

张永明 李虹 张恒 编著

含氟功能材料

HANFU GONGNENG CAILIAO



化学工业出版社

张永明 李虹 张恒 编著

含氟功能材料

HANFU GONGNENG CAILIAO



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

含氟功能材料/张永明, 李虹, 张恒编著. —北京: 化学工业出版社, 2008. 2
ISBN 978-7-122-02025-3

I. 含… II. ①张…②李…③张… III. 含氟高聚物—功能材料 IV. 0632 TB34

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 012395 号

责任编辑: 傅聪智 路金辉

装帧设计: 韩 飞

责任校对: 顾淑云

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 化学工业出版社印刷厂

装 订: 三河市前程装订厂

720mm×1000mm 1/16 印张 25 1/4 字数 518 千字 2008 年 4 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 68.00 元

版权所有 违者必究

前 言

含氟材料是高分子材料中综合性能最优异的材料，其具有突出的耐热性、耐化学腐蚀性、耐久性、耐候性，耐溶剂性、耐各种酸碱的不活泼性、低可燃性、高透光性、低摩擦性、低折射率、低电容、低的表面能（既不亲油也不亲水）、低吸湿性能和超强的抗氧化性能。与普通的高分子材料相比，含氟材料表现出特殊性能，并且常被应用在关键部位，抵抗恶劣的环境，起到特殊作用，是许多领域和现代科技不可缺少的功能材料。

经过 40 余年的发展，特别是“十五”期间，我国含氟材料的发展取得了令人瞩目的成就，山东东岳集团、上海三爱富新材料股份有限公司、浙江巨化集团、中昊晨光化工研究院等国内企业及常熟的大金氟化工（中国）有限公司等都能够生产含氟材料。在产品总量、品种以及质量上已基本能满足国内机械、石化、航空航天、汽车、电子等行业的需求。我国与美国、日本、欧盟形成了国际上含氟聚合物的四大产地及消费地。

虽然我国含氟材料产业取得了快速发展，但与国际上先进的氟化工企业相比还存在明显差距。原因之一是科研投入不足，技术创新能力不强，自主知识产权少，缺少对含氟聚合物加工应用的基础研究；对产品质量的稳定与提高、扩大产品品种上，投入不多，高品级的产品因科研投入不足，难以在近期内成为主导产品，无法满足用户的需求，仍需要进口产品来满足特殊要求。更重要的是氟材料领域人才缺乏，严重制约了我国氟材料行业的发展。到目前为止，我国高校中还没有氟材料专业，甚至没有相关的选修课，氟材料的研究只是分散在一些国家项目上，没有开展系统的基础研究、应用研究和工程技术研究。加快培养氟材料专门人才是本领域、本行业发展的当务之急。

目前国内已有的有关含氟材料的书籍很少，且出版时间较早、内容不够全面、不能反映含氟材料在当今的发展状况。因此，编写一本内容相对全面，有一定理论并能理论联系实际，对教学、研究及生产实际有一定指导意义的含氟功能材料的图书是非常必要的。基于上述目的，笔者编写了本书。

本书分为九章。第一章为绪论，其内容是对含氟材料的类别、发展历史、作为功能材料的各种用途以及发展前景的概括描述；第二章到第九章分别介绍了聚四氟乙烯、热塑性含氟聚合物、含氟弹性体、含氟聚氨酯、含氟丙烯酸酯聚合物、含氟调聚物、含六氟异丙基的高性能聚合物、全氟离子交换树脂和全氟离子膜的单体及聚合物的合成、结构与性能、加工、应用及改性研究。其中

第三章的热塑性聚合物包括：聚偏氟乙烯、四氟乙烯/乙烯共聚物、四氟乙烯/六氟丙烯共聚物、四氟乙烯/全氟丙基乙烯基醚共聚物、聚氟乙烯、聚三氟氯乙烯、三氟氯乙烯/乙烯共聚物和三氟氯乙烯/乙烯基醚共聚物。

本书的成稿过程中得到了中国有机氟行业协会的关心和支持，也得到了许多国内氟化工企业的支持和帮助。上海交通大学含氟功能材料研究室的栾英豪、徐安厚、高红荣、杨乘程、赵俊红等在本书写作过程中做出了不可或缺的贡献。

