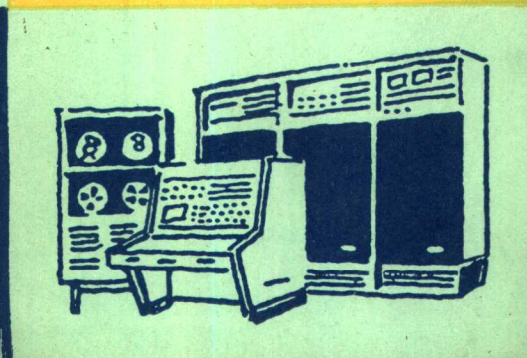
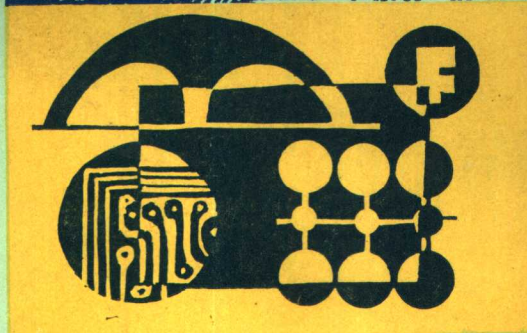
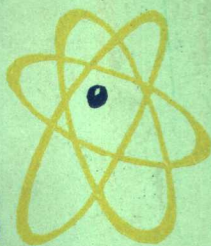
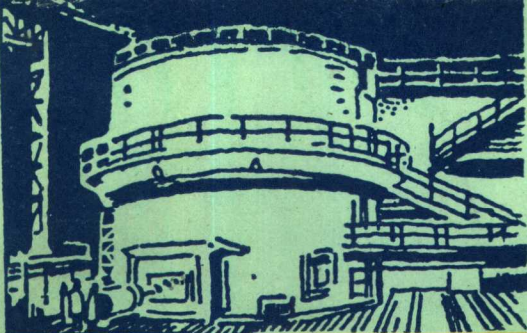


新技术普及丛书

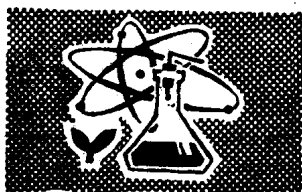


应用广泛的含氟材料

汪汝洋 编

上海科学技术出版社

新技术普及丛书



应用广泛的含氟材料

汪汝洋 编

上海科学技术出版社

应用广泛的含氟材料

汪汝洋 编

朱 然 绘图

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 松江科技印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 3.375 字数 72,000

1983 年 2 月第 1 版 1983 年 2 月第 1 次印刷

印数: 1—3,500

统一书号: 15119·2264 定价: (科三) 0.30元

目 录

开头话

材料中的生力军——含氟高分子..... 4

最活泼的非金属元素氟(4) 氟化学工业的重要原料氟化氢(7)致冷剂和“氟利昂”的故事(8) 氟利昂和大气臭氧层(12) 什么是含氟高分子(13) “塑料王”及其家族(17) 从天然橡胶到含氟橡胶(19)

含氟材料与现代化建设.....23

电子电气工业中建奇功(23) 耐腐蚀的“明星”(27) 代替金属(30) 高速公路和大型运动场(32) 炊具和登山服(35) 含氟材料与救死扶伤(37) 高速飞行和宇航(39)

含氟功能高分子.....44

什么是功能高分子(44) 驻极体的故事(46) 光纤通讯与光学纤维(51) 离子交换膜(55) 集成电路和含氟光刻胶(61)

含氟精细化学产品.....67

什么叫精细化学产品(67) 表面活性剂的基本知识(68) 含氟表面活性剂(70) 防水、防油和防污(72) 氟碳人工血液(75) 含氟的高效灭火剂(78) 惰性氟碳液体(79) 含氟的油、脂和蜡(80)

有机氟化合物的毒性和安全使用.....83

术语和符号(83) 氟烷烃的毒性(84) 氟烯烃的毒性和安全使用(86) 氟塑料及其热解产物的毒性和防护(88) 有机氟化合物裂解气及其残液气的毒性(90)

