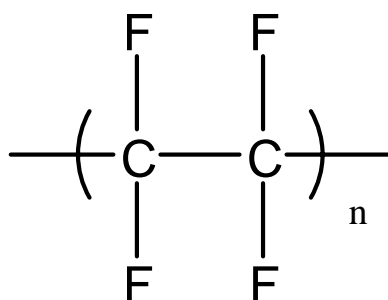


第六节 聚四氟乙烯

6.1 聚四氟乙烯的定义与聚合

<一> 定义

聚四氟乙烯树脂是四氟乙烯的均聚物，其英文名称是 polytetrafluoroethylene，缩写为 PTFE，分子结构式



聚四氟乙烯是在 1938 年由美国人 R. J. Plunkett 在研究氟制冷剂时偶然发现的。1950 年美国 Dupont（杜邦）公司首先生产出了工业化的聚四氟乙烯。

<二> PTFE 的聚合

四氟乙烯单体易爆、易自聚。储存时应该避免与氧接触、并加入阻聚剂。

聚合方法包括本体聚合、悬浮聚合、乳液聚合。本体聚合工艺简单，但易爆聚。所以工业上不采用。悬浮聚合可得粒径为 35~500 μm 的 PTFE 树脂颗粒。乳液聚合，可得粒径更小的 PTFE 树脂颗粒，乳化剂常用全氟辛酸胺。

6.2 聚四氟乙烯的聚集态结构

聚四氟乙烯的侧基全部为氟原子，分子链的规整性和对称性极好，大分子为线性结构，几乎没有支链，容易形成有序排列，所以聚四氟乙烯为一种结晶聚合物，结晶度一般为55%~75%，最高可达到93%~97%之间。氟原子对骨架碳原子有屏蔽作用，而且氟-碳键具有较高的键能，是很稳定的化学键，因此使分子链很难破坏，所以聚四氟乙烯具有非常好的耐腐蚀性和耐热性。由于聚四氟乙烯分子链上与碳原子连接的2个氟原子完全对称，因此它为非极性聚合物，具有优异的介电性能和电绝缘性能。此外，聚四氟乙烯分子是对称排列，分子没有极性，大分子间及与其他物质分子间相互吸引力都很小，其表面自由能很低，因此它具有高度的不黏附性和极低的摩擦系数。

6.3 聚四氟乙烯的性能

〈一〉 PTFE 的基本特征

聚四氟乙烯外表为白色不透明的蜡状粉体，密度为2.14~2.20g/cm³，是塑料材料中密度最大的品种，结晶时在19℃以上为六方晶形，19℃以下为三斜晶形，熔点为320~345℃之间。

〈二〉 PTFE 的力学性能

聚四氟乙烯在力学性能方面最为突出的优点是它具有极低的摩擦因数和很好的自润滑性。其摩擦系数是塑料材料中最低的，且动、静摩擦系数相等，对钢为0.04，自身为0.01~

0.02。由于聚四氟乙烯的耐磨损性不好，可加入二硫化铝、石墨等耐磨材料改性而聚四氟乙烯的其他力学性能，如拉伸强度、弯曲强度、冲击强度、刚性、硬度、耐疲劳性能都比较低。聚四氟乙烯在受到载荷时容易出现蠕变现象，是典型的具有冷流性的塑料。

〈三〉 PTFE 的热性能

聚四氟乙烯具有优异的耐热性和耐寒性，长期使用温度为 $-195\sim 250^{\circ}\text{C}$ ，短期使用温度可 300°C 。聚四氟乙烯的线胀系数比较大，而且会随温度升高而明显增加。

〈四〉 耐化学药品性、耐候性

聚四氟乙烯的耐化学药品性在所有塑料中是最好的，可耐浓酸、浓碱、强氧化剂以及盐类，对沸腾的王水也很稳定。只有氟元素或高温下熔融的碱金属才会对它有侵蚀作用。除了卤化胺类和芳烃对其有轻微溶胀外，其他所有有机溶剂对聚四氟乙烯都无作用。

〈五〉 电性能

聚四氟乙烯的电性能十分优异，其介电性能和电绝缘性能基本上不受温度、湿度和频率变化的影响。在所有塑料中，体积电阻率最大 ($> 18\ \Omega \cdot \text{cm}$)，介电常数最小 ($1.8\sim 2.2$)。但聚四氟乙烯的耐电晕性不好，不能用作高压绝缘材料。

