

含氟聚合物纤维研究进展

付 浩¹, 肖长发^{1,2*}

(1. 天津工业大学纺织学院, 天津 300387; 2. 省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津 300387)

摘要:含氟聚合物具耐化学腐蚀、耐高低温、耐老化、耐磨擦以及优异的表面性能、阻燃性能和光电性能等, 其纤维及制品在电子电气、纺织、航空航天、建筑、医学、交通、过滤等领域均有应用潜力。本文综述了含氟聚合物纤维的国内外研究成果, 在介绍含氟聚合物合成及结构与性能的基础上, 分别讨论聚四氟乙烯纤维、聚偏氟乙烯纤维、聚全氟乙丙烯纤维、全氟烷氧基聚合物纤维、乙烯-四氟乙烯共聚物纤维、乙烯-三氟氯乙烯共聚物纤维的制备、结构与性能、应用。

关键词:含氟聚合物; 纤维; 制备方法; 结构与性能; 应用

引言

氟原子的电负性极高, 且半径($0.64\text{\AA}$)是卤素元素中最小的, 在碳原子周围紧密排列而产生屏蔽作用, 这种结构赋予了含氟聚合物优异的化学稳定性、耐燃性及表面性能。其次, 碳氟键(C-F)高的键能($435\sim 485\text{kJ/mol}$)使聚合物具有很高的热稳定性、化学惰性以及耐久耐候性^[1]。此外, 由于氟原子的极化率低, 含氟聚合物具有优良的光电性能。含氟聚合物的发展始于 1938 年聚四氟乙烯(PTFE)的研发^[2]。相应地, PTFE 纤维为最早出现的含氟聚合物纤维, 于上世纪 50 年代中期由杜邦公司实现产业化^[3], 商品名为“Teflon(特氟纶)”。高温下, PTFE 的流动性很差, 而且不能溶于有机溶剂, 其“不溶不熔”的特性, 难以采用常规纺丝技术直接纺制成纤维。上世纪 60 年代至 80 年代, 聚全氟乙丙烯(FEP)纤维、全氟烷氧基聚合物(PFA)纤维和聚偏氟乙烯(PVDF)纤维以及乙烯-四氟乙烯共聚物(ETFE)纤维、乙烯-三氟氯乙烯共聚物(ECTFE)纤维等相继问世^[4]。

1 PTFE 纤维

世界上生产 PTFE 纤维的公司主要有美国的 Du Pont 公司(Teflon®)、W. L. Gore 公司(Gore-Tex®)、奥地利 Lenzing 公司(Lenzing® Teflon®)、日本 Toyobo 公司(Toyoflon®)以及俄罗斯的公司(Polyfen®)等^[3,5]。我国对 PTFE 纤维的研究始于 1968 年, 目前已有企业实现纤维的产业化, 如浙江格尔泰斯、上海凌桥、上海灵氟隆、宇明泰化工等企业^[6]。

1.1 PTFE 纤维制备

PTFE 的纺丝成形方法主要有切割膜裂法、乳液纺丝法、糊料挤出法等。膜裂法先将 PTFE 粉末烧熔成圆柱形坯, 再切削或压延成一定厚度的薄膜, 然后割裂成丝, 在熔点以上温度拉伸和热处理最终得到 PTFE 纤维^[7]。乳液纺丝法也称载体纺丝法, 包括干法纺丝、湿法纺丝和静电纺丝。其中, 纺丝溶液由 PTFE 乳液、PVA 或者粘胶以及硼酸等组成。Clarence^[8]和郭玉海等^[9]采用干法纺丝技术, 制得 PTFE/PVA 初生纤维, 对其进行烧结除去 PVA, 最后拉伸得到 PTFE 纤维。胡友斌^[10]以及郭玉海等^[11]在 PTFE 纺丝溶液中加入过硫酸盐, 使 PVA 载体在烧结的过程中被快速氧化, 简化了工艺流程。糊料挤出纺丝是将 PTFE 粉末与石油醚、石脑油等易挥发的润滑剂混合成糊状物, 高压挤出后经过热处理以及拉

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.12.004

收稿: 2017-09-21; 修回: 2018-10-30;

作者简介: 付浩(1992-), 女, 硕士研究生, 研究方向为含氟聚合物纤维材料;

* 通讯联系人: 肖长发(1953-), 男, 教授, 主要研究方向为纤维高分子材料。E-mail: xiaochangfa@163.com.

