

氟聚合物产业链介绍及市场前景展望

巫国雄（浙江巨化股份有限公司氟聚厂，浙江 衢州 324000）

摘要：含氟聚合物的发现始于1930年，化工、农药、医药行业受含氟聚合物的影响深远，尤其是近年来含氟聚合物进军航空航天、汽车制造等高端领域，持续推动我国氟化工行业的快速发展。目前较为常见的氟聚合物主要有聚四氟乙烯（PTFE）、聚偏氟乙烯（PVDF）、聚全氟乙丙烯（FEP）、氟橡胶（FKM）、聚三氟氯乙烯（PCTFE）、乙烯-四氟乙烯共聚物（ETFE）等，不同类型氟聚合物已经形成完善化的产业链。鉴于此本文在分析氟聚合物性能与分类的基础上，重点介绍含氟聚合物产业链，并对其发展前景进行展望，以期未来氟聚合物能够用于更多行业。

关键词：氟聚合物；产业链；市场前景；性能；分类

0 引言

氟化工产业是基于氟聚合物材料衍生出的优势产业，随着多年来的发展，我国氟化工在国际上具有较高地位。随着科学技术的不断发展，含氟聚合物、含氟精细化学品、无机氟化工等行业分支持续增加，其中以含氟聚合物为分支的行业发展迅速，军工企业、航空航天、电子技术等高科技产业与氟聚合物企业的联系逐渐紧密。持续提高含氟聚合物的应用价值，拓展其应用领域，不断提升氟聚合物的附加价值，成为当前氟化工产业的重要发展方向。我国近几年涌现大量氟化工龙头企业，包括巨化股份、永和股份、东岳集团等，持续探索氟聚合物的空白市场，是提升企业龙头地位，提高经济效益的重要战略目标。

1 氟聚合物概述

1.1 氟聚合物的分类

氟树脂、氟橡胶是构成氟聚合物的两大类，氟树脂主要包括聚四氟乙烯（PTFE）、聚偏氟乙烯（PVDF）与四氟乙烯/六氟丙烯共聚物（FEP），聚氟乙烯（PVF）、聚三氟氯乙烯（PCTFE）、四氟乙烯-六氟丙烯-三氟乙烯共聚物（TFB）等都术语氟树脂范畴。目前市场上氟树脂材料的应用非常广泛，炊具、电子电气、机械等领域都涉及氟树脂的使用。氟橡胶可以分为三种基本类型：即氟碳橡胶、氟硅橡胶、氟化磷腈橡胶。具有高度的化学稳定性，是目前所有弹性体中耐介质性能最好的一种，在高端的航空航天、电动汽车、汽车零部件都有广泛的应用，近年来在可穿戴领域的发展也日趋兴盛，市场前景广阔。

1.2 氟聚合物的性能优势

含氟原子单体经过共聚反应，或均聚反应，形成的聚合物，为氟聚合物。四氟乙烯（TFE）、六氟丙

烯（HFP）、偏氟乙烯（VDF）是氟聚合物的常见单体类型，TFE是最基础的氟聚合物单体，下游应用范围较广，包括无定型氟树脂、PTFE、全磺酸树脂离子交换树脂等，现阶段TFE的生产技艺已经趋于成熟。TFE经过热裂解反应后，形成HFP，HFP既可作为HFPO制作的中间体，也可用于氟橡胶、HFP二聚体/三聚体等的制作。VDF是氟橡胶、PVDF制作的单体材料，也可作为氟树脂THV材料。不同类型的氟聚合物材料作用不同，但材料性能优势大同小异，其性能优势可总结为：

1.2.1 耐高温

耐热、难燃是含氟高分子材料的重要特性，其中PFA、FEP的连续使用温度均 $\geq 200^{\circ}\text{C}$ ，PFA短期可在 300°C 高温下使用。

1.2.2 耐酸碱、耐溶

含氟高分子材料在强酸、强碱液体、高温液体中的溶解度较低，基本不会溶解，其中PFA、PTFE与FEP的耐酸碱与耐溶性能优越。

1.2.3 电性能

与其他材料相比，全氟高分子材料的介电性能优越，具有稳定的介电常数，兼具低分子极性、小频率区间、低介电损耗等优势，其中PVDF常用于制作压电材料。

1.2.4 机械性能

高温或低温影响，能够有效提升氟聚合物的机械性能，随着温度的升高或降低，分子结构中氢原子数量增加，材料机械性能随之提升。例如PTFE、PCTFE在低温条件下，能够显示优越的低温性能。

