

氟塑料

—加工与应用—

繆京媛 叶牧 编



氟 塑 料

—加工与应用—

繆京媛 叶 媛 编

化学工业出版社

内 容 提 要

本书主要阐述氟塑料的成型加工与实际应用。全书共七章，前三章着重介绍“塑料王”——聚四氟乙烯。第四、五章介绍四氟乙烯与乙烯、六氟丙烯、全氟正丙基乙烯基醚、磺酰全氟正丙基乙烯基醚等的共聚物，以及其它氟塑料如聚三氟氯乙烯、聚偏氟乙烯、聚氟乙烯等的单体合成、树脂制造、聚合物结构与性能、成型加工工艺和应用。第六章介绍氟碳聚合物的等离子体化学，即等离子体技术在氟碳化合物聚合和氟碳聚合物改性上的应用。第七章重点说明氟树脂与氟塑料在生产、成型加工和应用过程中的安全技术问题。此外，若干有关国内外生产的氟树脂品名、型号、规格、性能和适用范围方面的资料作为附录列于书后，以便读者查找参考。

本书对氟塑料的化学性质、物理性能、成型工艺和应用方面作了比较详尽的阐述，同时亦从结构上对聚合物的物性加以必要说明。

本书可供从事氟塑料科研、设计、生产、加工和应用等单位的工人、工程技术人员和管理人员阅读，也可供高等院校有关专业的师生参考。

氟 塑 料

—加工与应用—

缪京媛 叶牧 编

责任编辑：龚浏澄

封面设计：许 立

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $14^{1/4}$ 字数 322 千字印数1—3,470

1987年10月北京第1版1987年10月北京第1次印刷

统一书号15063·3926定价2.90元

前 言

氟塑料是塑料的一个重要品类。自1934年德国化学家 F. Schoffer 和 O. Schoffer 聚合成功聚三氟氯乙烯, 1938 年美国化学家 R. J. Plunkett 合成出聚四氟乙烯以来, 氟塑料的研制、生产、加工和应用得到了很大发展。此外, 聚偏氟乙烯、聚氟乙烯、聚全聚乙丙烯、四氟乙烯与乙烯的共聚物、四氟乙烯与全氟正丙基乙烯基醚的共聚物等具有不同性能、加工特性和用途的氟塑料也不断出现, 并相继投入工业化生产。在实验室中为了寻找新材料而对氟塑料进行的科学研究工作更是选题广泛, 日益深入。

氟塑料具有优异的介电性能和耐化学腐蚀、耐高低温、不吸水、不粘、低摩擦系数等性能。聚四氟乙烯有“塑料王”之称。虽然和其它通用塑料相比, 氟塑料价格较昂贵, 加工较困难, 但由于它的独特性能, 目前已被广泛地应用于航空、宇航、原子能、电子、电气、化工、机械、建筑、轻纺、医药等工业部门, 并日益深入到人们的日常生活中。

我国在氟塑料的研制、加工和应用方面也取得了较大的进展。本书结合目前我国氟塑料研究的成果, 着重当前已处于实用阶段的氟塑料品种的生产、产品性能及与此密切相关的聚合物结构的介绍, 特别是对这些品种的应用和较为特殊的成型加工工艺作了比较详细的阐述。除此以外, 还对近年来发展起来的碳氟聚合物的等离子体化学作了简单介绍, 并扼要摘录了有关报道, 以便读者通过本书能够看到有关氟塑料的全貌。氟碳

聚合物的辐射化学可参见LEO A. WALL编著的《氟聚合物》一书，本书中不再赘述。

编著本书的目的，一方面是总结经验，期望起到普及氟塑料知识的作用，同时，更希望氟塑料能在我国四化建设中得到不断推广、应用和发展。

本书在编写过程中得到了各单位专家、学者的指导，谨此表示感谢。由于著者水平有限，谬误之处，敬请指正。

编 者

1985年8月

目 录

第一章 聚四氟乙烯	1
第一节 聚四氟乙烯的制造	1
一、四氟乙烯单体的合成	1
二、四氟乙烯的聚合	6
三、聚四氟乙烯树脂的后处理	11
第二节 聚四氟乙烯的结构	12
一、聚四氟乙烯的分子结构	13
二、聚四氟乙烯的晶态结构	17
第三节 聚四氟乙烯的物性	21
一、热力学性质	21
二、表面性质	28
三、电性能	30
四、力学性能	33
五、化学性质	37
参考文献	44
第二章 聚四氟乙烯成型加工工艺	46
第一节 模压成型	46
一、设备与模具	46
二、原料选择与准备	48
三、操作过程	55
四、模压成型制品的收缩率与压缩比	61
第二节 挤压成型	62
一、柱塞挤压成型	62
二、螺旋挤压成型	65

