

Д. Д. 切哥达耶夫

[苏联] З. К. 納烏莫娃著

И. С. 杜納耶夫斯卡娅

塑料

中国工业出版社

82.3
133

氣 塑 料

Д. Д. 切 哥 达 耶 夫
〔苏联〕 З. К. 納 烏 莫 娃 著
И. С. 杜納耶芙斯卡婭

沈阳市新生化工研究所翻譯組 譯

楊 光 啟 校

中 国 石 油 出 版 社

本书系根据苏联出版的Д.Д.切哥达耶夫著的“Фторопласты”一书的第二版而译出的。内容较第一版有不少的补充，尤其是氟塑料加工工艺部份作者作了较大的增补。

氟塑料是一种新型的塑料。它是各种不飽和含氟化合物的聚合物。由于这种聚合物有大量的氟原子存在，因而使它具有良好的技术性能，故有“塑料王”之称。

工业上最有价值的氟塑料有两种，即聚四氟乙烯（氟塑料-4）和聚三氟氯乙烯（氟塑料-3）。

本书主要介绍氟塑料的机械性能、化学性质和工艺性能，以及有关氟塑料在工业上的应用等方面的资料。

本书可供化工、冷冻、食品、医药、电气及无线电等工业部门的工程技术人员、科学工作者及设计人员等参考。

本书由沈阳市新生化工研究所翻译，由杨光启同志校订。

Д.Д.Чегодаев, З.К.Наумова,

Ц.С.Дунаевская

ФТОРОПЛАСТЫ

Второе, дополненное издание

ГОСХИМИЗДАТ

ЛЕНИНГРАД-1960

氟 塑 料

沈阳市新生化工研究所翻译组译

杨光启 校

化学工业部图书编辑室编辑（北京安定门外和平北路四号楼）

中国工业出版社出版（北京修麟里路丙10号）

北京市书刊出版业营业许可证出字第110号

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本 $787 \times 1092\frac{1}{32}$ ·印张 $5\frac{7}{8}$ ·字数126,000

1964年12月北京第一版·1964年12月北京第一次印刷

印数0001—5,220·定价(科六)0.75元

统一书号：15165·3012(化工-267)

前 言

本书的第一版（1956年版）很快的售完了。近来，无论在氟塑料加工成制品的方法上，还是在涂复保护涂层的方法上，都有了很多变化。这使我们感到有必要出第二版，以大量补充一些有关氟塑料-4（聚四氟乙烯）和氟塑料-3（聚三氟氯乙烯）的新资料，以及刊物上第一次出现的关于新牌号氟塑料的介绍。

本书的第一版也就是对各国文献上有关氟塑料的资料发表的初次总结。此后仅仅过了一年半（1958年），美国出版了一本同样的书^①，这本书实质上是一些早已知道的陈旧资料和美国生产氟塑料的各公司广告材料的翻版。

以乙烯氟代衍生物的聚合物为主的塑料，最早出现于四十年代中期。但是，实现氟塑料的生产在技术上是有很大困难的。所以迄今为止，氟塑料的生产还仅限于少数几个国家；例如，生产聚四氟乙烯的只有美国（Teflon）、英国（Fluon）、苏联（Фторопласт-4）、意大利（Algoflon）、西德（Hostaflon TF）和法国（Soreflon）；生产聚三氟氯乙烯的只有美国（Kel-F, Fluorothene-genitron）、西德（Hostaflon）、苏联（Фторопласт-3）和捷克斯洛伐克（Teflex）。

苏联氟塑料-4的生产开始于1949年，氟塑料-3的生产开始于1951年。这两种塑料以及本书所叙述的其它牌号的氟塑料的生产之所以成为可能，主要是由于列宁格勒聚合塑料科学研究所（НИИПП）氟塑料试验室所做的工作。这项研

① Merrit A. Rudner, Fluorocarbons, N. Y., 1958.