伸等工艺得到 PTFE 纤维^[12]。

1.2 PTFE 纤维结构与性能

图 1 为糊料挤出法制备的 PTFE 样条在 270℃下经不同倍数的拉伸后对应的 XRD 图^[13], 结晶衍射环从内至外分别对应(100)、(107)、(108)晶面衍射。可观察到, 随着拉伸衍射环逐渐转变为衍射斑点, 各晶面强度增加, PTFE 纤维发生了明显的结晶取向。图 2 为三种不同形态 PTFE 的 FTIR-ATR 谱图^[14,15]。可见, PTFE 纤维对应谱图中 1207cm⁻¹ 和 1151cm⁻¹ 处出现—CF₂、C—C 的伸缩振动峰, 与 PTFE 结晶度有关。在 900~500cm⁻¹ 范围内, PTFE 膜和粉末在 638~626cm⁻¹ 处出现双峰, 而 PTFE 纤维只在 636cm⁻¹ 处出现峰。目前的研究表明, 636cm⁻¹ 处为 PTFE 常规的螺旋构象对应的峰, 而 626cm⁻¹ 处的峰则与构象转变时螺旋反转产生的缺陷有关^[16], 纤维中可能消除了此缺陷, 不会发生构象转变。

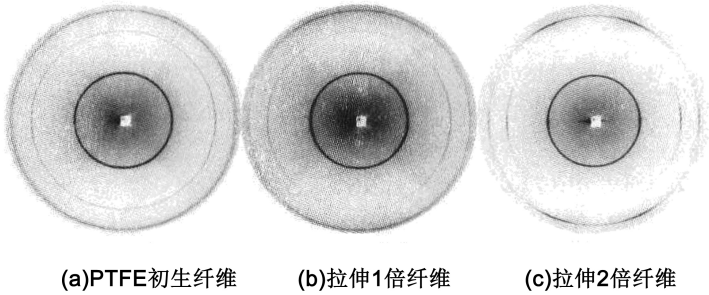


图 1 不同拉伸倍数的 PTFE 纤维 XRD 图
Figure 1 XRD patterns of PTFE fibers with different draw ratios

PTFE 纤维主要性能如表 1 所示^[3]。此外, 其具有耐化学腐蚀性和非粘着性等, 经紫外线辐照 3 年后其断裂强度变化很小, 在低温下即使在液氮中其物理特性也基本不受影响, 纤维或织物的摩擦系数都小于薄膜或其涂层, 但常温下力学强度仅为聚酰胺或聚酯纤维的 1/2 或更低^[4]。

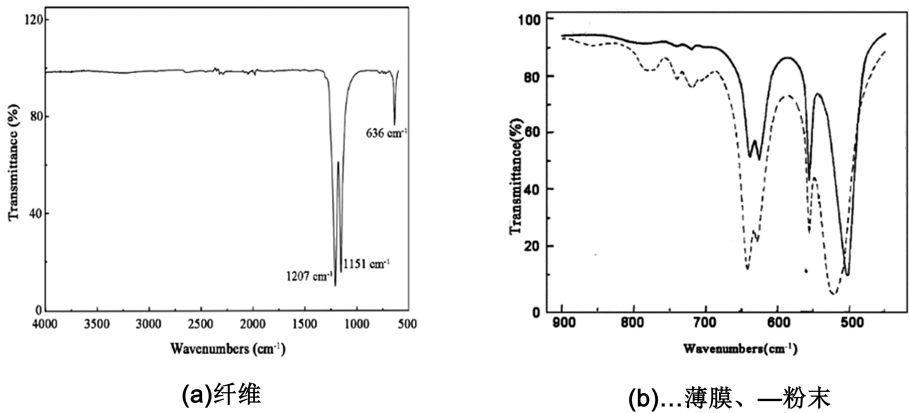


图 2 PTFE FTIR-ATR 谱图
Figure 2 FTIR-ATR spectra of PTFE

1.3 PTFE 纤维应用

PTFE 纤维在高温烟气过滤方面有重要作用。采用 PTFE 纤维或同其它耐高温纤维混合制成的高温复合过滤毡耐腐蚀、耐高温、耐摩擦等性能优良^[17]。PTFE 纤维织成的基布与 PTFE 薄膜的复合材料具有轻量、耐震、不燃、透光性好、自清洁性能优异、设计自由度高、耐老化等特性, 可用于大型建筑的屋顶材料。在纺织品领域, PTFE 纤维可用于高性能的缝纫线、耐磨服装以及其它对耐挠、耐高温要求高的纺织品, 如耐摩擦运动袜等。在医用领域, PTFE 纤维可用于牙线、手术缝合、人造韧带、人造食道以及人造血管、人工心脏瓣膜、人工心脏辅助装置等^[18]。此外, PTFE 纤维在免维护伸缩接头、轴承、汽车窗户导轨、汽车底盘以及电线电缆等电气设备中的绝缘部件等材料中均有应用。

表 1 几种含氟聚合物纤维的主要性能
Table 1 The main properties of several fluorinated fibers

性能	PTFE	FEP	PFA	ETFE	ECTFE	PVDF
极限氧指数	95	>95	>95	30	63	24
密度(g/cm ³)	2. 1	2. 17	2. 17	1. 70	1. 69	1. 78
断裂强度(cN/dtex)	1. 8	1. 39	1. 39	1. 76	3. 3	2. 5
断裂伸长(%)	19	20	20	20	25	45
连续使用温度(℃)	260	200	260	150	150	130
水接触角(°)	120	105	110	96	—	110
熔点(℃)	327	260	310	270	255	165

