



“十二五”国家重点图书
合成树脂及应用丛书

氟树脂 及其应用

■ 江建安 编著



化学工业出版社



“十二五”国家重点图书
合成树脂及应用丛书

氟树脂 及其应用

■ 江建安 编著



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书从氟树脂的特征、分类入手,分别介绍了氟树脂的单体制造和性质,非熔融氟树脂,可熔融氟树脂,功能性氟树脂的制造、加工与应用,并简要介绍了氟橡胶生产、性能与应用及氟树脂生产与加工中的环保问题。全书理论上简明扼要,更加注重工艺过程中相关制造技术的论述。

本书对于从事氟树脂产品设计、开发及应用的技术人员有很好的参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

氟树脂及其应用/江建安编著. —北京:化学工业出版社, 2013. 8
(合成树脂及应用丛书)
ISBN 978-7-122-17892-3



I. ①氟… II. ①江… III. ①热塑性树脂
IV. ①TQ322.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 150492 号

责任编辑:仇志刚 翁靖一

装帧设计:尹琳琳

责任校对:陶燕华

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:北京云浩印刷有限责任公司

装 订:三河市前程装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张28 $\frac{3}{4}$ 字数586千字 2014年1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:98.00元

版权所有 违者必究

京化广临字2013—21号



《合成树脂及应用丛书》编委会

高级顾问：李勇武 袁晴棠

编委会主任：杨元一

编委会副主任：洪定一 廖正品 何盛宝 富志侠 胡 杰

王玉庆 潘正安 吴海君 赵起超

编委会委员（按姓氏笔画排序）：

王玉庆 王正元 王荣伟 王绪江 乔金樑

朱建民 刘益军 江建安 杨元一 李 杨

李 玲 邴涓林 肖淑红 吴忠文 吴海君

何盛宝 张师军 陈 平 林 雯 胡 杰

胡企中 赵陈超 赵起超 洪定一 徐世峰

黄 帆 黄 锐 黄发荣 富志侠 廖正品

颜 悦 潘正安 魏家瑞

Preface 序



合成树脂作为塑料、合成纤维、涂料、胶黏剂等行业的基础原料，不仅在建筑业、农业、制造业（汽车、铁路、船舶）、包装业有广泛应用，在国防建设、尖端技术、电子信息等领域也有很大需求，已成为继金属、木材、水泥之后的第四大类材料。2010年我国合成树脂产量达4361万吨，产量以每年两位数的速度增长，消费量也逐年提高，我国已成为仅次于美国的世界第二大合成树脂消费国。

近年来，我国合成树脂在产品质量、生产技术和装备、科研开发等方面均取得了长足的进步，在某些领域已达到或接近世界先进水平，但整体水平与发达国家相比尚存在明显差距。随着生产技术和加工应用技术的发展，合成树脂生产行业和塑料加工行业的研发人员、管理人员、技术工人都迫切希望提高自己的专业技术水平，掌握先进技术的发展现状及趋势，对高质量的合成树脂及应用方面的丛书有迫切需求。

化学工业出版社急行业之所需，组织编写《合成树脂及应用丛书》（共17个分册），开创性地打破合成树脂生产行业和加工应用行业之间的藩篱，架起了一座横跨合成树脂研究开发、生产制备、加工应用等领域的沟通桥梁。使得合成树脂上游（研发、生产、销售）人员了解下游（加工应用）的需求，下游人员了解生产过程对加工应用的影响，从而达到互相沟通，进一步提高合成树脂及加工应用产业的生产和技术水平。

该套丛书反映了我国“十五”、“十一五”期间合成树脂生产及加工应用方面的研发进展，包括“973”、“863”、“自然科学基金”等国家级课题的相关研究成果和各大公司、科研机构攻关项目的相关研究成果，突出了产、研、销、用一体化的理念。丛书涵盖了树脂产品的发展趋势及其合成新工艺、树脂牌号、加工性能、测试表征等技术，内容全面、实用。丛书的出版为提高从业人员的业务水准和提升行业竞争力做出贡献。