化学工业出版社对本书的出版工作给予了大力支持，作者特别感谢。

由于含氟功能材料涉及的领域十分广泛，发展又十分迅速，而作者学识疏浅，书中缺点和不足在所难免，敬请读者批评指正。

张永明

2008年1月于上海

缩略语表

AA	丙烯酸
ABS	丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物
AFM	原子力显微镜
AFC	碱性燃料电池
AIBN	偶氮二异丁腈
APGD	空气中大气压下辉光放电
ASTM	美国试验与材料协会
ATR-FTIR	全反射-傅里叶变换红外
ATRP	原子转移自由基聚合
4-BDAF	全氟异亚丙基二胺
BDE	键能
BFC-13B1	三氟溴甲烷
BMA	甲基丙烯酸正丁酯
BPO	过氧化二苯甲酰
CFC-11	一氟三氯甲烷
CFC-12	二氟二氯甲烷
CFC-13	三氟氯甲烷
CFC-112	1,2-二氟-1,1,2,2-四氯乙烷
CFC-113a	1,1,2-三氟-1,2,2-三氯乙烷
CFC-114	1,1,2,2-四氟-1,2-二氯乙烷
CFC-115a	五氟一氯乙烷
CNTs	碳纳米管
CTE	热膨胀系数
CTFE	三氟氯乙烯
DBD	介质阻挡放电
DEDMS	二乙氧基二甲基硅烷
DGBHFA	双酚六氟丙酮二缩水甘油醚
DGEBA	双酚 A 二缩水甘油醚环氧树脂
DMAC	N,N-二甲基乙酰胺
DMEA	N,N-二甲基乙醇胺
DMF	N,N-二甲基甲酰胺
DMFC	直接甲醇燃料电池
DMP	邻苯二甲酸二甲酯
DMPA	二羟甲基丙酸

DMSO	二甲基亚砷
DSC	差示扫描量热分析
E	乙烯
ECF	电解氟化法
ECTFE	三氟氯乙烯-乙烯共聚物
EG	乙二醇
EHP	过氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯
EPDM	三元乙丙橡胶
ESCA	X 射线光电子能谱
ETFE	四氟乙烯与乙烯的交替共聚物
EW	交换当量
F-11	一氟三氯甲烷
F-12	二氟二氯甲烷
F-112	1,2-二氟-1,1,2,2-四氯乙烷
F-113	1,1,2-三氟-1,2,2-三氯乙烷
F-114	1,1,2,2-四氟-1,2-二氯乙烷
F-115	五氟一氯乙烷
F-22	二氟一氯甲烷
FA	丙烯酸全氟辛基亚乙基酯
FEA	丙烯酸氟烷基酯
FEP	四氟乙烯-六氟丙烯共聚物
FEVE	氟乙烯(四氟乙烯或三氟氯乙烯)与乙烯基醚的共聚物
FMA	聚甲基丙烯酸氟烷基酯
FMWNT	氟化多壁纳米管
FPUA	含氟聚氨酯-丙烯酸酯
FTPE	含氟热塑性弹性体
GPC	凝胶渗透色谱
HBFC-142B1b	1,1-二氟-1-溴乙烷
HCFC-142b	1,1-二氟-1-氯乙烷
HCFC-22	二氟一氯甲烷

HDI	己二异氰酸酯
HD-EPDM	高密度乙烯-1,4-己二烯-丙烯三元共聚物
HDPE	高密度聚乙烯
HFA	六氟丙酮
HFBuMA	甲基丙烯酸-2,2,3,3,4,4,4-七氟丁酯
HFC-23	三氟甲烷
HFC-152a	1,1-二氟乙烷
HFC-143b	1,1,1-三氟乙烷
HFIB	六氟代异丁烯
HFP	六氟丙烯
HFPO	六氟环氧丙烷
IEC	离子交换容量
IPDI	异佛尔酮二异氰酸酯
IPP	过氧化二碳酸二异丙酯
IPN	互穿网络
ITFB	4-碘-3,3,4,4-四氟-1-丁烯
ITP	碘转移聚合
LLDPE	线性低密度聚乙烯
MBF	熔融吹塑纤维
MCFC	熔融碳酸盐型燃料电池
MDI	二苯基甲烷二异氰酸酯
MEK	甲基乙基酮
MFR	熔融指数
MMA	甲基丙烯酸甲酯
MTBE	氧化物甲基叔丁基醚
NBR	天然橡胶
NE	5-降冰片烯-2,3-二羧酸单甲酯
NMR	核磁共振
NMP	N-甲基吡咯烷酮
OP-10	辛基酚聚氧乙烯醚
PA12	聚酰胺 12
PAA	聚酰胺酸
PAFC	磷酸型燃料电池
PAVE	全氟烷基乙烯基醚
PBMA	聚甲基丙烯酸正丁酯
PBVE	全氟-n-丁基乙烯基醚