2 PVDF 纤维

虽然 PVDF 的某些性能稍劣于 PTFE,但其熔融粘度较低且可溶于部分有机溶剂,如 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砷(DMSO)等,加工性能好,其产量与消耗仅次于 PTFE。1981 年,Lang 等^[19]采用熔融纺丝法研制出 PVDF 纤维。目前生产 PVDF 纤维的公司主要有法国 Arkema 公司(Kynar®)、比利时 Solvey 公司(Solef®)、西班牙孟拉萨的 Polysilk SA 公司(Solef 500f48)等^[3,20],国内尚未见商品化 PVDF 纤维。

2.1 PVDF 纤维制备

上世纪 80 年代起,一些学者相继对 PVDF 熔融纺丝成形及其纤维结构进行了研究。随后,德国 ITA (纺织技术研究院)采用熔融纺丝法成功研制出 PVDF 三叶形纤维、中空纤维和细旦复丝,纺丝速度最高达 3300m/min^[20]。同时,国内也有相关 PVDF 熔纺纤维的研究报道^[21]。PVDF 纤维也可通过溶液纺丝法制备,纺丝液的溶剂多选择 DMF^[22]。由于 PVDF 压电效应突出,有关 PVDF 压电纤维的研究受到关注。其制备方法包括:采用热极化法处理 PVDF 纤维^[23],极化处理 PVDF 纤维与环氧树脂的复合材料^[24],以含炭黑的 PP/PE 或者金属纤维等为芯材制备皮芯结构纤维^[25]。

2.2 PVDF 纤维结构与性能

Wang 等^[26]研究表明,熔融纺丝过程中 PVDF 可产生 α 和 β 晶型,熔体在应力诱导作用下发生相变而产生 β 晶型,晶体取向和力学性能与纺丝应力有关,而与分子量的大小无明显关系。拉伸倍数较低时,PVDF 纤维中含球晶结构,而拉伸倍数较高时,分子量较高的 PVDF 纤维中出现棒状结构。Cakmak 等^[27]、Samon 等^[28]的研究表明,PVDF 在熔融纺丝初期生成串晶结构(shish-kebab),高度取向的大分子链先形成不完善的“shish”,“kebab”随后垂直于“shish”生长,最后形成片晶排列形态。

PVDF 在熔融纺丝及后处理过程中伴随着晶型的转变。图 3 为 PVDF 熔纺纤维的 WAXD 衍射图谱和强度曲线^[29]。通常,PVDF 纤维中含 α 和 β 两种晶型,且均沿纤维轴取向。Lund 等^[30]研究发现,喷丝头拉伸比增加使纤维结晶度增大且主要为 α 晶型,而后拉伸使更多的 α 晶型晶粒被破坏转化为 β 晶型。Du 等^[31]等研究发现,拉伸速率及拉伸倍数越大 β 晶型含量越高,而随拉伸温度的增加 β 晶型含量先增大后减小,接近 70℃时为最高。三种不同工艺条件下,晶型含量发生变化而总结晶度变化不大,表明 β 晶型主要由 α 晶型转化形成。

除表 1 中所示性能外,PVDF 纤维属于硬弹性纤维,表现为其具有垂直于纤维轴且平行排列的片晶结构,以及较高的初始模量和弹性回复率。

2.3 PVDF 纤维应用

基于良好的化学稳定性、疏水性、阻燃性、耐磨性等,PVDF 纤维可用于滤布、阻燃织物、防水制品、建筑纺织品等。前苏联曾用 PVDF 纤维制成的耐酸服,经 95% H₂SO₄ 处理 16 小时后,其强度损失很小;中

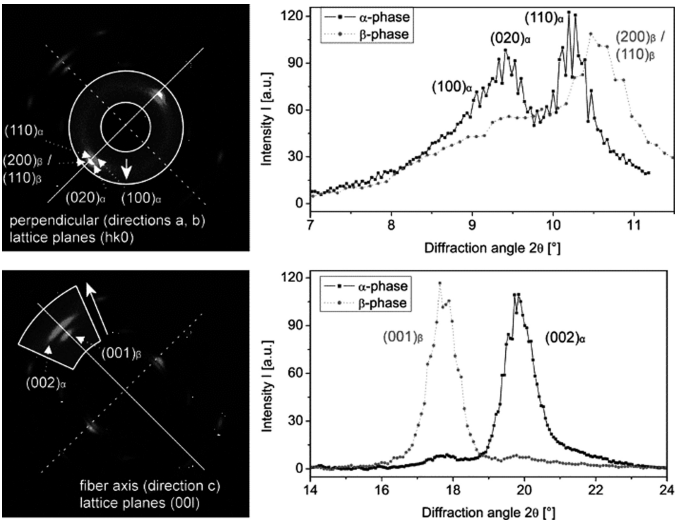


图 3 PVDF 纤维的二维 WAXD 图谱和衍射强度曲线

Figure 3 2D WAXD patterns of PVDF fibers and diffraction intensity curve

科院山西煤化所用 PVDF 纤维与碳纤维混编制成绳状盘根材料和填充材料,用于石油化工等领域^[32]; 阿科玛公司发明在 PVDF 纤维织物上涂覆 PVDF 及其共聚物涂层,用作建筑纺织品以及防水油布等^[33]。日本吴羽公司采用熔融纺丝法制备了高强度单丝,用作钓鱼线和渔网^[34]。在医学方面,基于良好的生物相容性、力学性能等,PVDF 纤维可用于心血管外科缝合线、组织支架等^[20]。此外,PVDF 纤维作为压电材料可制作传感器等。