IV

究工作是在試驗室主任Л. В.切列施开維奇 (Черешкевич) 领导下进行的。这个試驗室还研究出了氟塑料加工成制品的方法和涂复保护涂层的方法。

制造較為复杂制品 (如波紋管、閥件、管子等等) 的某些特殊方法, 是在莫斯科塑料科学研究院 (НИИПМ) 的試驗室研究的。这些方法由于没有普遍意义, 本书未加以介紹。

本书所引用的关于氟塑料的性能及其加工方法的資料除了摘自期刊或其它来源 (文中均有注明) 外, 其余均根据聚合塑料科学研究院氟塑料試驗室的工作結果。

参加这些研究工作的主要有: Л. В.切列施开維奇、З. К. 納烏莫娃 (Наумова)、В. А. 馬尔加科娃 (Мартякова)、А. В. 耶高洛娃 (Егорова)、В. А. 阿尔留克 (Арлюк)、Ц. С. 杜納耶芙斯卡婭 (Дунаевская)、Л. И. 格拉切娃 (Грачева)、Т. Н. 捷蓮科娃 (Зеленкова)、Д. Д. 切哥达耶夫 (Чегодаев)、В. И. 伊瓦諾娃 (Иванова)、А. А. 庫茲涅佐娃 (Кузнецова)、Н. Е. 雅芙金娜 (Явзина)、Н. А. 布戈尔科娃 (Бугоркова) 和К. А. 西沃格拉科娃 (Сивогорова)。

对所有为本书的編写提供了宝贵資料或給予經常帮助工作的同志, 著者在此謹致以深切的謝意。

本书的編写工作主要是由 Д. Д. 切哥达耶夫完成的, 其中第三章及第五章 (氟塑料-4和氟塑料-4Д) 有З. К. 納烏莫娃参加, 第六章及第八章 (氟塑料-3和氟塑料-3М) 有Ц. С. 杜納耶芙斯卡婭参加, 第四章 (氟塑料-4的加工) 有Л. В. 切列施开維奇参加。

目 录

前言

第一章 結晶度及其对聚合物机械性能的影响.....	1
第二章 分子量和流动性	22
第三章 氟塑料-4.....	27
冷流动性	41
化学稳定性	48
应用范围	49
第四章 氟塑料-4的加工	54
加工过程的原理	54
錠料的制备	55
复杂形状制品的制造	62
尺寸精确的制品的制造	67
薄膜的制造	70
氟塑料-4的焊接	73
氟塑料-4的管子	76
氟塑料-4的柱塞挤出	80
氟塑料-4的粘結	85
安全技术	89
多孔氟塑料-4的制造	93
第五章 氟塑料-4II	95
第六章 氟塑料-3.....	104
化学稳定性	121
应用范围	128

VI

第七章	氟塑料-3的加工.....	131
第八章	氟塑料-3M	139
第九章	应用悬浮体的几个主要问题	146
第十章	氟塑料-3的悬浮体	161
	涂层的涂复方法	162
	悬浮液的保存	166
第十一章	氟塑料-4П 的悬浮体	167
	涂层和薄膜的制取	169
	氟塑料-4П 的悬浮体在浸渍多孔材料上的应用	172
第十二章	氟塑料加工过程中的安全技术	176

第一章 結晶度及其对聚合物 机械性能的影响

本书所介紹的各种氟塑料都是結晶聚合物。聚四氟乙烯（氟塑料-4）和聚三氟氯乙烯（氟塑料-3）有着极为明显的結晶度。变性的聚三氟氯乙烯（氟塑料-3M）也是結晶聚合物，不过它的結晶速度要慢得多，因而在一般使用条件下可以保持很低的結晶度（淬火）。

氟塑料的結晶度对其很多性能有着决定性的影响。因此，对結晶聚合物在負荷、加热作用下以及其它使用制品的条件下的特性，必須有清楚的了解，以免在使用氟塑料时，发生錯誤和困难。

聚合物的分子，特別是能够結晶的聚合物的分子，是由許多重复排列的原子团組成的长鏈。这种鏈的长度要比其厚度大数百倍以至数千倍。此外，在任何聚合物的样品中，总存在着許多由数量不等的鏈节組成的长度各异的鏈型分子。因此，聚合物晶体的結構与一般低分子物质晶体的結構有着本质的不同。只有遵照一定的結晶条件，才有可能使聚合物的鏈型分子形成規整界面的晶体。P. H. 提尔 (Till) ①在将聚乙烯窄級份（指分子量）极稀的热溶液(0.06%)冷却时，制得了聚乙烯的单晶。如果用較浓的溶液，尤其是未經分級的聚合物熔体进行結晶时，不可能制得单个的規整界面的晶

① P. H. Till, J. Polymer Sci., 24, 301(1957).