PCBs	印刷线路板
PCF	聚合物涂覆光纤
PCTFE	聚三氟氯乙烯
PE	聚乙烯
PEG	聚乙二醇
PEEK	聚醚醚酮
PEK	聚醚酮
PEKK	聚醚酮酮
PEMFC	质子交换膜燃料电池
PEVE	全氟乙基乙烯基醚
PFA	可熔性聚四氟乙烯；四氟乙烯-全氟乙烯基醚共聚物
PFEA	聚丙烯酸氟烷基乙酯
PFIB	八氟异丁烯
PFNMM	全氟-N-甲基吗啉
PFNPM	全氟-N-异丙基吗啉
PII	聚异酰亚胺
POF	聚合物型光纤
POSS	全氟多面体硅氧烷
PP	聚丙烯
PPVE	全氟丙基乙烯基醚
PPS	聚苯硫醚
PMVE	全氟甲基乙烯基醚
PSTA	对甲苯磺酸
PTFE	聚四氟乙烯
PTFE-S	聚四氟乙烯颗粒
PUA	聚氨酯脲/丙烯酸酯
PVBC	聚氯甲基苯乙烯
PVC	聚氯乙烯
PVDF	聚偏氟乙烯
PVF	聚氟乙烯
PS	聚苯乙烯
SEM	扫描电子显微镜
SANS	小角中子散射
SAXS	小角 X 射线衍射
SDS	十二烷基硫酸钠
SIMS	二次离子质谱
SOFC	固体氧化物燃料电池
St	苯乙烯

TCAP	三氯乙酰过氧化物
TEOS	正硅酸乙酯
TEM	透射电镜
TFPFA	2-氟丙烯酸 2,2,3,3-四氟丙酯
TFS	α,β,β -三氟苯乙烯
TFVOB	三氟乙烯基苯基醚
TGA	热解重量分析
TLCP	热致型液晶高分子
TPE	热塑性弹性体
TMA	热机械分析

TFS	三氟苯乙烯
TFVOB	三氟乙烯基苯基醚
TrFE	三氟乙烯
UL	美国保险业实验所
VF	氟乙烯单体
VOC	挥发性有机化合物
VRB	全钒氧化还原液流电池
WAXD	宽角 X 射线衍射
XPS	X 射线电子能谱
XRD	X 射线衍射

目 录

绪论	1
第 1 章 聚四氟乙烯	5
1.1 引言	5
1.2 PTFE 的制备	5
1.2.1 四氟乙烯单体的合成	5
1.2.2 四氟乙烯单体的性质	9
1.2.3 四氟乙烯的聚合	10
1.3 PTFE 的性质和性能	16
1.3.1 PTFE 的分子结构	16
1.3.2 PTFE 的晶态结构	17
1.3.3 PTFE 的热力学性质	18
1.3.4 PTFE 的力学性能	19
1.3.5 PTFE 的表面性质	21
1.3.6 PTFE 的电学性能	22
1.3.7 PTFE 的耐辐射性能	23
1.3.8 PTFE 的化学性质	23
1.3.9 PTFE 的热学性能	25
1.4 PTFE 的成型加工	26
1.4.1 模压成型	26
1.4.2 等压成型工艺(液压成型)	34
1.4.3 挤压成型	37
1.4.4 推压成型(糊膏挤压成型)	40
1.4.5 PTFE 多孔材料成型技术	45
1.4.6 PTFE 压延成型工艺	51
1.4.7 PTFE 涂覆工艺	56
1.4.8 含氟塑料的二次加工技术	58
1.4.9 PTFE 废料的回收利用	63
1.5 PTFE 的改性	64
1.5.1 表面改性	64
1.5.2 填充改性	68
1.5.3 聚合物共混改性	71
1.6 PTFE 的应用	71
1.6.1 PTFE 树脂的种类	71
1.6.2 PTFE 在防腐方面的应用	72
1.6.3 PTFE 在机械方面的应用	77