该套丛书的策划得到了国内生产树脂的三大集团公司（中国石化、中国石油、中国化工集团），以及管理树脂加工应用的中国塑料加工工业协会的支持。聘请国内 20 多家科研院所、高等院校和生产企业的骨干技术专家、教授组成了强大的编写队伍。各分册的稿件都经丛书编委会和编著者认真的讨论，反复修改和审查，有力地保证了该套图书内容的实用性、先进性，相信丛书的出版一定会赢得行业读者的喜爱，并对行业的结构调整、产业升级与持续发展起到重要的指导作用。

袁晴棠

2011 年 8 月



化工新材料在现代文明发展中发挥着越来越重要的作用。当人们在不断地创造人类文明史上一个个奇迹，过着越来越舒适的生活、享用便捷的现代化交通和信息交流与传输，乃至不断征服宇宙空间时，无不有赖于化工新材料不可替代性的支撑。以聚四氟乙烯为代表的氟树脂在化工新材料中以其突出的耐热性、耐化学性、不黏性和低摩擦性等成为综合性能优异的一类，更是在很多非常苛刻或其他材料难以胜任的工作环境中在关键部位发挥了特殊作用。因此，以氟树脂为代表的氟材料受到世界上主要国家的高度重视。20 世纪 80 年代以来，随着我国国民经济的快速发展，氟材料科技、工业化生产和加工应用也得到了飞速地发展，就产能而言，我国已成为世界生产大国。与此同时，对于发展有机氟工业的氟资源开发和保护、氟材料品种和质量的进步、加工应用向广度和深度的发展等也越来越受到关注。

《氟树脂及其应用》是在《合成树脂及应用》丛书编委会的统一规划和指导下编著的。《氟树脂及其应用》作为丛书的一个分册，遵照丛书编委会对整套丛书的编写指南，将自己的服务方向确定为主要面向产业一线从事实际科研开发、生产、加工应用和提供售后技术服务的工程技术人员和企业的各级领导和管理人员，注重内容的知识性、信息性和先进性，树脂合成部分深浅适度、避免过多深奥的理论描述与冗长的公式推导，加工应用强调重点，既立足当前先进技术水平，又展示最新的技术和应用成果。编著者从国内实际出发，一方面着重编写氟树脂的合成、性质和应用，另一方面将同属氟聚合物而且单体基本相同的含氟弹性体（也称为氟橡胶）的合成和加工应用也列入本书。同大多数国内外已见到的同类著作在提到相关单体时过于简单且主要集中在用反应方程式表达制造方法相比较，本书以较多篇幅撰写了氟树脂和氟橡胶单体的制造技术和它们的性质，期望给从事氟聚合物科研、生产、设计和产品加工应用的

实际工作者带来方便。

从早期发现和开发氟聚合物以来,历经 70 余年,主要是欧美发达国家的一些跨国公司和他们支持的高校及前苏联的研究院所等通过大量的基础研究、应用研究和工程研究等,在积累了大量有成效的实际经验的同时,作为这些经验的结晶,形成了很多系统化的理论知识,出版了不少优秀的专著,从不同的层面推动了氟聚合物技术的深化和发展。国内以往的一些有关著作,较多是英国、日本等原版书的译著,近十多年来,也开始出现国内作者编著的氟聚合物专著,似乎还是凤毛麟角,而且显得过分靠近学院式。在从氟化工大国走向氟化工强国的过程中,我们更迫切需要在吸收国外已创建的知识基础上总结国内几代氟化工人艰苦奋斗积累的知识和技术经验,编写和出版自己的氟化工专著。这对于普及和提高我国氟聚合物产业界的理论知识和技术水平一定会有参考和推动作用。这也是本书编著时作者希望实现的愿望之一。