3 FEP 纤维

3.1 FEP 纤维制备

与 PTFE 相比,FEP 熔体粘度较低,流动性较好,可采用熔融纺丝法纺制纤维。FEP 加工温度范围约为 320~400℃,高于普通合成纤维的加工温度,加工过程中聚合物易降解产生微量的氢氟酸气体,对设备有腐蚀作用,因此要求纺丝设备耐高温、耐腐蚀。此外,PEP 熔体粘度较高,挤出时容易产生“熔体破裂”现象。杨彦昊等^[35]制备的 FEP 熔纺纤维工艺为:喷丝头挤出温度为 310~360℃,冷却定型温度为 50~80℃,加热干燥温度为 150~200℃,拉伸后热处理温度为 150~180℃。Uno 等^[36]将 TFE 与质量分数为 9.1%的 HFP 聚合得到共聚物,通过熔融纺丝法制备了直径约 20μm、纤度 6dtex 的 FEP 纤维。此外,美国的 Du Pont 公司、日本的 Toyobo 公司、俄罗斯的公司生产的 FEP 长丝商品名分别为 Teflon® -FEP、Toyoflon® -FEP、Ftorin®^[3, 37]。

3.2 FEP 纤维结构与性能

FEP 纤维冷却结晶过程经历三个阶段:结晶诱导阶段、结晶生长阶段和结晶平衡阶段。FEP 纤维结晶体系中同时存在均相和异相成核,生长方式存在二维及三维两种不同方式,导致 FEP 纤维内部存在一定缺陷,影响纤维性能^[38]。

图 4 为不同热定型温度下 FEP 纤维的 XRD 曲线^[39]。FEP 纤维的结晶结构属六方晶系。曲线中 2θ 为 17.5°、31.1°、38.4°处衍射峰对应的晶面分别为(100)、(110)、(200)。(100)晶面衍射峰强度随热定型温度升高而增大,且衍射峰向高衍射角方向偏移。分析结果表明,随热定型温度提高,(100)晶面的晶面间距减小,晶粒尺寸和结晶度增大。热定型温度越高,纤维中大分子链运动越剧烈,不均匀的内应力受张力作用而释放得更完全,晶区缺陷及无定形区减少使得结晶度增大,纤维的尺寸稳定性和物理-力学性能得到改善。

除表 1 所示性能外,FEP 纤维具有与 PTFE 纤维类似的耐高温、耐化学腐蚀、耐辐射和电绝缘性。

3.3 FEP 纤维应用

FEP 纤维基本保持了与 PTFE 纤维类似的性能,同样可用于轴承和轴衬、耐腐蚀泵、防腐阀门和密封件、高性能缝纫线、高温过滤材料,以及耐腐蚀、耐高温绳类、传送带、渔网、消防软管等。FEP 纤维还可制成手术罩衣、橡皮膏等。在食品加工机器中使用 FEP 纤维材料,可消除湿式或多油式造成的污染,确保食品卫生。FEP 纤维编织的丝网广泛用于制酸工业的捕沫器,效率高,使用寿命长^[40]。

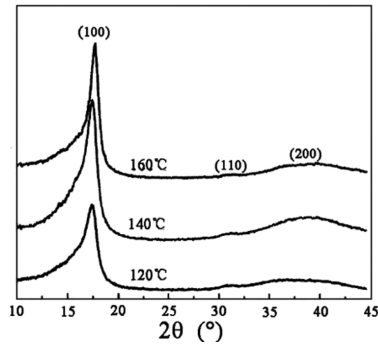


图 4 不同热定型温度 FEP 纤维的 XRD 曲线
Figure 4 XRD curves of FEP fibers with different heat setting temperatures

4 PFA 纤维

4.1 PFA 纤维制备

PFA 与 FEP 均为热塑性全氟类聚合物。Goessi 等^[41]采用 0.090~0.693mol% 的全氟甲基乙烯基醚(FMVE)与 TFE 共聚制备出熔点为 318~329℃ 的共聚物,熔纺制成纤度为 8dtex 的全氟共聚物纤维。郭志洪等^[42]用双螺杆熔融纺丝机制备了 PFA 纤维,确定最佳纺丝温度为 390℃,最佳热拉伸温度为 260~290℃。刘海辉^[38]分别采用柱塞纺丝机和高温螺杆纺丝机制备了 PFA 单丝和复丝,纺丝温度 330~370℃,热拉伸温度 150~175℃,最大拉伸倍数为 4 倍。Dauner 等^[43]通过制备 PFA 与聚醚醚酮(PEEK)的双组份皮芯纤维,改善了 PFA 纤维力学性能。