1.6.4 PTFE在电子电器方面的应用	79
1.6.5 PTFE在医用材料方面的应用	80
1.6.6 PTFE微粉的应用	81
1.6.7 PTFE在其他方面的应用	82
参考文献	83
第2章 热塑性含氟聚合物	88
2.1 聚偏氟乙烯(PVDF)	88
2.1.1 引言	88
2.1.2 PVDF聚合物的制备	89
2.1.3 PVDF的结构和性能	94
2.1.4 PVDF的加工成型	99
2.1.5 PVDF树脂的应用	103
2.2 乙烯-四氟乙烯共聚物(ETFE)	106
2.2.1 引言	106
2.2.2 ETFE的制备	107
2.2.3 ETFE的结构和性能	112
2.2.4 ETFE的成型加工	117
2.2.5 应用	119
2.2.6 ETFE与PVDF和ECTFE树脂的比较	122
2.3 聚全氟乙丙烯(FEP)	123
2.3.1 FEP的合成	124
2.3.2 FEP的结构、性能、应用	132
2.3.3 FEP成型加工	140
2.3.4 FEP的修饰改性	144
2.4 四氟乙烯和全氟正丙基乙烯基醚共聚物(PFA)	149
2.4.1 概述	149
2.4.2 PFA生产工艺	151
2.4.3 PFA聚合物的组成、结构和性能	157
2.4.4 应用	165
2.5 聚氟乙烯(PVF)	165
2.5.1 概述	165
2.5.2 聚氟乙烯的合成	166
2.5.3 聚氟乙烯的改性	172
2.5.4 聚氟乙烯的结构	176
2.5.5 聚氟乙烯的性能	177
2.5.6 聚氟乙烯的应用	180
2.6 三氟氯乙烯均聚物及共聚物(PCTFE)	182
2.6.1 聚三氟氯乙烯	182
2.6.2 三氟氯乙烯-乙烯共聚物	190
2.6.3 三氟氯乙烯-乙烯基醚共聚物	196
参考文献	200

第3章 含氟弹性体	209
3.1 引言	209
3.2 化学结构与性能	210
3.2.1 弹性体的范围	210
3.2.2 单体对含氟弹性体性能的影响	211
3.2.3 氟含量对弹性体性能的影响	211
3.3 制备技术	212
3.3.1 聚合技术	212
3.3.2 硫化	213
3.3.3 配方	217
3.3.4 成型加工	218
3.4 各种类型的含氟弹性体	221
3.4.1 VDF-HFP 氟弹性体	221
3.4.2 VDF-HFP-TFE 氟弹性体	222
3.4.3 VDF-PMVE-TFE 氟弹性体	222
3.4.4 TFE-P 氟弹性体	222
3.4.5 E-TFE-PMVE 氟弹性体	225
3.4.6 TFE-PMVE 全氟弹性体	226
3.4.7 含氟热塑性弹性体	229
3.4.8 液体氟弹性体	233
3.4.9 氟硅弹性体	234
3.4.10 氟腈弹性体	236
3.5 我国的氟弹性体生产现状	237
参考文献	238
第4章 含氟聚氨酯	240
4.1 引言	240
4.2 制备	240
4.2.1 原料	240
4.2.2 加成反应	246
4.2.3 光固化	248
4.2.4 聚氨酯的氟化	249
4.3 性能	249
4.3.1 表面能	249
4.3.2 微观相分离和表面形态	250
4.3.3 力学性能	250
4.3.4 生物相容性	251
4.4 应用	251
4.4.1 在涂料领域的应用	251
4.4.2 在纺织品处理领域的应用	255
4.4.3 在医学方面的应用	256
4.4.4 在光纤包覆材料方面的应用	257