体。其主要障碍在于分子的紊乱性，以致分子不能自由地排列成規整的晶体結構。

所以，大部份聚合物在一般条件下（例如由聚合物压制制品或由粘性的浓溶液成膜时），鏈型分子不可能全部进入晶格，因为这种鏈型分子非常长而且具有柔韌性。在弯曲而紊乱的整个聚合物鏈中，只有个别区域具有規整的結構，为了区别于規整界面的晶体，特将这些个别区域称为雜晶，其中只有由数量多寡不等的鏈节組成的鏈的一小部份才是規則定向的。鏈型分子有些部分因其末端与其它分子間的紊乱性，不能在雜晶中排列成規整的晶体結構，所以鏈型分子在这里形成了无序排列的非晶区。非晶区是雜晶的直接延續，它将各雜晶紧密地連結成一个整体。

因此，在結晶聚合物中，除了在极少数的情况下存在有單純的具規整界面的晶体外，晶态和非晶态几乎总是同时并存的。在聚合物的晶区与非晶区之間，不可能划出严格的界綫或使它們彼此分开，因为这是由雜晶連續过渡到非晶区的一种物质。因此，不能采用一般“相”的含意，存在着两种相——晶相和非晶相。但是，聚合物中由这一状态过渡到另一状态，即由結晶态过渡到非晶态的界限还是存在的；虽然不采用“相”这个術語，但可以說聚合物中含有晶态物质，并以結晶度（一般以%計）来表示其含量。

任何聚合物的結晶度都不是一个常数，它不仅随着聚合物鏈节排列成規整結構的能力和制备聚合物样品的条件而改变，并且也根据測量該样品結晶度时的溫度而变更。

不同聚合物的結晶度可以有不同的变化范围。例如，由氟塑料-3可以制成由30%到80—85%結晶度的样品，由氟塑料-4可以制成結晶度变化范围窄得多的样品（由50%到65—

70%),但是經聚合制得粉末狀的氟塑料-4則可達到97%的結晶度。有某些結晶能力根本很低的聚合物,其結晶度只有百分之几的變化。

聚合物的結晶能力和結晶速度主要取決於以下兩個相互關聯的基本因素:首先,要看綫型分子中有無支鏈存在,如有支鏈存在,則決定於支鏈的大小及數量;其次,要看分子柔韌性的大小。

為保證雜晶有可能生成,分子的柔韌性是必要的。雜晶總是可以完全無序地在各個方向分布排列。同一個長鏈分子可能通過數個雜晶,而在非晶區——在定向不同的雜晶之間,鏈型分子應該是彎曲的。如果分子的柔韌性小,便很難形成雜晶,因此某些分子較硬的聚合物的結晶能力是有限的。

如果聚合物的分子具有足夠的柔韌性,只要它的分子沒有太多的局部粗厚處、側鏈或長支鏈,聚合物便可結晶。

如果局部的粗厚和巨大的側鏈是沿着分子的鏈長排列,並且側基的交替和其間的角度具有嚴格一定的規則,那麼局部的粗厚和巨大的側鏈將不會妨礙結晶。在鏈節中沒有立體異構現象的這種聚合物叫做等規聚合物(等規就是按同樣規則排列的意思)。

根據G.納塔(Natta)①的資料,通常被認為不能結晶的聚苯乙烯有可能製成等規的變性體,它能夠結晶,而且在結晶狀態下,其性質與廣泛使用的非晶形的聚苯乙烯有着極顯著的區別。

鏈節中有立體異構現象存在(即沒有等規性)時,便不可能結晶。因此,聚氯乙烯顯然是不能結晶的②,而聚偏氯

① G. Natta, J. Polymer Sci., 16, 143 (1955).

② C. W. Bunn, O. R. Howells, J. Polymer Sci., 18, 307 (1955).

乙烯因为不可能不是等規的，因此能很好地結晶。

聚三氟氯乙烯（氟塑料-3）的結晶速度很大，因而可能有很高的結晶度（达 80—85%）。考虑到这种聚合物鏈节的非对称性，故可断定它的結構是等規的。

聚合物具有等規性时，即使象苯环（如在聚苯乙烯中）这样大的側鏈也不致妨碍結晶。如果沿着鏈长缺乏排列的規则性，則极小的側基和支化也会严重的妨碍結晶。

由于聚合过程本身进行时条件的影响，或者单体中含有少量杂质，聚合物可能发生支化。聚乙烯便是因聚合条件而影响其所制得聚合物支化度的鮮明例子：在金属有机催化剂存在和低压下，可以制成几乎沒有支化的聚乙烯；而在高压下，則可制得具有高度支化的聚乙烯。