1.2.5 不粘性

氟聚合物的含氟量越高，与物品的表面接触角越

大,不粘性越强。PFA、FEP与PTFE中的含氟量较高,与树脂黏性低,因此常用于炊具、建筑外墙等物品制造中。

1.2.6 耐候性

即在苛刻的条件下,如高温、暴晒、低温等条件,氟聚合物性能稳定不易发生变化,形状与功能都不会受到影响^[1]。

1.2.7 憎水性

氟聚合物不溶于水,同时对水具有良好的隔绝作用,可利用这一特性制造透气不透水的复合织物和其他装备。

2 氟聚合物的产业链介绍

上游原料是氟聚合物产业的基础,中下游产品生产与应用,是氟聚合物产业的价值所在。上游原料以萤石和磷矿石为主,价格便宜,但进入到中游产品生产与下游应用,含氟高分子材料、含氟精细加工产品价格成倍增长,上、中、下游的不同产业形态,共同构成氟聚合物的产业链。

2.1 上游原料

萤石与磷矿石是氟聚合物的上游原料。萤石在自然界中较常见,又叫氟石,来源于火山岩浆。

萤石是氟化工产业的重要原料,提取其中的氟元素制作各种化合物。例如将萤石进行硫酸发烟处理,控制温度让硼酸脱水形成三氧化硼,与萤石反应后形成三氟化硼。或利用回转窑法,萤石与 H_2SO_4 在回转窑中持续发生吸热反应,提取萤石中氟原子。

磷矿石也是氟聚合物的重要原料,沉积岩、变质岩、火成岩是产生磷矿石的主要区域。一般情况下,正磷酸盐是磷矿石的主要表现形式,我国磷矿石储量丰富,是氟化工产品生产与应用的替补原材料。氟磷酸钙是磷矿石的主要组成物质,我国每年磷矿石产量非常大,全球超过40%的磷矿石都产自我国,氟作为磷矿石的重要伴生资源,因此在矿石中提取氟原子,成为增加氟化工原料的重要发展方向^[2]。

2.2 中游生产

2.2.1 氟树脂的生产

聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(PVDF)与聚全氟乙烯(FEP)是氟树脂的主要氟聚合物,在中游生产中占据较大比例。PTFE是高分子化合物,由四氟乙烯聚合形成,有“塑料王”之称,兼具低损耗、抗强酸强碱、防粘、耐高温等多种优势。PTFE生产后在多个行业都有应用,包括防粘涂层、电子电

器、涂料、超细纤维等中都有使用。调查显示,PTFE目前的市场使用率较高,90%以上氟塑料市场都被PTFE占据,悬浮中粒、分散乳液、分散树脂是PTFE的三种主要形态,不同形态在氟塑料市场的应用率均较高。

PVDF是可熔融的加工氟树脂,VDF均聚反应后形成PVDF,或VDF与少量改性单体形成PVDF共聚物,其市场规模较大,仅次于PTFE。PVDF具有抗紫外线、抗腐蚀、抗水解等有点,在水处理膜、锂电池、涂料等领域的生产使用较多。在VDF聚合过程中增加TFE、HFP等共聚单体,能够有效提升PVDF的伸长率与抗冲击能力。

FEP又称F46,FEP中的六氟丙烯、四氟丙烯含量约为18%、82%左右,FEP是四氟乙烯的改性材料,柔软度高。同时,FEP可作为阻燃剂使用,在电线电缆绝缘层生产加工中经常用到。

除上述材料外,可熔性聚四氟乙烯(PFA)、乙烯-四氟乙烯共聚物(ETFE)、聚氟乙烯(PVF)都是新兴的含氟聚合物生产材料。

2.2.2 氟橡胶的生产

氟橡胶(FKM)为高分子合成弹性体,主侧/侧链碳原子结合氟原子,形成氟橡胶。氟橡胶聚就有良好的耐高温、耐油、耐化学等性质,同时具备良好弹性,加上橡胶的特殊结构,常用于汽车零部件、密封材料的生产制造。随着近年来氟聚合物产业的持续发展,火箭、船舶、导弹、飞机等高精尖产业,也逐渐与氟聚合物产业进行合作,每年大量生产油管路、密封圈等产品^[3]。由于优良的性能在可穿戴领域的应用也越来越广泛,将带来巨大的市场空间

2.3 下游应用

目前,氟聚合物在各个领域都有应用,通信行业、新能源行业、民用电线电缆等都与氟聚合物产业有合作,具体应用为:氟聚合物的低损耗、抗高温、介电性质稳定等优势,促使其用于5G基站建设,基站设备与零件的强度、耐损耗率逐步提升;氟聚合物在新能源行业的使用,主要体现为风电叶片涂料、光伏发电用封装膜,可起到强效抗氧化作用;在航空航天等高端制造业中,氟聚合物可用于高分子电缆、油管、电线等的制作,有效提升配电网的抗干扰能力;民用电线电缆中,氟聚合物主要用于绝缘材料、阻燃材料的制作;化工、环保、汽车行业中,氟聚合物可用于密封材料、连接线、覆膜、垫圈的制作。此外,医