4.4.5 在弹性体方面的应用	257
4.4.6 在电方面的应用	258
参考文献	258
第5章 含氟丙烯酸酯聚合物	261
5.1 引言	261
5.2 含氟丙烯酸酯单体的类型与合成	261
5.2.1 含氟丙烯酸酯单体的类型	261
5.2.2 含氟丙烯酸酯单体的合成	262
5.3 含氟丙烯酸酯聚合物的合成	266
5.3.1 含氟丙烯酸酯均聚物的合成	266
5.3.2 含氟丙烯酸酯共聚物的合成	266
5.3.3 制备方法	270
5.4 含氟丙烯酸酯聚合物的结构与性能	276
5.4.1 结构特点	276
5.4.2 性能	277
5.5 应用	287
5.5.1 纺织品整理	287
5.5.2 建筑及防污涂料	288
5.5.3 纸品处理	288
5.5.4 电子器件	288
5.5.5 光学元件	289
参考文献	291
第6章 含氟调聚物	295
6.1 引言	295
6.2 含氟调聚物的合成	295
6.2.1 调聚反应机理	295
6.2.2 引发反应	297
6.2.3 调聚剂	303
6.2.4 含氟单体	306
6.2.5 单体与调聚剂的反应活性	307
6.2.6 共调聚反应	313
6.2.7 含氟单体的自由基活性/可调控聚合	314
6.3 含氟调聚物的应用	316
6.3.1 非官能调聚物的应用	316
6.3.2 单官能调聚物的应用	317
6.3.3 遥爪形调聚物的应用	318
6.3.4 多官能调聚物的应用	318
参考文献	319
第7章 含六氟异丙基的高性能聚合物	323
7.1 引言	323
7.2 含六氟异丙基的单体和中间体的合成	324

7.2.1 芳基二(三氟甲基)甲醇的合成	324
7.2.2 二芳基六氟丙烷的合成	326
7.3 含六氟异丙基的高性能聚合物	327
7.3.1 聚醚和聚醚酮	327
7.3.2 聚酯	329
7.3.3 聚丙烯酸酯	331
7.3.4 聚酰亚胺	333
7.3.5 聚酰胺	338
7.3.6 环氧树脂	339
参考文献	341
第 8 章 全氟离子交换树脂和全氟离子交换膜	343
8.1 概述	343
8.2 全氟离子交换树脂	344
8.2.1 全氟磺酸离子交换树脂	344
8.2.2 全氟羧酸离子交换树脂	350
8.2.3 全氟离子交换树脂的水解转型	358
8.2.4 全氟磷酸酯单体及树脂的制备及性能	358
8.2.5 部分含氟单体及聚合物的制备	360
8.3 全氟离子交换膜的加工工艺	363
8.3.1 全氟离子交换膜的熔融挤出加工工艺	363
8.3.2 全氟离子交换膜的溶液浇铸加工工艺	363
8.4 全氟离子交换膜的参数及测定方法	364
8.4.1 实用的全氟离子交换膜的要求	364
8.4.2 全氟离子交换膜主要性能表征及测试方法	365
8.5 全氟离子交换膜的微观结构	372
8.5.1 全氟离子交换膜微观结构模型	372
8.5.2 全氟离子交换膜的显微结构	377
8.6 全氟离子交换膜的应用	380
8.6.1 全氟离子交换膜在燃料电池中的应用	380
8.6.2 全氟离子交换膜在氯碱工业中的应用	386
8.6.3 全氟离子交换膜在钒电池中的应用	392
8.6.4 全氟离子交换膜在其他领域中的应用	397
参考文献	397

绪 论

含氟聚合物主要指有机高分子主链或者侧链中与碳原子直接共价键相连的氢原子被氟原子全部或者部分取代后的高分子聚合物，是高分子材料家族中的特殊成员，具有一系列优异的性能。C—F 键的键能高达 $485\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，是所有共价单键中键能最大的化学键。氟原子有较低的极化率，最强的电负性（4.0），较小的范德瓦尔斯半径（ $1.32\text{\AA}$ ）。大量 C—F 基团的存在使得含氟聚合物呈现出优异的耐热性、耐化学腐蚀性、耐久性、耐候性、耐溶剂性、耐各种酸碱的不活泼性、低可燃性、高透光性、低摩擦性、低折射率、低电容、低的表面能（既不亲油也不亲水）、低吸湿性能和超强的耐氧化性能。