回顾和展望.....91

附录.....94

1. 含氟化合物及其工业应用简图.....94

2. 主要氟利昂类产品的沸点和应用	95
3. 主要含氟单体的物理化学性质表	95
4. 聚四氟乙烯成型原料的种类简表	96
5. 氟塑料和氟橡胶主要品种表	96
6. 氟树脂性能一览表	99
7. 国外市售氟塑料薄膜品种	100
8. 美国杜邦公司 Viton (维通)型氟橡胶开发过程	100
9. 聚四氟乙烯涂料品种	101
10. 含氟表面活性剂	102
11. 含氟织物处理剂	102
12. 重要有机氟化物毒性表	103

开 头 话

1928年的一天早晨，化学家密得雷在自己的实验室向美国通用汽车公司的负责人打了一个电话，当他们的通话快结束时，负责人说：“昨天晚上我曾与负责电冰箱的总工程师进行了讨论，我们认为，若要冷冻工业不断地取得进展，那就需要有一种新的、更理想的致冷剂供应市场。”

为什么要说到致冷剂呢？因为过去用的那些致冷剂不是有毒，就是有臭味，要推广到当时获得发展的商业空调机上，显然是不受欢迎的。那次通话不久，密得雷和他的助手一起，果然合成了一种新的致冷剂——二氟二氯甲烷（氟利昂-12），并在1930年4月向全世界宣布了这一发现。人们往往把这一年认作是有机氟工业的开端。

二次大战前夜，在对致冷剂的深入研究中又导致了四氟乙烯及其聚合物聚四氟乙烯的发现，它的发现和1941年在美国建立中间工厂投产，标志着含氟高分子工业的真正开始。在战后又由于军事工业的巨大需要而迅速发展。最初氟树脂只有聚三氟氯乙烯和聚四氟乙烯两种，发展到现在已投产的约有十种，连同氟橡胶在内已达20种左右。

不论是致冷剂还是氟树脂、氟橡胶，它们的基本原料都是含氟的矿石——萤石（氟化钙）和无机的氢氟酸。它们之所以有卓越的性能，是与本身的分子结构中含有氟元素分不开的。饮水思源。为了对含氟材料的来龙去脉有所了解，还得从氟的发现和性质，以及作为有机氟工业开端的氟利昂讲

起，然后再着重介绍含氟材料的特点、性能及其应用。

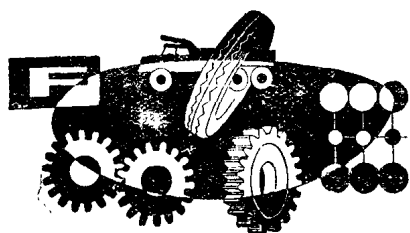
含氟有机化合物的发展前途是无限的，这是因为氯、溴、碘都不是氟的对手。氯、溴、碘的原子都较大，往往不能把有机化合物中的所有氢原子都置换掉，氟原子却不同，它仅仅比最小的原子(氢原子)稍大一点，它在分子中占的地方很小，因此能方便地置换有机化合物中的所有氢原子。只由碳原子和氟原子形成的化合物，叫做碳氟化合物。由于碳氟键的键能比较大，要把它们的分子拆开很不容易，所以碳氟化合物比碳氢化合物稳定得多。一般称之为有机化合物的碳氢化合物，围绕着碳骨架的氢原子往往是按四面体排列的，因而不能将碳原子或原子间的键完全地遮盖和保护起来，所以碳氢化合物很容易氧化；相反，一个完全为氟原子所遮盖起来的碳架的外层却是十分严密的，能有效地防止碳原子与键暴露出来，所以碳氟化合物表现出对氧化特别稳定，其他如不燃烧性、不与酸碱起作用等特性，都与这种结构特点有关。难怪人们把碳氟化合物说成是有金刚石一样的心和犀牛皮一样的外壳。

长链的碳氟化合物，可以做成性能卓越的含氟高分子，如聚四氟乙烯。它是目前仅有的一种能耐王水煮沸的塑料，又是一种极好的电绝缘材料，所以有“耐腐蚀材料中的明星”和“塑料王”之称。