疗领域中的灭菌袋、生化培养皿都会用到氟聚合物材料。

3 氟聚合物的市场前景

3.1 PTFE 的市场前景

从需求端出发,PTFE 的高端领域需求前景值得期待。2019 年,特斯拉在资金紧张的情况下,将 Maxwell 公司用 2.18 亿美元收购,收购溢价达 55%。Maxwell 公司是全球著名的超级电容器制造商,拥有生产电极的干法技术,干电极技术具有降低电极生产成本、提高锂电池容量和能量密度的优势。干电极技术若在锂电池上实现大规模的应用,2025 将有望为 PTFE 新增 88.88 亿元的市场需求空间。

从供给端的角度分析,国家政策现阶段大力支持氟聚合物的发展,政策引导氟聚合物产业向高端产品转型。作为氟聚合物产业的龙头企业,浙江巨化、中昊晨光、山东东岳企业具备研发生产高端 PTFE 材料的能力,其中浙江巨化自主研制出国内独家高压压缩四氟乙烯分散树脂产品,成功配套 5G 线缆生产,代替产品进口。开发出第二代低蠕变聚四氟乙烯悬浮树脂等高端含氟高分子材料,填补国内氟聚合物产业空白,其生产的 PTFE 乳液在国内头部高频覆铜板企业中英科技的采购占比达 99%。上述企业将会在高端 PTFE 产品的研发与生产道路上,越走越远。

3.2 PVDF 的市场前景

在我国未来发展中,PVDF 的需求量会持续扩增,锂电池对 PVDF 树脂用量的需求量急剧上升,PVDF 材料的市场前景广阔,这得益于全球新能源的迅速发展^[4]。但 PVDF 配套生产线、场地、设备等的建设,需要较长时间,据氟化工数据,PVDF 树脂的扩产周期约 2-3 年,产能增速严重滞后于锂电池需求增速。因此,未来 PVDF 产业发展过程中,需加快配套生产体系的投产建设。随着 PVDF 下游需求持续增长,国产产品质量进一步提升,PVDF 国产替代前景广阔。据我们统计,2021 年 PVDF 产品总产能达 7.85 万 t/a,年产量 5.68 万 t,同比增长 19.33%;截至 2022 年 11 月底,国内 PVDF 总体产能已经达到 13.7 万 t,较 2021 年产能增长 74.5%。据不完全统计,未来 1-3 年内,计划建设的 PVDF 产能超过 25 万 t,产能将高速增长。

3.3 FEP 的市场前景

FEP 材料目前我国主要用于低端产业中,在高端产业中应用率较低,尤其是高端技术领域生产量较少^[5]。FEP 类产品现阶段集中在浓缩液、模压料、

通用挤塑料中,在军工、信息、高端线缆等产品制造中的比例较低,因此未来 FEP 的发展主要集中于高端 FEP 材料生产制造中。永和股份、巨化股份、三美股份、昊华科技作为我国的龙头企业,未来在 FEP 的发展中,主要发展规划为:永和股份 FEP 产品已实现向富士康、哈博电缆、金信诺、万马股份、神宇股份等知名企业直接或间接批量供货,在中高端领域逐步替代国际氟化工领先企业的含氟高分子材料产品。

3.4 PFA 的市场前景

PFA 初级的产品主要为粒状产品:可以用于挤压、模压等领域,粉状的产品可以用于注塑、模压、膜材、管材、棒材、板材等产品。高纯 PFA 还可以生产耐腐蚀的配件、耐磨件、绝缘、密封件等,被广泛的应用于电线、电缆、半导体、电器电子、化工、石油、能源、航空航天等实验领域。随着全球环保意识的提高,高纯 PFA 作为一种环保材料也越来越受到关注。随着 5G、物联网等技术的普及,电子设备的需求量不断增加,高纯 PFA 市场前景广阔。

4 结束语

氟聚合物目前在各行各业都有应用,渗透到商业、工业、生活的各个方面,氟树脂、氟橡胶占据我国氟化工产业的半壁江山。传统氟化工产业中,氟聚合物主要用于低端生产,依托上游原料、中游生产与下游应用的产业链,孵化出大量氟化工龙头企业。在未来的发展中,氟化工产业有望继续深入各行各业,着眼于中高端市场,持续提升氟聚合物品质。

参考文献:

- [1] 黄博.可控“活性”自由基聚合在含氟聚合物合成中的应用[J].有机氟工业,2021(2):37-45.
- [2] 向洋洋,薛洪,郑朝晖,等.“梳形”含氟功能聚合物的构建与应用[J].高分子通报,2022(3):298-309.
- [3] 刘洋,赵恒,李倩,等.全氟聚醚聚合物及其功能复合材料的研究进展[J].化工进展,2022(1):321-335.
- [4] 侯成琪,沈东,穆秋艳.含氟化工品产业链介绍与前景展望[J].中文科技期刊数据库(全文版)工程技术,2021(5):135-137.
- [5] 孟庆文,余国军,黄军,等.含氟聚合物在半导体行业中的应用[J].化工生产与技术,2022(4):17-29.

作者简介:

巫国雄(1985-),男,汉族,浙江衢州人,化学工艺工程师、注册安全工程师,大学本科,主要研究方向:氟化工行业安全生产管理与技术研发。