本书共 10 章,第 1 章绪言,内容涉及发展历史,氟树脂的基本特性、分类及主要品种、氟树脂和氟资源概况、国内外发展现状等;第 2 章氟树脂用主要单体,介绍了 TFE、HFP、VDF、VF、CTFE、HFPO、PPVE、PSVE、VF 及其他一些特殊单体的制造和性质等;第 3、4 章分别为非熔融性氟树脂和可熔融加工氟树脂的制造;第 5 章功能性氟树脂的合成;第 6 章氟树脂的基本特性;第 7、8 章分别为非熔融性氟树脂和可熔融加工氟树脂的加工及应用;第 9 章氟橡胶的制造、性能、加工及应用;第 10 章介绍氟树脂生产和加工中的安全和环保。在第 2 章中,尽可能详细地收集了工作中需要而常不易得到的性质数据。各章节中尽量多列入一些有参考价值的信息资料。依惯例,对于大量频繁使用的氟树脂及各种单体、化学物质、技术术语的英文简称或缩写等均列表注释。附录中收集了国内外各典型厂商生产的非熔融性氟树脂、可熔融加工氟树脂的品种、牌号及主要性能。相对而言,国内的品种、牌号信息不够齐全,期望能在以后补上。

本书的编写得到《合成树脂及应用》丛书编委会的指导和关心,杨元一主任和氟硅工业协会专家委员会富志侠主任推荐我承担本书的编写工作,并在内容设置上提出了宝贵意见。早年曾长期在上海市有机氟材料研究所担任所长的有机氟行业老前辈姚锡福先生不但给予很多鼓励,更欣然同意担任审校,提出了不少修改补充意见。编者从工作四十多年的上海市有机氟材

料研究所和上海三爱富新材料股份有限公司吸取了有机氟材料研究的丰富营养，不断地向前辈学习、与同事切磋研讨，有很多机会同国内外同行专家交流和讨论，从中积累了写作这本书所必不可少的知识和资料，这些都是能够完成这本书的关键因素。作者表示深深的谢意。

《氟树脂及其应用》一书涉及的内容和技术领域，无论是广度还是深度都远远超过编者的知识和能力所能胜任，特别是新的制造技术和应用技术的发展更是日新月异，完成这本书的写作，深感力不从心，同自己原来想象的自有不少距离，遗漏和不当在所难免，望各位同仁和广大读者不吝赐教，容日后有机会补正。

编者
2013 年 4 月



第 1 章 绪言 1

1.1 氟树脂/氟橡胶的发展历史	1
1.1.1 氟树脂/氟橡胶的起源	1
1.1.2 从实验室到商业化	5
1.2 氟树脂的基本特性	9
1.2.1 PTFE 的基本特性	9
1.2.2 可熔融加工氟树脂的基本特性	9
1.3 氟树脂的分类及主要品种	10
1.3.1 非熔融加工氟树脂	10
1.3.2 可熔融加工氟树脂	11
1.4 氟树脂的主要资源情况	13
1.4.1 氟树脂同氟资源的关联	13
1.4.2 世界和中国氟资源的分布	14
1.4.3 氟资源开采和消费情况	15
1.4.4 问题和对策	17
1.5 国内外氟树脂发展现状	18
1.5.1 主要生产商、产能、装置规模及分布	19
1.5.2 技术发展现状	22
1.5.3 主要应用领域及消费量	25

第 2 章 氟树脂用主要单体 34

2.1 氟树脂用主要单体及生产方法	34
2.1.1 四氟乙烯	34
2.1.2 六氟丙烯	39
2.1.3 偏氟乙烯	44
2.1.4 三氟氯乙烯	47
2.1.5 六氟环氧丙烷	49
2.1.6 全氟烷氧基乙烯基醚类	53
2.1.7 其他含氟单体	62