三、糊膏挤压成型	68
第三节 等压压缩成型 (液压成型)	81
第四节 聚四氟乙烯分散液加工	86
一、聚四氟乙烯分散液浸渍	86
二、湿法混合与填充聚四氟乙烯树脂	92
三、聚四氟乙烯流延薄膜	93
四、聚四氟乙烯纤维	94
五、聚四氟乙烯涂层	95
第五节 二次加工、焊接、粘接与增强	98
一、二次加工工艺	98
二、聚四氟乙烯焊接工艺	104
三、聚四氟乙烯粘接工艺	107
四、聚四氟乙烯制品的增强与复合	109
第六节 聚四氟乙烯制品的机械加工	112
第七节 成型加工条件对聚四氟乙烯结构与性能的影响	115
第八节 聚四氟乙烯废料的回收利用	119
参考文献	121
第三章 聚四氟乙烯的应用	122
第一节 聚四氟乙烯材料的机械性能及其影响因素	122
一、压缩强度、压缩模量与压缩应力	123
二、弯曲强度、弯曲应力与挠度	129
三、拉伸强度、拉伸应力与断裂伸长率	131
四、硬度与冲击强度	134
五、蠕变	135
六、摩擦与磨损特性	127
第二节 聚四氟乙烯材料在防腐方面的应用	141
一、聚四氟乙烯耐腐蚀管道及管配件	142
二、聚四氟乙烯精馏装置、热交换器等化工设备	154
三、聚四氟乙烯波纹伸缩管、阀门及泵	159

四、聚四氟乙烯过滤材料和实验室用器皿	160
第三节 聚四氟乙烯耐腐蚀密封	163
一、静密封	165
二、动密封	172
第四节 聚四氟乙烯塑料在承受荷载方面的应用	179
一、填充聚四氟乙烯轴承	179
二、聚四氟乙烯滑块	180
三、多孔铜浸渍聚四氟乙烯金属轴承	184
四、聚四氟乙烯纤维轴承	185
五、填充聚四氟乙烯活塞环、导向环与机床导轨	186
第五节 聚四氟乙烯塑料在电气电子工业上的应用	187
一、聚四氟乙烯电线、电缆	187
二、聚四氟乙烯薄壁管	188
三、聚四氟乙烯复铜箔板	189
四、聚四氟乙烯玻璃漆布与玻璃布层压板	189
五、聚四氟乙烯涂层	190
六、聚四氟乙烯螺旋管与钢丝编织增强的 聚四氟乙烯薄膜绕包管	191
七、聚四氟乙烯薄膜	191
第六节 聚四氟乙烯在防粘方面的应用	191
第七节 聚四氟乙烯材料在医疗医药和其它方面的应用	194
参考文献	200
第四章 四氟乙烯的共聚物	202
第一节 聚全氟乙丙烯	202
一、六氟丙烯的单体合成	202
二、四氟乙烯与六氟丙烯的共聚合	204
三、聚全氟乙丙烯的结构	206
四、聚全氟乙丙烯的物性	208
第二节 四氟乙烯与乙烯共聚物	214

一、四氟乙烯与乙烯的共聚合	214
二、乙烯与四氟乙烯共聚物的结构	216
三、乙烯与四氟乙烯共聚物的物性	218
第三节 四氟乙烯与全氟(正)丙基乙烯基醚的 共聚物(PFA)	223
一、四氟乙烯与全氟(正)丙基乙烯基醚的共聚合	223
二、四氟乙烯与全氟(正)丙基乙烯基醚共聚物的结构	227
三、四氟乙烯与全氟(正)丙基乙烯基醚共聚物的物性	228
第四节 四氟乙烯与磺酰基全氟烷基乙烯基醚的共聚物 (XR树脂)	231
一、四氟乙烯与磺酰基全氟烷基乙烯基醚的共聚合	231
二、XR树脂的结构	232
三、XR树脂的物性	236
第五节 四氟乙烯共聚物的成型加工工艺	243
一、树脂的加工特性和选择	243
二、模压(压缩)成型工艺	246
三、挤压成型工艺	250
四、注射成型工艺	265
五、传递模塑成型	267
六、四氟乙烯共聚物涂层的成型工艺	268
七、聚全氟乙丙烯分散液的浸渍	271
八、二次加工	271
第六节 四氟乙烯共聚物的应用	275
一、在电子电气工业中的应用	275
二、在化学工业中的应用	276
三、全氟磺酸离子交换膜的应用	278
参考文献	280
第五章 其它氟塑料	282
第一节 聚三氟氯乙烯	282