4.2 PFA 纤维结构与性能

不同拉伸倍数的 PFA 纤维 XRD 曲线如图 5 所示^[40]。与 FEP 纤维的 XRD 曲线相似,PFA 在 2θ 为 17.5°、31.7°、36.7°处分别对应(100)、(110)、(200)晶面。热拉伸对(110)、(200)晶面基本无影响,而(100)晶面对应的衍射峰强度逐渐增强,且向低衍射角方向偏移。相较于 FEP 纤维,PFA 纤维的热拉伸性能更好。较之 HFP,FVE 对改善共聚物大分子链的柔性更有效,因此 PFA 的结晶度较低,有利于熔融纺丝成形。同时,由于醚键的存在,改性单体 FVE 的热稳定性和力学性能均优于 HFP。

4.3 PFA 纤维应用

与 PTFE 纤维类似,PFA 纤维可作为烟气除尘用的过滤材料、建筑装饰材料、缝纫线等。优良的熔融加工性能使得 PFA 可以制成超细纤维,其疏水性、耐污性和耐紫外辐射性能等优异,是具有防水、透气和保温性能的户外运动服装的首选材料。PFA 纤维可用于制造具有吸湿速干特性的内衣、毛巾等布料,具有疏水和低摩擦性的游泳衣以及户外运动背包、帐篷和鞋类等。PFA 纤维还可用作关节轴承润滑层的材料、耐高温及耐化学腐蚀的密封材料、传送带、丝网印刷、深海养殖渔网、消防软管增强材料等。

5 ETFE 纤维

5.1 ETFE 纤维制备

ETFE 纤维最早于 20 世纪 70 年代由美国 Du Pont 公司研制成功。随后,在中国相继公开了 ETFE

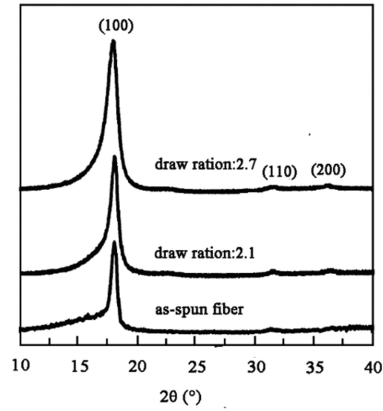


图 5 PFA 纤维不同拉伸倍数的 XRD 曲线(拉伸温度:175℃)
Figure 5 XRD curves of PFA fibers with different draw ratios

纤维及其与其它纤维的混纺纱技术、熔融纺丝制备反向取向的 ETFE 纤维专利技术等。专利 CN1681982^[44]中提出,由于 ETFE 在高于 340℃时分解为低聚物,而高于 380℃时迅速降解,因此熔融纺丝温度范围为 340~380℃,优选温度为 350℃,纺丝速度为 500~1500m/min。此外,美国的 Albany International 公司也生产 ETFE 熔纺长丝,其商品名为 Tefcel® -ETFE^[3]。本课题组^[45,46]分别采用柱塞和单螺杆纺丝机制备了 ETFE 纤维。

5.2 ETFE 纤维结构与性能

ETFE 共聚物纤维的结晶结构属正交晶系,其 XRD 曲线中只有一个衍射峰($2\theta=18.9^\circ$)对应(120)晶面^[45]。研究发现,随拉伸倍数增大,纤维中微晶逐渐变的细长,沿纤维轴向更趋有序,纤维的结晶取向度增加,表现为(120)晶面对应的微晶横向尺寸减小;随拉伸温度提高,链段运动能力增加,大分子链的缠结和局部内应力得以消除,从而易于沿纤维轴向排列,晶体规整性及结晶取向度增加。

PTFE 纤维与 ETFE 纤维在常温下的蠕变性能对比如图 6 所示。在相同的恒定载荷下,ETFE 纤维的最大应变(约为 6%)低于 PTFE 纤维(约为 12%),且 ETFE 纤维对应力的响应更为迅速。去除载荷后,ETFE 纤维蠕变回复率(90%)远高于 PTFE 纤维(75%),表现出优异的抗蠕变性能。

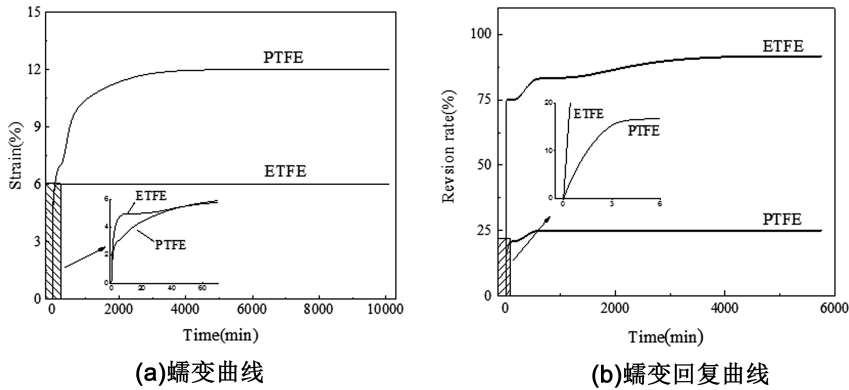


图 6 ETFE 纤维和 PTFE 纤维的抗蠕变性能
Figure 6 Creep resistance of ETFE fiber and PTFE fiber