绝大多数含氟聚合物是聚含氟烯烃，与聚烯烃分子的碳链呈锯齿形不同，氢原子被氟原子替换后，电负性大的氟原子上负电荷密度大，加上氟原子半径比氢原子大，使得相邻氟原子间的相互排斥作用和位阻比在碳氢聚烯烃中相邻氢原子的相互排斥作用和位阻大，导致两个氟原子不在同一平面内。由于主链中 C—C—C 键角变小，氟原子沿碳链呈螺旋分布。两个氟原子的范德瓦尔斯半径之和是 $2.7 \times 10^{-10}\text{m}$ ，两个氟原子正好把两个碳原子之间的空隙（两个碳原子之间距离为 $2.54 \times 10^{-10}\text{m}$ ）填满，使其他分子或反应性基团难以插入，有效地保护了碳碳主链；氟原子与碳原子形成的 C—F 键的键能比 C—H 键要高，氟原子的电子云对 C—C 键的屏蔽作用较氢原子强，因而氟原子可以保护 C—C 键免受紫外线和化学物品的破坏，使得含氟聚合物具有优异的耐候性、耐久性和抗化学品性能。氟原子核对其核外电子及成键电子云的束缚作用较强，氟原子极化率低，分布比较对称，使分子极性变小甚至消失，其结果是氟碳化合物的介电常数和损耗因子均较小，所以其聚合物高度绝缘，表现突出的高温稳定性和化学惰性。

正是氟碳基团结构上的特点才使得含氟聚合物材料具有许多特殊的性能，在各个领域获得了极其广泛的应用。含氟聚合物诞生后首先被用于军事工业，或者说一些含氟聚合物本来就是根据军事用途而开发的，因此含氟聚合物的发展与军事和战略密切相关，例如，聚四氟乙烯（PTFE）在杜邦公司于 1943 年完成中试以后立即被用于提取第一颗原子弹所需要的铀同位素的分离设备上。在此以前，部分氟化的聚三氟氯乙烯（PCTFE）也是为了用于曼哈顿计划制造原子弹，在同一时期，德国也在独立地制备、研究用于军事的 PCTFE。在技术成熟以后，含氟聚合物逐步普及到各个行业和各个领域，如航空航天工业、汽车工业、信息电子产业、化学工业、新能源、电力工业、食品工业及环境保护等许多领域。其应用形式主要有各种薄膜和功能膜、线缆绝缘保护层、各种涂层、垫片、护套、内衬、O 形圈、密封

条、密封环、各种管状制品、容器和支架（如微电子用）、光缆芯材、微电子和机械行业的润滑油脂、高档化妆品助剂、织物材料和文物处理材料等。从应用场合而言，含氟聚合物绝大多数都是用在关键部位，抵抗恶劣的环境，起到特殊作用。

常见的含氟聚合物分为含氟树脂（见表 1）和含氟弹性体。含氟树脂有：聚四氟乙烯（PTFE）、聚偏氟乙烯（PVDF）、四氟乙烯/六氟丙烯共聚物（FEP）、四氟乙烯/乙烯共聚物（ETFE）、四氟乙烯/全氟烷基醚共聚物（PFA）、聚氟乙烯（PVF）、三氟氯乙烯/乙烯共聚物（ECTFE）、聚三氟氯乙烯（PCTFE）等。典型的氟碳弹性体包括：VDF 和 HFP 的二元共聚物，VDF、HFP 和 TFE 的三元共聚物，VDF、HFP、TFE 和少量固化单体的三元共聚物，VDF、PMVE、TFE 和少量固化单体的三元共聚物，三氟丙基氟硅聚合物等。

