的作用,但也只有在高温下这种作用才明显。

2. 电性能 PTFE 具有很好的电绝缘性能。而且不受环境湿度、温度和电频率的影响。可用作高级绝缘材料。但它的耐电晕性较差,在有电晕生成的条件下长期工作,介电性能会下降。

3. 机械性能 PTFE 是塑料中摩擦系数最低的一种,即使不用润滑剂,其摩擦系数也很低,且在使用中无爬行现象(动、静摩擦系数较接近,如钢对它的动、静摩擦系数可低至 0.04,其自身摩擦系数可低至 0.01),因此,是一种良好的减摩、自润滑材料。

但在常温下,PTFE 的机械强度、刚性和硬度等都比其他塑料要差些。另外,PTFE 还具有“冷流性”,这给它的应用带来一定的限制。如当 PTFE 用作密封垫时,为密封严密而把螺栓拧得很紧,以致超过特定的压缩应力时,会使垫圈产生“冷流”(蠕变)而被压扁。这些缺点可通过加入适当的填料及改进零件结构等方法来克服。

4. 热性能 PTFE 具有优良的耐高温、低温性能,可在 -200~250℃ 范围内长期使用。在 250℃ 的高温条件下经 240h 其机械性能也不降低。

PTFE 的一大缺点是在高温下的不流动性。它在熔点(327℃)以上,不会从高弹态转变到粘流态,即使加热到分解温度也不流动,这就使它不能采用一般热塑性塑料的成型方法,而要采用类似于粉末冶金那样的冷压烧结法成型。也正是这种性能决定了 PTFE 难于焊接。

另外,PTFE 的导热系数低,导热性能较差,这不仅妨碍它用作轴承材料,而且使得制造厚壁制品时不能淬火。

PTFE 的线膨胀系数为钢的 10~20 倍,比多数塑料大,而且其线膨胀系数随着温度的变

化而发生很不规律的变化。在低温( $-60\sim-10^{\circ}\text{C}$ )下,线膨胀系数数值变化很小,平均等于 $8\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ ;从 $-10^{\circ}\text{C}$ 开始,其值便显著增大;在 $20^{\circ}\text{C}$ 时达到最大值 $25\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ ;在 $50^{\circ}\text{C}$ 下又重新急剧下降到 $11\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ ;温度再继续升高时,其值又逐步增大;在 $100\sim 120^{\circ}\text{C}$ 时增加到 $15\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ ;在 $210\sim 280^{\circ}\text{C}$ 达到 $21\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ 。在应用PTFE时,如果对这方面性能注意不够,很容易造成损失。

5. 结晶度 PTFE是一种结晶性聚合物,一般PTFE制品的结晶度为 $45\%\sim 75\%$ 。其结晶度高于 $85\%$ 时,制品就会变脆。一般来说,结晶度低的密度小,可挠性、坚韧度大,冲击强度高,脆化温度也低;结晶度高的则密度较大,可挠性小、机械性能较差。影响PTFE制品结晶度的因素有成型时的烧结温度、烧结时间、成型后的冷却条件和相对分子质量等。当PTFE被加热到 $327^{\circ}\text{C}$ 以上时,晶体就会完全熔化,当温度下降到这个温度以下时又重结晶。如在 $310\sim 315^{\circ}\text{C}$ (结晶速度最大时的温度)下快速冷却,就能得到结晶较小的制品。只要淬火情况好,无论相对分子质量大的还是小的,结晶度都在 $45\%\sim 50\%$ 。在缓慢冷却的条件下,较长时间地保持在 $310^{\circ}\text{C}$ 左右的温度下,相对分子质量大的结晶度不很大( $60\%\sim 65\%$ ),机械性能也比较好。但要注意的是PTFE的厚壁制件不能淬火。因为PTFE的导热性差,淬火时只有制件的表面层获得迅速冷却,而制件的里层冷却得很缓慢,这样厚壁制件的中心便会有较高的结晶度,密度也较大,因而也就会发生更大的收缩,致使制件翘曲,或经常在其中心发生裂纹。一般情况下,制件厚度大于 $10\text{mm}$ 就不能进行淬火。厚度较大的制件,在烧结时需要加热的时间较长,又不能淬火,所以一般选用相对分子质量较高的树脂为原料(因为在相同的冷却条件下,所用原料的相对分子质量越大,结晶度越小);厚度不大的制件,一般选用中等相对分子质量的树脂。

6. 其他 PTFE具有突出的不粘性,因而它是极好的防粘材料。另一方面这种性能又使它与其他物件的表面粘合极为困难。当用作涂料形成的涂层本身尽管具有一系列优异性能,但因其涂层往往多微孔,不致密,故一般不能单独用于化学防腐涂层等。此外,PTFE还具有不透气性、不吸湿性、自熄性以及良好的耐气候性等。

PTFE主要性能如表2-4所示。

表2-4 PTFE的主要性能<sup>[2,3]</sup>

| 项 目                                           | 数 值       | 项 目                                              | 数 值                                     |
|-----------------------------------------------|-----------|--------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| 外观                                            | 白色粉末      | 比热容( $\text{J/kg}\cdot\text{K}$ )                | 1047                                    |
| 相对密度                                          | 2.14~2.3  | 分解温度( $^{\circ}\text{C}$ )                       | $>415$                                  |
| 吸水性(%)                                        | 0.01      | 线膨胀系数( $\text{K}^{-1}$ ), $-100^{\circ}\text{C}$ | $1.09\times 10^{-4}$                    |
| 拉伸强度(MPa)                                     | 14~35     | 0~ $50^{\circ}\text{C}$                          | $1.23\times 10^{-4}$                    |
| 伸长率(%)                                        | 200~400   | 200~ $250^{\circ}\text{C}$                       | $2.17\times 10^{-4}$                    |
| 抗弯强度(MPa)                                     | 11~14     | 击穿强度( $\text{kv/mm}$ ), 4mm厚                     | 25~27                                   |
| 抗弯弹性模量(MPa) $20^{\circ}\text{C}$              | 470~850   | 表面电阻( $\Omega$ )                                 | $10^8$                                  |
| $-60^{\circ}\text{C}$                         | 1320~2780 | 体积电阻( $\Omega\cdot\text{cm}$ )                   | $10^8$                                  |
| 抗压强度(MPa)                                     | 50        | 介电常数                                             | 1.9~2.2                                 |
| 摩擦系数(对钢)                                      | 0.04      | 介电损耗                                             | $2\times 10^{-4}\sim 2.5\times 10^{-4}$ |
| 晶体熔点( $^{\circ}\text{C}$ )                    | 327       | 耐电弧性(s)                                          | 300                                     |
| 非晶区玻璃化温度( $^{\circ}\text{C}$ )                | -120      | 氧指数(%)                                           | 95                                      |
| 热变形温度 $0.45\text{MPa}$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 120       | 冲击强度( $\text{kJ/m}^2$ )                          | $9.81\times 10^5$                       |
| 工作温度范围( $^{\circ}\text{C}$ )                  | -200~250  | 硬度(HB)                                           | 8                                       |
| 导热系数( $\text{W/m}\cdot\text{K}$ )             | 0.25~0.27 |                                                  |                                         |