2.1.8 乙烯/丙烯	64
2.2 氟树脂用单体的主要性质	64
2.2.1 TFE 的主要性质	64
2.2.2 HFP 的主要性质	66
2.2.3 VDF 的主要性质	67
2.2.4 CTFE 的主要性质	68
2.2.5 HFPO 和 PPVE/PMVE 的主要性质	68
2.2.6 乙烯、丙烯的主要性质	69
2.2.7 VF 的主要性质	69
参考文献	70

第3章 非熔融性氟树脂的制造 71

3.1 概述	71
3.2 聚四氟乙烯的制造	73
3.2.1 悬浮法聚四氟乙烯树脂	73
3.2.2 分散法聚四氟乙烯树脂	82
3.2.3 聚四氟乙烯浓缩水分散液	89
3.2.4 APFO 禁用和替代	92
3.2.5 聚四氟乙烯的改性	99
3.2.6 低分子量聚四氟乙烯粉	100
3.3 聚四氟乙烯树脂的产品规格及质量标准	104
3.3.1 悬浮 PTFE 树脂的基本性质及表征	105
3.3.2 分散 PTFE 树脂的性能表征	106
3.3.3 PTFE 分散浓缩液的性能表征	107
参考文献	108

第4章 可熔融加工氟树脂的制造 109

4.1 概述	109
4.2 聚全氟乙丙烯	111
4.2.1 FEP 树脂的聚合过程	111
4.2.2 后处理	121
4.2.3 FEP 树脂浓缩乳液的制造	122
4.2.4 FEP 树脂细粉的制造	122
4.3 聚偏氟乙烯的制造	122
4.3.1 概述	122
4.3.2 聚偏氟乙烯的乳液聚合	123
4.3.3 偏氟乙烯的悬浮聚合	126
4.3.4 引发体系评价和乳液/悬浮聚合的比较	127

4.3.5 聚偏氟乙烯的溶液聚合	129
4.4 乙烯和四氟乙烯共聚树脂的制造	129
4.4.1 概述	129
4.4.2 聚合过程及工艺	130
4.5 可溶性聚四氟乙烯树脂的制造	138
4.5.1 概述	138
4.5.2 非水介质聚合法（制备全氟烷氧基乙烯基醚聚合物）	139
4.5.3 水相介质聚合法	143
4.5.4 PFA 树脂生产的后处理	145
4.6 CTFE 基氟树脂的制造	150
4.6.1 聚三氟氯乙烯树脂（PCTFE）的制造	151
4.6.2 乙烯和三氟氯乙烯共聚树脂（ECTFE）的制造	152
4.6.3 基于 CTFE 室温固化氟涂料用共聚树脂（PFEVE）的制造	152
4.7 TFE、HFP、VDF 三元（THV）共聚树脂的制造	155
4.8 其他可熔融氟树脂的制造	155
4.8.1 聚氟乙烯的制造	155
4.8.2 无定形透明氟树脂的制造	158
4.9 超临界 CO ₂ 中的聚合反应	160
4.9.1 概述	160
4.9.2 合成可熔融加工氟树脂	161
4.10 可熔融氟树脂的表征方法	162
4.10.1 聚全氟乙丙烯	162
4.10.2 聚偏氟乙烯	164
4.10.3 可溶性聚四氟乙烯	166
4.10.4 乙烯和四氟乙烯共聚树脂	167
4.10.5 聚氟乙烯	168
4.10.6 无定形透明氟树脂	170
4.10.7 THV 三元氟树脂	171
参考文献	172

第 5 章 功能性氟树脂的合成 173

5.1 全氟磺酸离子交换树脂的合成	174
5.1.1 概述	174
5.1.2 共聚合反应	174
5.1.3 全氟磺酸离子交换树脂的后处理	176
5.1.4 全氟磺酸离子交换树脂的表征和质量控制	177
5.1.5 全氟磺酸离子交换树脂的主要应用	180
5.2 全氟羧酸离子交换树脂的合成	181