表 1 部分含氟树脂的种类、特性、用途及制造公司

名 称	特 性	用 途	制造公司
聚四氟乙烯	耐热性，耐化学药品性，电气特性（高频特性），非黏着性，自润滑性	(1)模塑粉(包装料、密封材、阀座、轴承、电气部件) (2)细粉(固定螺丝用生料带、形成管子及电线的包覆层) (3)分散液及涂料(石棉、玻璃纤维烧结合金等多孔物中浸渍，使其有气密性及润滑性而且可以防止黏着) (4)加入填充剂(加入玻璃纤维、碳纤维、青铜、石墨等粉末使其在 PTFE 中分散，对 PTFE 的耐压缩、蠕变性及耐磨耗性之不足加以补强)	美国杜邦公司，美国 3M 公司，日本大金公司，日本旭硝子公司，山东东岳高分子材料有限公司等
四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物	与 PTFE 相当的特性，可热熔融成型得到形状复杂制品	半导体领域晶片盛放容器、衬里，电线包覆膜	美国杜邦公司，德国 Dyneon 公司，日本大金公司，山东东岳神舟新材料有限公司等
四氟乙烯-六氟丙烯共聚物	耐热性较 PTFE 稍差，其他特性相同，可热熔融成型	电线被覆层膜(变压器绝缘、栽培室，破裂板罩)衬里	美国杜邦公司，德国 Dyneon 公司，日本大金公司，山东东岳神舟新材料有限公司等
四氟乙烯-乙烯共聚物	抗剪切机械强度，电绝缘性，耐放射线(加工也容易)	主要为电线的包覆材，电脑的机内配线，有核电站反应堆控制的电缆，容器内涂层，户外薄膜	德国 Dyneon 公司，日本旭硝子，山东东岳神舟新材料有限公司等
聚三氟氯乙烯(三氟氯乙烯树脂)	机械强度，光学性质优良，在极低温度下尺寸稳定性好，耐冲击	高压用密封材，透明性配管及水准计，LNG 输送罐的配管，阀的密封材料，化学药品生物试剂及医药品的输送容器，医疗用具，精密机械及器具的包装膜	日本大金公司，美国 3M 公司，比利时 Solvay 公司等

续表

名 称	特 性	用 途	制造公司
三氟氯乙烯- 乙烯共聚物 (三氟氯乙烯- 乙烯共聚树 脂)	机械强度及熔 融加工性能优良	为化学性质与机械性质平衡的树脂,医药、纯 水、食品等的输送管道,高压电缆,充压电缆,阀 体、泵等成型品及衬里等	比利时 Solvay 公司等
聚偏氟乙烯 (偏氟乙烯树 脂)		阀本体及泵等成型品的衬里,电脑用线套管, 飞机和导弹的接续电缆,工业用控制电线等,麦 克风、扬声器的电压开关,超声波探头等	法国 Aakema 公司,美 国 3M 公司,比利时 Sol- vay 公司,山东东岳神舟 新材料有限公司,上海三 爱富新材料股份公司等
聚氟乙烯	机 械 强 度 优 良,耐候性好	通常以膜出售,与金属、木材、塑料相贴合,用 作内装或外装建材,可用于屋顶表面	美国杜邦公司等

1937 年 I. G. Farben 发明 PCTFE 以后,杜邦公司普兰科特 (Plunkett) 博士于 1938 年发明的聚四氟乙烯 (PTFE) 成为含氟聚合物研究和应用的开端。杜邦公司于 1943 年完成 PTFE 中试以后,开始了这种全氟树脂的工业化生产,同时英国帝国化学公司 (ICI) 也在同期开始了中试规模的 PTFE 装置运行。在 20 世纪 40 年代早期美国开始了 PVDF 的研发,并于 1950 年正式投产工业规模的 PVDF 产品。1948 年,另一个很有前途的含氟聚合物——聚氟代丁烯 (2-氟-1,3-丁二烯) 问世,但很快于 1954 年被 Kel-K(VDF-CTFE) 及 Viton(VDF-HFP) 类型含氟弹性体 (1958 年) 取代,因为这两种氟弹性体在许多方面具有更好的性能。20 世纪 50 年代早期,新兴的宇航工业刺激了含氟聚合物的发展,以满足橡胶在军用飞机上作为密封和软管对耐热和耐油的极限要求。后来美国空军又研发了用于超音速飞机上使用的密封含氟聚合物材料。含氟聚合物在军事上的应用研究在不断地进行着,如潜艇天线屏蔽涂料、舰艇防止海生物附着的涂层、战机燃料箱密封、战略轰炸机润滑密封、用于 UF₆ 提取设备轴承及卫星润滑的全氟聚醚、超音速战机座舱、卫星和宇宙飞船耐氧化耐热外壳、用于空间站的燃料电池膜和柔性太阳能电池封装膜等。