〈六〉 其它性能

聚四氟乙烯的耐候性能优良，通常耐候性可在 10 年以上，

0.1mm 聚四氟乙烯薄膜在室外暴露 6 年，外观和力学性能均无明显变化。

聚四氟乙烯分子中无光敏基团，对光和臭氧的作用很稳定，因此具有很好的耐大气老化性能。但耐辐射性不好，经了射线照射后会变脆。聚四氟乙烯还具有自熄性，不能燃烧，极限氧指数 795 ，是所有塑料中最大的。

此外，聚四氟乙烯的表面自由能很低，几乎和所有材料都无法拈附。

<七> PTFE 的加工性能

虽然聚四氟乙烯属于热塑性塑料，但由于其大分子碳链两侧具有电负性极强的氟原子，氟原子间的斥力很大，使大分子链内旋转困难，分子链段僵硬，这就使得聚四氟乙烯的熔融黏度极高，特别是结晶转变温度 327℃ 后，仍不会出现熔融状态，黏度可达 $10^{10} \sim 10^{11} \text{Pa} \cdot \text{S}$ ，即使温度达到分解温度发生分解时，仍不能流动，因此聚四氟乙烯不能采用热塑性塑料熔融加工方法来加工，只能采用类似于粉末冶金的加工方法，即冷压成坯后再进行烧结。聚四氟乙烯的烧结可采用模压烧结、挤压烧结、推压烧结等制备管材、棒材等。薄膜的制造方法是将模压的毛坯经过切削成薄片，然后再用双辊压机压延成薄膜。

聚四氟乙烯根据其聚合方法的不同，可分为悬浮聚合和分散聚合两种树脂，前者适用于一般模压成型和挤压成型，后者

可供推压加工零件及小直径棒材。若制成分散乳液时，则可作为金属表面涂层、浸渍多孔性制品及纤维织物、拉丝和流延膜用。

6.4 聚四氟乙烯的应用和改性

〈一〉 应用

聚四氟乙烯具有优异的耐腐蚀性、耐热性、热稳定性、很宽的便用温度范围以及摩擦系数、突出的阻燃性、良好的电绝缘性、不粘性和生理相容性，可广泛地应用于密封材料、滑动材料、绝缘材料、防腐材料及医用材料等。

在防腐材料方面，可用于制造各种化工容器和零件，如蒸馏塔、反应器、阀门、阀座、隔膜、反应釜、过滤材料和分离材料等；在摩擦、磨损方面，可用来制造各种活塞环、动密封环、静密封环、垫圈、轴承、轴瓦、支撑块、导向环等；在绝缘材料方面，可用来制作耐高温、耐电弧和高频电绝缘制品，如高频电缆、耐潮湿电缆、电容器线圈等。聚四氟乙烯还可用来制造医用材料，如人工心脏、人工食道、人工血管、人工腹膜等。此外，还可用于不粘材料，如各种不粘锅、食品加工机器等。

〈二〉 PTFE 的改性

聚四氟乙烯的主要缺点是在常温下的力学强度、刚性和硬度都比其他塑料差些，在外力的作用下易发生“冷流”现象，此外，它的热导率低、热膨胀大且耐磨耗性能差。为

改善这些缺点，近 30 多年来，人们在聚四氟乙烯中添加了各种类型的填充剂进行了改性研究，并逐渐形成了填充聚四氟乙烯产品系列。填充聚四氟乙烯改善了纯聚四氟乙烯的多种性能，大大扩充了聚四氟乙烯的应用，尤其是机械领域，其用量已占聚四氟乙烯的 1/3 。这类填充剂有石墨、二硫化钼、铅粉、玻璃纤维、玻璃微珠、陶瓷纤维、云母粉、碳纤维、二氧化硅等。如用玻璃纤维填充的聚四氟乙烯具有优良的耐磨性、电绝缘性和力学性能，而且容易与聚四氟乙烯混合。特别是近年来由于高分子液晶（LCP ）的出现，为聚四氟乙烯提供了理想的耐摩擦、自润滑、耐开裂的改性材料。采用高性能的 LCP 与聚四氟乙烯制备的复合材料，其耐磨性与纯聚四氟乙烯相比提高了 100 多倍，而摩擦系数与聚四氟乙烯相当，所以，它已成为高新技术和军工领域的重要材料。

PTFE 的加工性差，不能热塑性加工。通过降低 PTFE 的分子结构规整性，降低分子链的刚性，提高熔体流动性。主要的改性产物为聚三氟氯乙烯（PCTFE），全氟烷氧基树脂（PFA），聚全氟乙丙烯（FEP），三氟氯乙烯-乙烯共聚物（E-CTFE）。