如图 7 所示,经射线辐照后,ETFE 纤维的断裂强力保持率明显高于 PTFE 纤维,表现出优异的耐辐照性能。这主要是因为 ETFE 纤维在经过辐照后会产生一定量的烷基自由基,有利于分子间产生交联而保持较好的拉伸性能;PTFE 的大分子链是一种螺旋形的刚性链,且 C—F 键较高的键能使得 PTFE 在辐

射裂解时主要发生主链 C—C 键断裂,所生成的一CF₂—CF—CF₂—和一CF₂—CF₂—自由基活性较低,难以产生交联结构。

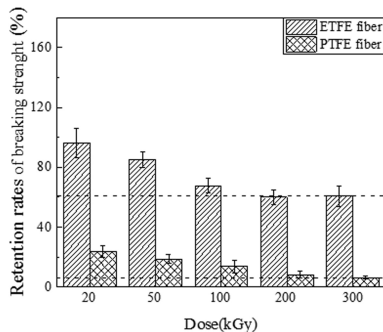


图 7 不同剂量 γ 射线辐照后各纤维力学性能

Figure 7 Mechanical properties of samples irradiated by γ -rays at different doses

5.3 ETFE 纤维应用

由于 ETFE 纤维具有高强、高伸长、优异的耐化学试剂性能和抗老化性能,可经过合股、编结等制备缝纫线、钓鱼线、乐器弦、绳索、帘子线。在医用领域,ETFE 可制备手术缝合线、牙线、假肢套中的保护层、医疗服装等。ETFE 纤维编织的网具有优异的耐候性能,可以在露天条件下使用,如渔网、高尔夫球网、土工布以及其它农用网等。单层网式 ETFE 纤维材料,在 100~180℃ 条件下捕集在硫、氯、氮、氟的生产中产生的废气中的灰尘和强腐蚀的烟雾,这类筛网可捕集 99% 的 1~10 μ m 的颗粒。ETFE 织物还可用于行李箱包面料、帆布、建筑织物、印刷电路板和电气绝缘增强用织物以及过滤领域。

6 ECTFE 纤维

6.1 ECTFE 纤维制备

关于 ECTFE 微孔膜的研究较多,而关于纤维的报道较少,市场上的 ECTFE 纤维(Halar®-ECTFE)通过熔融纺丝法制备^[3]。魏同成^[47]报道了由熔体制成薄膜再经原纤化得到 ECTFE 纤维,单丝直径为 0.25~0.75mm,复丝线密度为 36~738tex。胡家伦等^[48]采用上海化工研究院试制的切片,采用小型螺杆纺丝机制备了 ECTFE 纤维。本课题组^[49]采用熔融纺丝法制备了 ECTFE 纤维,并对其后拉伸工艺及纤维结构与性能进行分析和讨论。

6.2 ECTFE 纤维结构与性能

通过熔融纺丝法制得 ECTFE 初生纤维后,在 150℃ 下分别进行热处理和拉伸实验得到热处理纤维和拉伸纤维样品,三种纤维的 XRD 曲线如图 8 所示^[49]。纤维在 2 θ 为 17.75°、31.15°、31.10°处衍射峰对应的晶面指数依次为(100)、(110)、(200),热处理纤维的各衍射峰半高宽均较小,是因为热处理有利于结晶结构的完善和晶粒尺寸的生长;拉伸纤维与热处理纤维对应的衍射峰相似,表明拉伸未改变纤维的结晶晶型,但使晶面间距增大,各衍射峰位置向低角度一侧偏移。通过对纤维的结晶结构分析,发现 ECTFE 纤维结晶属六方晶系,晶胞参数 $a=b=0.57$ nm。

图 9 为几种含氟聚合物纤维的力学性能与温度的关系^[47]。ECTFE 纤维的强度较高,随温度升高,模量下降,但依然高于其它含氟聚合物纤维,直到 150℃ 时与 PTFE 纤维强度相近。同样,ECTFE 纤维具有较高的模量,温度达到 150℃ 时,模量与其它含氟聚合物纤维相近。胡家伦^[48]研究了 ECTFE 纤维剪切模量与温度的关系,指出在 -40~125℃ 范围内,ECTFE 纤维模量至少高于 FEP 单丝 10 倍。在 23~100℃ 范围内,ECTFE 纤维的抗变形能力明显优于 FEP 纤维。ECTFE 纤维的蠕变主要源于普弹形变和高弹形变,影响纤维使用性能的黏流形变部分很少,因此具有优异的抗蠕变性能。ECTFE 纤维的化