1959 年含氟共聚树脂在美国杜邦公司诞生,这就是至今仍然大量应用的 FEP (Teflon, FEP) 树脂,在随后的 20 世纪 60 年代,日本大金等公司也实现了这种树脂的工业化。FEP 氟树脂的使用温度高达 200℃,并且可以用熔融挤出的方法方便地可以制成膜、片、棒、管和线缆包覆绝缘保护层等,大大拓展了全氟树脂的应用范围。20 世纪 70 年代见证了可熔融加工的聚四氟乙烯 (PFA) 和高强度高韧性氟树脂乙烯-四氟乙烯共聚物 (ETFE) 的发明和工业化生产。PFA 具有 PTFE 的大部分优异性能并且能够熔融加工,制品使用温度高达 260℃,具有很好的耐开裂性能和极低的氟离子释放,在微电子和线缆领域得到了广泛应用。ETFE 制成的膜

具有很高的强度、很高的透明度和防止雾滴凝聚能力，是大型体育场馆暴露幕墙和农业种植大棚的理想材料。作为电缆绝缘层，ETFE 是核电站电缆的首选，也是唯一作为容器内涂层可以同时抵抗真空脱落和溶剂渗透的内部保护涂层材料。

20 世纪 80 年代全氟离子交换膜成功地应用于氯碱工业，是氯碱工业发展史上的里程碑，不但革除了污染、降低了成本、改善了工作环境，还使综合能耗降低 30%，同时得到纯度很高的产品。做出这一贡献的是杜邦公司的全氟磺酸树脂及其全氟磺酸膜和旭硝子公司的全氟羧酸树脂及其羧酸膜。两种膜经复合增强后成为目前氯碱工业电解槽中运行的增强复合离子膜。

20 世纪 80 年代日本旭硝子公司发明的另一种树脂是溶剂可溶、外加交联剂室温可固化的氟树脂（Lumiflon），使得将氟树脂制成可简便使用的氟涂料成为可能。

20 世纪 80 年代末出现了高透明的非结晶全氟共聚物，分别为杜邦公司的透明氟树脂（Teflon AF）和旭硝子公司的透明氟树脂（Cytap），为塑料光纤的发展提供了优异的材料。20 世纪 90 年代后，随着各个领域对新材料性能要求的提高，共聚改性是新含氟聚合物发展的方向。

氟弹性体是一类高性能材料，20 世纪 50 年代后得到了快速发展，除了满足军事需要以外，广泛用作汽车的 O 形密封圈、阀杆密封、轴密封、垫圈、燃油胶管以及油井的密封和填堵材料等。氟弹性体对热和化学品的抵抗性能很大程度上取决于氟含量和交联稳定性。大多数氟弹性体的氟含量在 50%~70% 之间。几十年来人们对氟弹性体的研究主要集中在硫化剂、硫化方法、加工方法等方面。

经过 40 余年的发展，特别是“十五”期间，我国含氟聚合物的发展取得了令人瞩目的成就，国内已经有山东东岳集团、上海三爱富新材料股份公司、浙江巨化集团、中昊晨光化工研究院、常熟大金氟化工（中国）有限公司等生产企业。与 2000 年相比（不计常熟大金），2005 年底氟聚合物的生产规模由 11170t/a 扩大到 38500t/a（其中氟树脂生产能力超过 35500t/a，氟橡胶生产能力达 3000t/a），总生产能力增长 3 倍多；产量由 9200t/a 增加到 29400t/a（其中树脂 27000t/a，氟橡胶近 2400t/a），增长 3 倍多，年均增长率 26%；在产品总量、品种以及质量上已基本满足了国内机械、石化、航空航天、汽车、电子工业等行业的需求。我国与美国、日本、欧盟形成了国际上含氟聚合物的四大产地及消费地。

尽管如此，我国的氟化工技术水平与国际上先进的氟化工企业相比还存在明显差距，表现在：国内含氟聚合物的快速发展更多依赖于扩大产能，以成本优势和降低价格的手段来扩大市场份额；对高品级的产品因科研投入不足，难以在近期内成长为主导产品，无法满足用户的需求，仍需要进口。因此，必须加大科研投入，培养氟化工方面的专业人才，提升自主创新能力，研发高品级的、性能稳定的氟树脂和氟橡胶，提高我国氟化工的国际竞争力，使国内氟化工保持健康稳定的发展。