变性的聚三氟氯乙烯——氟塑料-3M 可以作为聚合物的支化度影响結晶度的例子。

在氟塑料-3M 的鏈中，有支化度的存在已由間接的，但是相当可靠的方法^①得到了証实。实验时使用的是具有不同分子量的氟塑料-3M 的悬浮体，分子量可以根据失强溫度（失强溫度指标）来判断。非晶形聚合物（如聚苯乙烯）的失强溫度与分子量成正比。

測定氟塑料-3M 的分子量有很大困难，因为它在低溫下不溶解。但是，根据失强溫度指标却能相当可靠地判断其分子量。

用失强溫度分別为 245°C、265°C 及 290°C 的三种氟塑料-3M 的悬浮体样品制成了在同一溫度下、在相同時間內熔

① 本工作是在聚合塑料科学研究院，由Л.В.切列施开維奇，Л.Д.切哥达耶夫，И.С.杜納耶夫斯卡婭，А.А.庫茲涅佐娃及Л.И.格拉切娃等进行的。

融的薄膜。因为失强温度为 290°C 的样品在更低的温度下不熔，所以把熔融温度定为 $290\text{—}300^{\circ}\text{C}$ 。薄膜熔融后，再重新测定失强温度。其实验结果列于表 1。

表 1 失强温度对氟塑料-3M热稳定性的影响

始用聚合物的失强温度（用在 240°C 下压制的样品测得）， $^{\circ}\text{C}$	聚合物在 $290\text{—}300^{\circ}\text{C}$ 下于100 分钟内熔融后的失强温度（用切下的薄膜样品测得）， $^{\circ}\text{C}$	经淬火的薄膜 在 150°C 下长时间加热后，相对伸长率的变化（可结晶性）
245	245	相对伸长率猛烈降低
265	260	无变化
290	190	变脆，伸长率为零

此外，还用上面三种悬浮体按照同样条件制成了薄膜，淬火后置于恒温箱内，在 150°C 下保持很长时间。加热前，各薄膜的相对伸长率都很高（约200%），失强温度为 260°C 的薄膜在加热后保持相对伸长率几乎不变，其它两种薄膜则发生高度结晶，大家知道，这会引起相对伸长率的降低。

又用失强温度为 290°C 的聚合物以压制法在 240°C 下制成的样品，与所有薄膜一同放入 150°C 的恒温箱中，加热后，此样品表现了很高的相对伸长率。

这些实验表明，起始失强温度为 245°C 的聚合物有着较高的耐热性，因为在 290°C 下加热未使它的分子量降低。但在结晶速度上，它实际上与未经改性的氟塑料-3几乎没有差别。

起始失强温度为 265°C 的聚合物，其耐热性虽然略有降低，但还是相当高的，因为在 290°C 的温度作用下，分子量降低得并不大。同时，在 150°C 下加热不会引起样品的显著

結晶，这是它与未改性的氟塑料-3 极不相同之处。

最后，起始失强温度最高 (290°C) 的聚合物在 290°C 下熔融时发生强烈分解，分子量急剧下降。 290°C 时在熔融前其結晶能力极低，这可在 240°C 下（即在不引起聚合物热解的温度下）压制成的样品仍保持有相对伸长率上看出。但在 290°C 下加热后引起聚合物强烈的分解，其結晶能力变得极高。

大家知道，样品的平均分子量越高，聚合物的热解速度越快。不过，在同样的加热条件下，如果分子结构相同，高分子量样品的分解速度并不会“超过”低分子量样品。不同样品的分子量，在同样条件下热解后，只会相互接近、拉平。

在 290°C 下熔解的结果表明，在起始失强温度为 290°C ，亦即分子量最大的聚合物中，有一些键的强度比聚合物綫型键中的一般键为低。这些强度較低的键只能是支化节点处的键，大家知道，它們总是不如綫型键中的键牢固。因此，在失强温度为 290°C 的聚合物中，支键之长度足以大大削弱支化节点处键的强度，其密度亦足以降低聚合物的結晶能力。

同样地，在失强温度为 265°C 的聚合物中，支键应当比較短，因为它几乎没有削弱节点处的键，但是也相当稠密，这从它对結晶的障碍便可看出。最后当失强温度为 245°C 时，則側面支键是很短的，以致不会妨碍結晶，也不会削弱节点处的键。

結晶聚合物的物理机械性能具有某些为其所独有，而非晶形聚合物不具备的特点。在实际使用时，必須考虑到这些特点，以免在計算这些材料制件的强度时发生錯誤。有时，結晶聚合物的这些特性使它有可能制成提高强度的材料，