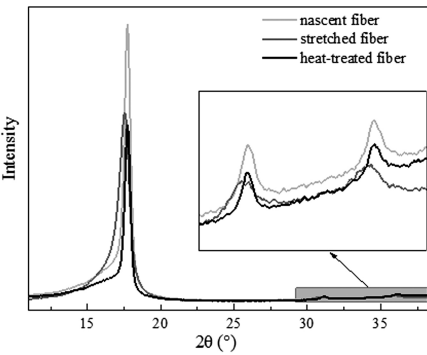


图 8 不同 ECTFE 纤维 XRD 曲线

Figure 8 XRD curves of different ECTFE fibers

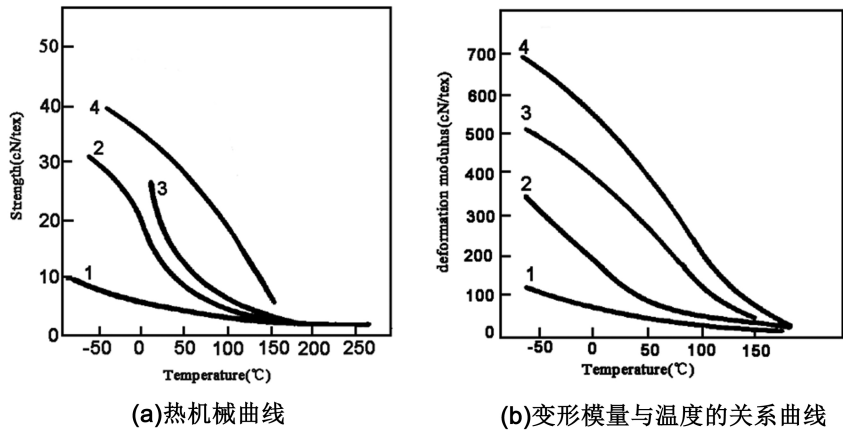


图 9 几种含氟聚合物纤维的力学性能与温度的关系

1. FEP 纤维, 2. PTFE 纤维, 3. ETFE 纤维, 4. ECTFE 纤维

Figure 9 The relationship between mechanical properties and temperature of several fluoropolymer fibers

1. FEP fiber, 2. PTFE fiber, 3. ETFE fiber, 4. ECTFE fiber

学稳定性接近全氟聚合物纤维,且具有良好的阻燃性能、抗虫蛀、耐阳光、耐微生物、耐水性能和染色性能等。

6.3 ECTFE 纤维应用

ECTFE 纤维在酸、碱和大多数有机介质中仍能保持良好的力学性能,可用于制作过滤布和麻袋、燃料箱隔膜、运输带、传动带、缝纫线以及适合化学生产的雾沫吸收系统中的一些制品。ECTFE 纤维复合材料,可作为飞机和火箭等结构材料。在医学方面,ECTFE 纤维可制作心脏起搏器中电池隔膜、人体整容的毡材料,以及可用作具有爆炸危险和腐蚀环境条件下工作的防护服^[47]等。

7 结语

本文介绍了目前较常见的含氟聚合物纤维的制备方法、结构与性能及其用途。其中,多数热塑性含氟聚合物可通过熔融纺丝法制成纤维,而 PTFE“不溶不熔”的特性使其难以熔纺成形,通常由载体纺丝法、切割膜裂法和糊料挤出法制备。与常规合成纤维相比,含氟聚合物纤维具有优异的物理-力学性能,在学术研究和实际应用领域都有着重要价值。我国的含氟聚合物纤维研究及产业化起步较晚,除 PTFE 纤维外,其它含氟聚合物纤维尚未实现工业化生产。我国萤石资源丰富,含氟聚合物生产成本相对较低,有利含氟聚合物纤维的开发与应用。如何发展高附加值、满足不同用途的含氟聚合物纤维产品,或许将

成为今后纤维材料领域受关注的课题。

参考文献：

[1] 罗世凯. PBX 氟聚合物粘结剂的辐射效应研究. 北京: 中国工程物理研究院北京研究生部, 2002.

[2] Ebnesajjad S. Fluoroplastics. Second edition. Oxford: William Andrew, 2015, 1~7.

[3] Perepelkin K E. Fibre Chem, 2004, 36(1): 43~58.

[4] 罗益锋. 高科技纤维与应用, 1999(5): 20~24.

[5] 何正兴. 合成纤维, 2007, 36(4): 16~18.

[6] 郭玉海, 张华鹏. 高分子通报, 2013(10): 80~88.

[7] 黄雅夫, 周钦俊, 周钦杰, 陈夏宗, 郭文一, 黄镭迪. 中国, 200510053046. 0. 2008-10-15.

[8] Clarence B. US, 3147323. 1964-09-01.

[9] 郭玉海, 侃来, 孙润军, 刚薛, 张昭环, 冯新星, 张华鹏, 陈建勇. 中国, 200610145033. 0. 2009-01-14.

[10] 胡友斌, 安源胜, 赵小平. 化工新型材料, 2009, 37(9): 24~25.

[11] 郭玉海, 孙润军, 刚薛, 侃来, 陈建勇, 张昭环, 冯新星, 张华鹏. 中国, 200610145032. 6. 2008-07-30.

[12] Shimizu M. US, 5686033. 1997-11-11.

[13] 李敏, 张伟, 王朝生, 李建武, 王华平. 合成纤维工业, 2011, 34(6): 14~17.

[14] Wang R, Xu G, He Y. e-Polymers, 2017, 17(3): 215~220.

[15] Masetti G, Cabassi F, Morelli G, Zerbi G. Macromolecules, 1973, 6(5): 700~707.