一、三氟氯乙烯的单体合成	282
二、三氟氯乙烯的聚合	285
三、聚三氟氯乙烯的结构	287
四、聚三氟氯乙烯的物性	291
第二节 乙烯与三氟氯乙烯的共聚物	303
一、乙烯与三氟氯乙烯的共聚合	303
二、乙烯与三氟氯乙烯共聚物的结构	305
三、乙烯与三氟氯乙烯共聚物的物性	306
第三节 聚氟乙烯	310
一、氟乙烯的单体合成	310
二、氟乙烯的聚合	312
三、聚氟乙烯的结构	314
四、聚氟乙烯的物性	316
第四节 聚偏氟乙烯	322
一、偏氟乙烯单体的合成	322
二、偏氟乙烯的聚合	324
三、聚偏氟乙烯的结构	325
四、聚偏氟乙烯的物性	327
第五节 聚三氟氯乙烯、聚偏氟乙烯、聚氟乙烯及 三氟氯乙烯与乙烯共聚物的成型工艺	336
一、树脂的加工特性及选择	336
二、模压(压缩)成型	340
三、挤压成型	343
四、注射成型	344
五、分散液加工	346
六、其它成型工艺	348
第六节 聚三氟氯乙烯、聚偏氟乙烯、聚氟乙烯及 三氟氯乙烯与乙烯共聚物的应用	350
一、密封材料	350

二、耐腐蚀材料	351
三、电气材料	353
四、建筑材料	354
五、其它材料	355
参考文献	355
第六章 含氟聚合物的等离子体化学	357
第一节 等离子体与等离子体化学	357
第二节 等离子体反应装置、操作过程和影响因素	359
一、等离子体反应装置	359
二、等离子体化学反应的操作过程	362
三、等离子体反应的影响因素	362
第三节 含氟等离子体聚合物结构及研究方法	365
一、聚合物结构的研究方法	365
二、反应条件对聚合物结构的影响	372
三、含金属的碳氟等离子体聚合膜	376
第四节 等离子体聚合历程	378
一、离子聚合和自由基聚合	378
二、等离子体诱导聚合与等离子态聚合	380
三、等离子体聚合与等离子体刻蚀	382
第五节 含氟等离子体聚合物的性能与应用	385
一、表面性能	385
二、光学性能	388
三、介电性能	390
第六节 等离子体处理	391
一、有机材料的表面氟化	391
二、氟塑料的表面改性	394
参考文献	395
第七章 氟树脂生产、加工及应用中的安全技术	397
第一节 有机氟化合物裂解气和残液气的毒性	397

一、二氟一氯甲烷裂解气	398
二、二氟一氯甲烷裂解残液气	398
三、四氟乙烯裂解残液气	399
第二节 氟塑料的热分解	400
一、氟塑料的热分解速度	400
二、氟塑料的热分解产物	401
三、氟塑料热分解产物的毒性	402
第三节 安全防护措施	405
一、氟树脂生产中的安全防护措施	405
二、氟树脂成型加工中的安全防护措施	407
三、氟塑料贮藏过程中的防护措施	409
四、氟树脂和氟塑料的碎屑处理	409
参考文献	409
附录 1 氟树脂性能	411
附录 2 国外氟树脂商品简介	416
附录 2-1 主要氟树脂商品名及制造厂家	416
附录 2-2 聚四氟乙烯(悬浮聚合)模塑粉、品级及特征	417
附录 2-3 聚四氟乙烯(乳液聚合)细粉的品级及特征	420
附录 2-4 聚四氟乙烯分散液及瓷漆的品级及用途	422
附录 2-5 填充聚四氟乙烯的品级及特征	424
附录 2-6 低分子量聚四氟乙烯的品级及用途	426
附录 2-7 聚三氟氯乙烯的品级及特征	427
附录 2-8 聚偏氟乙烯的品级及特征	428
附录 2-9 聚氟乙烯薄膜种类	429
附录 2-10 四氟乙烯与六氟丙烯共聚物的品级及特征	430
附录 2-11 四氟乙烯与乙烯共聚物的品级及特征	431
附录 2-12 四氟乙烯与全氟(正)丙基乙烯基醚共聚物 品级及特征	432