例如，制成强度超过许多金属的薄膜及细丝^①。

如果将结晶聚合物的样品拉伸，并连续测量施加的应力和样品的相应伸长率，则根据记录，可得出由三段截然不同的线段组成的拉伸特性曲线（图1）。拉伸初期（线段I），伸长率与应力成正比。与此线段相应的变形是完全可逆的。

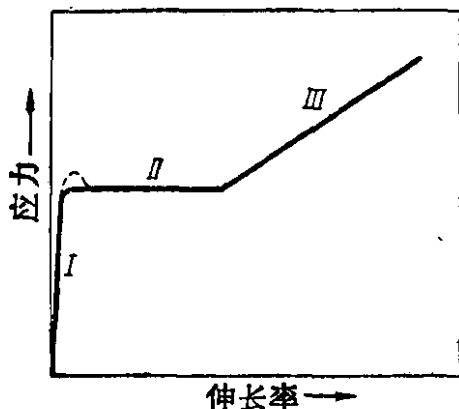


图1 结晶聚合物的拉伸特性曲线

应力达到某一特定值后，曲线便急剧折曲。这时，应力常常发生微小的跳动（虚线所示；当然，这种跳动只有在掀开通常能经受住张力试验机最大负荷的棘轮时才能看到）。线段II相当于拉伸期，这时应力恒定，而伸长率则迅速增长。此时，样品上生成所谓“细颈”，也就是在样品的某处产生过紧现象。这种细颈有时可同时出现两 three 处。随后细颈两端向外延伸，细颈长度不断增加，直到整个样品的工作长度均变成细颈为止。值得指出的是，在线段II所表征的整个拉伸过程中，样品细颈部分的横断面积与样品细颈外的横断面积，均保持不变。因此，与线段II相应的整个拉伸过程仅限于细颈的部份内。

按照B.A.卡尔金及T.И.索高洛娃^②所发展的概念，线段I相当于聚合物的再结晶过程。这时不规则排列的雏晶被

① 关于聚合物的结晶性质及其对机械性能的影响可参阅：

В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Успехи химии, 24, 785 (1955) 及 Г. М. Бартнев, Успехи химии, 24, 815 (1955).

② В. А. Каргин, Т. И. Соголова, ЖФХ, 27, 1039, 1208, 1213, 1325 (1953).

破坏,而沿拉伸方向产生一种新的定向雛晶。在这种情况下,雛晶的破坏过程与熔融过程相似。熔融时由于分子热运动加剧的结果,雛晶疏散开,雛晶遭到破坏,使分子間保持其在晶格中相互的作用力等于零。在拉伸聚合物时,也会发生这种在低温下的熔融现象;施加外部拉应力时,可以使雛晶的熔点降低 $100-300^{\circ}\text{C}$ 。这种应力极力将与拉伸方向成大角度排列的雛晶中的分子部分相互拉开,而将与拉伸方向成小角度或平行排列的雛晶中的分子部分拉近(这里所说的雛晶排列可认为是与雛晶中鏈状分子的排列一致的)。结果,与拉伸方向成大角度排列的雛晶被破坏,而与之成小角度排列的雛晶則得到增长。在这种再結晶过程中,結晶度是不变的。

样品工作部分轉变成細頸时的应力以样品的最初横断面积計,称为再結晶应力,而拉伸曲綫的綫段Ⅱ則可称为“平綫”。

相应于綫段Ⅱ的变形在同样的温度下是不可逆的。这种不可逆的拉伸过程称为冷拉伸或冷流动。

这种再結晶过程也发生在其它形式的变形中,如压縮、輾压等。这时,雛晶的定向可能是直綫型的(拉伸或輾压时),也可能是平面的(压縮时)。

当样品的整个工作部分在拉伸时均变为細頸,并且不可逆变形亦已达到可能的最大值时,应力便又重新开始增大,于是曲綫过渡到綫段Ⅲ。相当于这一綫段的伸长率差不多与应力的增大成正比例增长,不过綫段Ⅲ远小于綫段Ⅰ的傾斜角。綫段Ⅲ所表示的变形在同样温度下大部分是可逆的。

因此,在恒温下,結晶聚合物的变形可分为:取消拉应力后发生收縮的可逆部分和主要由綫段Ⅱ所表示的不可逆部分(剩余变形);出現剩余变形的原因是由聚合物的再結晶

过程造成的。

加热已拉伸的样品时,剩余变形会有或多或少的消失(视加热温度而定),样品亦发生收缩。当温度达到各种聚合物所特定的温度(晶体的熔点)时,剩余变形便完全消失,样品亦收缩到最初的(拉伸前的)长度。