[16] Quarti C, Milani A, Castiglioni C. J Phys Chem B, 2013, 117(2): 706~718.

[17] 邱新标. 非织造布, 2009, 17(6): 17~21.

[18] 孙玉红. 科技资讯, 2008, (12): 12.

[19] Lang E, Nachtigall W, Stark J. USP, 4264555. 1981-04-28.

[20] Houis S, Schedukat N, Gries T. Chem Fibers Int, 2007, 57(3): 122.

[21] 邢剑, 邓炳耀, 刘庆生. 化工新型材料, 2016(5): 97~99.

[22] 迟淑丽, 田明伟, 曲丽君. 棉纺织技术, 2016, 44(6): 1~5.

[23] 任萍, 张华, 张桂芳. 天津工业大学学报, 2003, 22(4): 8~10.

[24] Walter S, Steinmann W, Schütte J, Seide G, Gries T, Roth G, Wierach P, Sinapius M. Mater Technol, 2011, 26(3): 140~145.

[25] Glauß B, Bettermann I, Steinmann W, Walter S, Seide G, Gries T, Roth G. Chem Fibers Int, 2015, 66(4): 70~72.

[26] Wang Y, Cakmak M, White J L. J Appl Polym Sci, 2010, 30(6): 2615~2632.

[27] Cakmak M, Teitge A, Zachmann H G, White J L. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2003, 31(3): 371~381.

[28] Samon J M, Schultz J M, Hsiao B S. Polymer, 2002, 43(6): 1873~1875.

[29] Steinmann W, Walter S, Seide G, Gries T, Roth G, Schubnell M. J Appl Polym Sci, 2011, 120(1): 21~35.

[30] Lund A, Hagström B. J Appl Polym Sci, 2010, 116(5): 2685~2693.

[31] Du C H, Zhu B K, Xu Y Y. J Appl Polym Sci, 2007, 104(4): 2254~2259.

[32] 李英儒. 化工新型材料, 1991(5): 18~25.

[33] Chauveau J, Kech B, Sappelt G. US, 2016244910. 2016-08-25.

[34] Hashimoto S, Taniguchi S, Tada Y, Hino M, Satou M, Takahashi T. US, 7582353. 2009-09-01.

[35] 杨彦昊, 刘华新, 彭为亚. 中国, 201110315188. 5. 2012-03-21.

[36] Uno T, Miyata S, Shirai H. J Appl Polym Sci, 2010, 84(13): 2366~2371.

[37] Uy W C, Tokarsky E W. USP, 2002079610. 2002-06-27.

[38] 刘海辉. 全氟共聚物纤维熔纺工艺及性能表征. 天津: 天津工业大学, 2009.

[39] Chen K K, Xiao C F, An S L, Yang X S, Huang Q L. Ferroelectrics, 2018, 530(1), 136~146.

[40] 杨兴胜. 聚全氟乙丙烯纤维的研究. 天津: 天津工业大学, 2013.

[41] Goessi M, Tervooort T, Smith P. J Mater Sci, 2007, 42(19): 7983~7990.

[42] 郭志洪. 可溶性聚四氟乙烯纤维的制备与性能表征. 上海: 东华大学, 2013.

[43] Dauner M, Hoss M, Gresser G T. Chem Fibers Int, 2015, 65(2): 102.

[44] E·W·托卡斯基, W·C·乌伊. 中国, 1681982A. 2005-10-12.

[45] 孙乐乐, 肖长发, 潘健, 赵健, 陈凯凯. 纺织学报, 2016, 37(12): 6~11.

[46] Sun L L, Xiao C F, Zhao J, An S L, Zhang S C. Text Res J, 2017, 88(10): 1112~1124.

[47] 魏同成. 合成纤维工业,1985(5):60~66.

[48] 胡家伦,冯彩娟. 合成纤维工业,1985(2):20~23.

[49] 潘健,肖长发,赵健,黄庆林,任倩. 材料工程,2016,44(7):73~77.

Research Development of Fluoropolymer Fibers

FU Hao¹, XIAO Chang-fa^{1,2*}

(1. Department of Textile, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China; 2. State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, Tianjin 300387, China)

Abstract:Fluoropolymer exhibits its superior chemical corrosion resistance, temperature resistance, aging resistance, abrasion resistance as well as excellent surface performance, flame retardant properties and photoelectric properties. Therefore, there are huge potentials for applications in electronic and electrical industry, textile, aerospace, construction, medical science, transportation, filtering and other industries. This paper discusses the research progress of fluoropolymer fiber home and abroad, introduces the synthesis, structure and properties of fluoropolymer and respectively analyses the preparation, structure and properties, application of the polytetrafluoroethylene (PTFE) fiber, polyvinylidene fluoride (PVDF) fiber, fluorinated ethylene propylene (FEP) fiber, perfluoralkoxy polymer (PFA) fiber, ethylene tetrafluoroethylene copolymer (ETFE) fiber, ethylene chlorotrifluoroethylene copolymer (ECTFE) fiber.

Key words:Fluoropolymer; Fiber; Preparation method; Structure and properties; Application