5.2.1 共聚合反应	182
5.2.2 全氟羧酸离子交换树脂的后处理	184
5.2.3 全氟羧酸离子交换树脂的表征和质量控制	184
5.3 全氟离子膜的加工技术	187
5.3.1 单膜制造	187
5.3.2 多层膜的结构设计	189
5.3.3 复合和增强技术	191
5.3.4 膜转型和表面处理技术	193
5.3.5 膜的成品	195
参考文献	195

第 6 章 氟树脂的基本特性————— 196

6.1 PTFE 的基本特性	196
6.1.1 树脂分子量和分子结构对性能的影响	196
6.1.2 结晶态及其对性能的影响	198
6.1.3 PTFE 的力学和机械特性	198
6.1.4 PTFE 的电学性质	201
6.1.5 PTFE 的化学性质	202
6.1.6 PTFE 的耐温度性能和热学性能	202
6.1.7 PTFE 的表面性能	204
6.1.8 PTFE 的耐辐照性	204
6.1.9 吸收和渗透性	204
6.2 可熔融加工氟树脂的基本特性	205
6.2.1 聚全氟乙丙烯	205
6.2.2 可熔性聚四氟乙烯	207
6.2.3 乙烯四氟乙烯共聚物	209
6.2.4 聚偏氟乙烯	210
6.2.5 三氟氯乙烯均聚物和共聚物	213
6.2.6 THV 三元共聚物	214
6.2.7 PVF	214
参考文献	215

第 7 章 非熔融性氟树脂的加工及应用————— 217

7.1 悬浮法 PTFE 树脂的加工和应用	218
7.1.1 概述	218
7.1.2 不同成型方法对树脂规格的选择	218
7.1.3 模压	219
7.1.4 自动模压成型	224

7.1.5 等压模压成型	225
7.1.6 柱塞挤出	226
7.1.7 悬浮法 PTFE 树脂的二次加工	231
7.2 分散法 PTFE 树脂的加工方法和应用	232
7.2.1 概述	232
7.2.2 树脂处理和储存	233
7.2.3 糊状挤出基础	233
7.2.4 糊状挤出助推剂（润滑剂）	234
7.2.5 电线涂覆	235
7.2.6 薄壁管的挤出	238
7.2.7 PTFE 生料带	240
7.2.8 膨体 PTFE 的制造	242
7.3 PTFE 浓缩乳液的加工方法和应用	245
7.3.1 概述	245
7.3.2 应用	246
7.3.3 储存和处理	246
7.3.4 涂覆过程	248
7.3.5 分散液配方和特征	248
7.3.6 玻璃布的涂覆	249
7.3.7 亚麻和聚芳酰胺浸渍	250
7.3.8 金属和硬表面的涂覆	251
7.3.9 PTFE 丝的制造	252
7.3.10 PTFE 浇铸薄膜	254
7.3.11 其他应用	255
7.4 填充 PTFE 的加工方法及应用	256
7.4.1 PTFE 填充改性概述	256
7.4.2 悬浮 PTFE 树脂的填充改性	257
7.4.3 分散 PTFE 树脂的填充改性	259
7.5 PTFE 制品的成型及制造方法	260
7.5.1 机械加工成型	260
7.5.2 PTFE 制品的粘接方法	261
7.5.3 PTFE 制品的焊接	262
7.6 氟树脂的典型应用	263
7.6.1 在化学工业领域的应用	264
7.6.2 在管道和容器衬里的应用	264
7.6.3 在半导体和微电子行业的应用	267
7.6.4 在电气和机械方面的应用	267
7.6.5 在汽车方面的应用	268