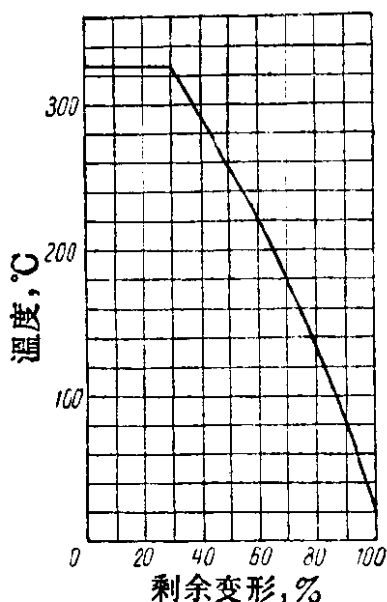


图 2 在 20°C 下拉伸的氟塑料-4 的收缩率与温度的关系曲线

图 2 所示为氟塑料-4 拉伸样品的收缩与温度的关系曲线^①。横坐标轴表示剩余变形(以%计),以样品在 20°C 时的剩余变形值为 100%,此值是样品在该温度下所能拉伸的最大剩余变形值。

从图 2 中可以看出,样品在 100°C 时的收缩率为 20°C 时剩余变形值的 15%,加热到 200°C 时的收缩率约为 20°C 时的 35%,300°C 时的收缩率约为 20°C 的 60%,而当加热到 327°C 时,剩余变形便完全消失。若以收缩与被拉伸样品的整个长度相比,那么,根据氟塑料-4 的剩余变形一般约等于拉伸前样品原来长度的 200%,收缩率约为: 100°C 时——10%, 200°C 时——23%, 300°C 时——40%, 327°C 时——67%。

由“平线”(图 1, 线段 II)的高度所确定的再结晶应力(即引起很大剩余变形的应力),取决于聚合物的类型、

① 根据 Л. Я. 卡尔波夫(Карпов)物理化学研究所的资料。

結晶度及拉伸时的溫度。

对于同一个聚合物來說，样品的結晶度越高，再結晶的

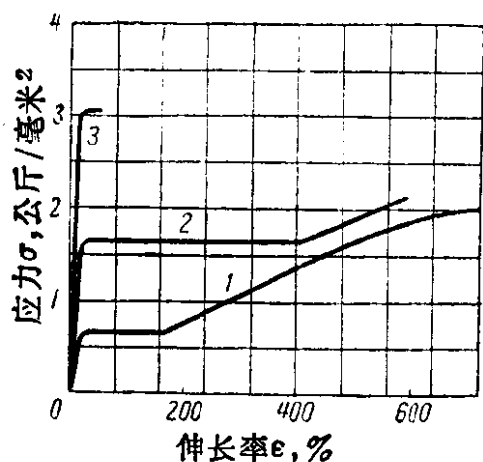


图 3 氟塑料-3的再結晶应力与結晶度的关系

1—淬火的样品； 2—空气冷却的样品；
3—緩慢冷却的样品；

拉伸是在80°C下（高于 T_c ）进行的

应力則越大。图 3 所示为不同結晶度之聚合物的三种典型拉伸曲綫。曲綫 1 根据結晶度为30—40%的样品取得，曲綫 2 是以結晶度約为 60% 的样品取得，曲綫 3 則以結晶度約为80%的样品取得。結晶度很高时，有些聚合物便变得很脆，这样就会使样品在延伸（再結晶）尚未結束前便发生早期断裂，

此时“細頸”只占样品工作长度的一小部份。由于再結晶过程仅局限于細頸部份內，所以在测知样品工作长度的拉伸部份及未拉伸部份之后，便可近似地計算出，如果不发生早期断裂，曲綫 3 平綫部分的长度。計算表明，图 3 所示曲綫 3 的平綫长度可大大超过曲綫 2 的平綫长度，約为它的六倍。

图 4 是不同結晶度的氟塑料-4 样品的拉伸曲綫。氟塑料-4只有在結晶度极高时（85%以上），才产生脆性，这在实际的样品中是很难达到的。比較图 3 和图 4 可以看出，氟塑料-3 和氟塑料-4 的平綫长度同样取决于結晶度。

不过，这些聚合物的結晶度是随雛晶的增长而增高的；結晶度越高，雛晶的平均值也越大。因此，平綫长度看来是取决于結晶度的。图 5 所绘的一系列曲綫是由清漆薄膜在不同干燥和热 处理条件下制得的氟特綸（Фторлон）样品的拉