附录 2-13 四氟乙烯、六氟丙烯与全氟(正)

丙基乙烯基醚共聚物的品级及特征 432

附录 2-14 三氟氯乙烯与乙烯共聚物的品级及特征 432

附录 3 国产氟树脂的分类及品级 433

附录 3-1 国产聚四氟乙烯树脂的分类及品级 433

附录 3-2 国产四氟乙烯与六氟丙烯共聚物的品级 436

附录 3-3 国产聚三氟氯乙烯树脂的品级 436

附录 4 美国ASTM中氟塑料标准 437

附录 5 聚四氟乙烯制品轻工业部试行标准 439

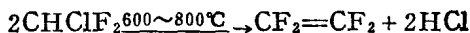
第一章 聚四氟乙烯

第一节 聚四氟乙烯的制造

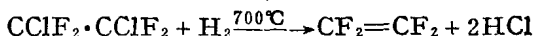
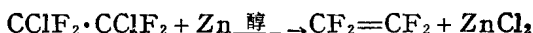
一、四氟乙烯单体的合成

四氟乙烯单体的合成方法大体可分五类：

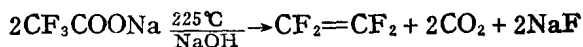
(1) 氟氯甲烷脱卤化氢



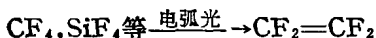
(2) 四氟二氯乙烷脱氯



(3) 三氟醋酸钠脱二氧化碳



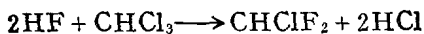
(4) 各种元素的氟化物和碳的反应

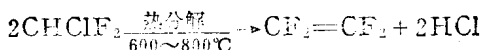


(5) 聚四氟乙烯的热分解



第(5)法是实验室制取四氟乙烯最方便的方法。第(1)法是工业生产的主要方法。





二氟一氯甲烷的热解以无充填流通的方式在用铂、银、碳等惰性材料制成的反应管中进行，反应温度为 $600 \sim 800^\circ\text{C}$ ^[1]。一般说来，反应温度越高，接触时间越长，二氟一氯甲烷的分解率就越大（图1-1），而压力越高，则二氟一氯甲烷的分解率就越小（图1-2）。反应的副产物主要是四氟乙烯的二聚体八氟环丁烷、四氟乙烯和氯化氢的化合物 $\text{H}(\text{CF}_2)_n\text{Cl}$ ($n = 2 \sim 14$)。反应副产物随分解率的上升而增大。由于反应中生成了大量氯化氢，因此制造反应器的材料必须能在高温下耐受氯化氢的腐蚀，国内一般采用铂和镍铬合金等。反应管材料不同，副反应的程度也不同。

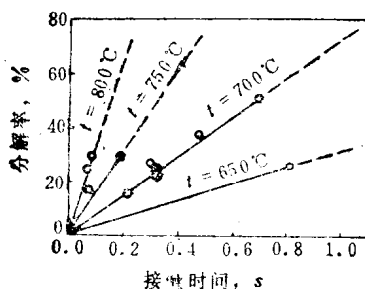


图 1-1 热分解温度、接触时间和 CHClF_2 分解率的关系

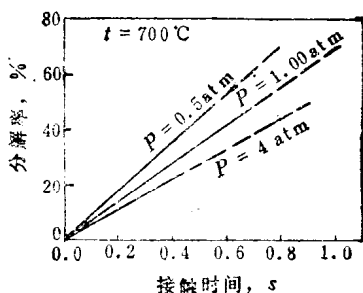
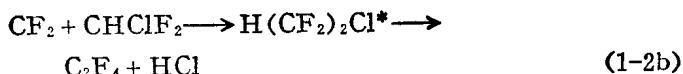