参考文献 269

第 8 章 可熔融加工氟树脂的加工及应用 270

8.1 概述 270

8.2 注射成型 271

8.2.1 概述 271

8.2.2 注射技术和参数 273

8.3 挤出成型 274

8.3.1 概述 274

8.3.2 挤出工艺简述 276

8.3.3 氟树脂电线包覆 280

8.3.4 氟树脂管的挤出 282

8.3.5 氟树脂薄膜的挤出加工 284

8.3.6 氟树脂纤维 288

8.4 旋转模塑和设备衬里 290

8.5 其他模塑技术概述 291

8.5.1 模压成型 292

8.5.2 传递模压 293

8.5.3 吹塑成型 294

8.6 可熔融加工氟树脂发泡技术 295

8.6.1 氟树脂发泡技术概述 295

8.6.2 可熔融加工全氟碳树脂的发泡 297

8.6.3 PVDF 的发泡 297

8.6.4 ETFE 的发泡 299

8.7 可熔融加工氟树脂的二次加工 299

8.7.1 机械加工 299

8.7.2 粘接方法 299

8.7.3 焊接 300

8.7.4 其他 301

8.8 可熔融加工氟树脂的应用 303

8.8.1 FEP 的应用 303

8.8.2 PFA 和 MFA 的应用 307

8.8.3 ETFE 的应用 309

8.8.4 PVDF 的应用 312

8.8.5 PVF 的应用 315

参考文献 315

第 9 章 氟橡胶的制造、性能、加工及应用 317

9.1 氟橡胶概述	317
9.1.1 引言	317
9.1.2 氟橡胶的组成和性质	318
9.1.3 含其他成分的氟橡胶	325
9.1.4 国内外氟橡胶主要生产商和商标牌号	328
9.2 氟橡胶生产技术	329
9.2.1 氟橡胶单体	329
9.2.2 氟橡胶的生产	332
9.3 氟橡胶的硫化体系	356
9.3.1 引言	356
9.3.2 VDF/HFP (TFE) 共聚橡胶	356
9.3.3 VDF/PMVE/TFE 共聚氟橡胶	359
9.3.4 氟橡胶 TP	360
9.4 氟橡胶的加工	362
9.4.1 概述	362
9.4.2 混炼	362
9.4.3 挤出	366
9.4.4 模压	367
9.4.5 压延法	371
9.4.6 其他加工方法	372
9.5 氟橡胶的耐工况环境性能	376
9.5.1 含 VDF 氟橡胶的耐流体性	376
9.5.2 全氟醚橡胶的耐化学介质性能和耐热性	378
9.5.3 TFE 和烯烃共聚氟橡胶的耐流体性	380
9.6 氟橡胶的应用	383
9.6.1 概述	383
9.6.2 O 形圈和模压件	383
9.6.3 氟橡胶在汽车上的应用	389
9.6.4 氟橡胶其他应用和专用加工技术	392
9.7 氟橡胶的生产与加工中的安全和废料处理	394
9.7.1 概述	394
9.7.2 生产中的安全问题	394
9.7.3 加工过程中的安全问题	396
9.7.4 废料处理	396
参考文献	397

第 10 章 氟树脂生产和加工中的安全和环保—— 398

10.1 单体和树脂生产中安全问题及防范	398
----------------------------	-----

10.1.1 潜在爆炸和火灾事故危险及预防 398

10.1.2 潜在中毒事故危险及预防 400

10.2 氟树脂加工过程中的安全问题..... 401

10.2.1 氟树脂加工时的热分解 401

10.2.2 分解产物对人体的危害性 402

10.2.3 安全措施 402

10.3 氟树脂工厂的污染源及处理方法 404

10.3.1 主要污染源 404

10.3.2 处理方法 404

10.4 氟树脂废料的回收和利用 406

10.4.1 PTFE 废料的回收和利用 406

10.4.2 可熔融加工氟树脂废料的回收和利用 408

参考文献 409

附录 **410**

附录 1 非熔融性氟树脂的牌号 410

附录 2 可熔融加工氟树脂的牌号 424

附录 3 以 TFE 为原料的主要下游产品结构..... 437

附录 4 本书英语缩略词中文对照表 438