图 1-2 热分解压力、接触时间和 CHClF_2 分解率的关系

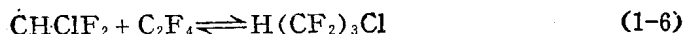
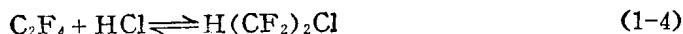
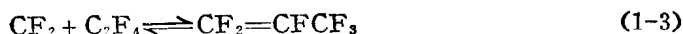
1atm=101325Pa

在101325Pa压力和 $533 \sim 750^\circ\text{C}$ 下，二氟一氯甲烷的分解反应如下^[2]：

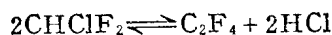
主反应



副反应



全反应



反应(1-1)、(1-1a)、(1-2)、(1-2a)的反应速度常数为

$$k_1/\text{s}^{-1} = 10^{13.84} \exp(-55.79\text{kcal}^* \cdot \text{mol}^{-1}/RT)$$

$$k_{-1}/\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 10^{8.35} \exp(-6.21\text{kcal}^* \cdot \text{mol}^{-1}/RT)$$

$$k_2/\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 10^{9.94}$$

$$k_{-2}/\text{s}^{-1} = 10^{16.66} \exp(-70.36\text{kcal}^* \cdot \text{mol}^{-1}/RT)$$

在25℃时 CF_2 的生成热为 -39.1kcal/mol ，(1-1)的活化能 E_1 为 55.79kcal/mol ，1-1a的活化能 E_{-1} 为 6.21kcal/mol 。

六十年代，日本研究了和水蒸汽共存的二氟一氯甲烷的热分解，用此法制备四氟乙烯，不但转化率与产率高，而且高沸点副产物少，易于提纯^{[3][4]}。

在热解过程中，把加热到1400℃的25~50mol%的高温

① CF_2 即： CF_2 ，二氟卡宾 (difluorocarbene)， CF_2 非常活泼，只是反应中间体，不能单独存在——著者。

• 按热化学卡换算， $1\text{cal}=4.1840\text{J}$ 。

水蒸汽送至反应管与 CHClF_2 反应, 在 $750\sim 900^\circ\text{C}$ 接触 $0.1\sim$

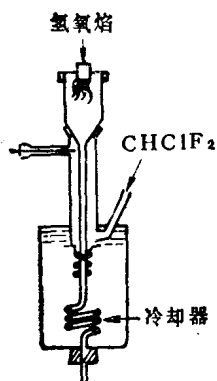


图 1-3 CHClF_2 的热分解装置

0.4 s , 这样二氟一氯甲烷的分解率可达 $60\sim 70\%$, 四氟乙烯的产率可达 $90\sim 94\%$ 。另外, 也可以把二氟一氯甲烷预热到 400°C , 再与 $950^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ 的过热水蒸汽以 $1:5\sim 10\text{ mol}$ 的比例进行混合, 送入绝热的反应器进行热分解, 反应物停留 0.05 s 后急冷。反应器的内表面积对容积的比值 $[S/V(\text{m}^2/\text{m}^3)]$ 为 130 m^{-1} 〔5〕。这样, 二氟一氯甲烷的分解率可提高到

$75\sim 85\text{ mol}\%$, 而四氟乙烯的产率仍可保持在 $90\sim 95\text{ mol}\%$ 。水蒸汽共存率与四氟乙烯产率、高沸点产物以及氟化氢产率的关系列于表 1-1。反应相的 S/V

表 1-1 水蒸汽共存率和四氟乙烯, 高沸点产物及氟化氢产率的关系

水蒸汽共存率 $\text{mol}\%$	四氟乙烯产率 $\text{mol}\%$	高沸点产物 $\text{mol}\%$	氟化氢 $\text{mol}\%$
50	79	18.6	2.4
70	87	11.1	1.9
75	93	5.3	1.7
85	95	3.3	1.7

反应器——石英制造的球形反应器, S/V —— 130 m^{-1} ; S 为内表面积; V 为容积;
热分解温度—— 800°C ;

CHClF_2 空间速度 (单位时间内 CHClF_2 的体积与水蒸汽体积之比) —— 4800
(V/V)/h;

CHClF_2 分解率—— $75\text{ mol}\%$ 。