目前，各种各样的碳氟化合物已经广泛地用来制造合成树脂、合成橡胶、润滑剂、表面活性剂等等所谓含氟材料。

我国早在六十年代初期就已建立起自己的氟化学工业，1965年制成了“塑料王”，填补了材料工业的一项空白。今天，含氟材料工业，无论是产量或品种，都比当年有了更大的发展。

本书介绍含氟高分子材料（如含氟塑料、橡胶、纤维、润滑油等）和有机氟化学产品（如含氟灭火剂、致冷剂、表面活性剂、医药、染料等）及其应用，望读者批评指正。



材料中的生力军 ——含氟高分子

最活泼的非金属元素氟

氟不仅隐藏在某些矿石中，它还隐藏在动植物体内，如人体内和海水中，但含量都比较低。作为氟的来源的最重要矿石是萤石（氟化钙），这种矿石在世界许多地区都有蕴藏，在我国湖南、浙江、山东等省也有。萤石由于所含杂质的不同，表现出淡黄、浅绿、浅蓝，甚至紫色和红色等美丽的颜色。其他的含氟矿石还有磷灰石等，约含3%的氟。氟在自然界的分布很广，如在土壤中平均约含氟万分之二，海水中约一千万分之一，在人体中氟主要集中于牙齿和骨骼。某些动物能富集氟，如牡蛎壳的氟含量可比海水含氟量高出20倍。植物体中葱和豆类含氟较高，日常饮用的茶叶中也含有氟。

早在15世纪，人们在冶炼金属的时候，就已经知道，把萤石加入熔炉中，可以加快熔炼的过程，因为它有降低硅酸盐熔融温度的性质，并使熔渣和生成的金属分离得更加完全。

氟元素的发现过程是饶有趣味的。化学家们很早就认识到能腐蚀玻璃的那种酸里可能含有类似氯的一种未知元素，1670年，当斯万瓦尔得用萤石和硫酸作用制得氟化氢后，人们曾猜想这可能是氢和一种未知元素结合而成的酸。著名的

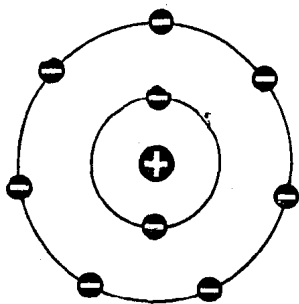
化学家席勒也早就认识到氢氟酸的存在(1771年)，但他是用玻璃容器蒸馏这种酸的，因此引进了从玻璃中带来的杂质氟硅酸。以后，英国的台维，法国的盖·吕萨克都曾企图分出这种未知元素，但都未获得成功，有的还受到氟化氢的严重伤害，为此损害了自己的健康。一直到1886年，氟才终于被药房学徒出身的法国化学家亨利·莫瓦桑制得。那是1886年6月26日，在巴黎药学院的一间实验室里，学徒出身的化学家莫瓦桑正在忙碌着，他往铂制的U形管中倒进无水氢氟酸(后来才知道他使用的氢氟酸内含有氟氢化钾杂质)，并在白金电极上接通电流。这时阳极就放出了一种淡黄色的、有特殊臭味的刺激性气体。这种气体非常活泼，在常温下几乎能和所有的元素化合，大多数金属都会被它腐蚀，碱金属和许多非金属元素在这种气体中都会燃烧起来。莫瓦桑意识到这一气体正是很多人梦寐以求的元素氟。于是他怀着激动的心情向巴黎科学院写了报告，声称他已分离出了一种新元素——



莫瓦桑在实验室

氟。巴黎科学院为此组织了一个专门的委员会去他的实验室验证。不用说，莫瓦桑对于这次来访和检查，做了十分细致的准备，为了保证所用原料物质的纯度，他还将氢氟酸重新作了蒸馏。但出乎意料的事发生了：这次实验竟未获成功。原因何在呢？问题就出在氢氟酸上，原来6月26日实验的成功，是由于在蒸馏氢氟酸时带出了氟氢化钾的盐类杂质，使液体得以导电，从而才能在阳极得到氟。

氟的性质如此活泼，是由它的原子结构所决定的，因为氟在元素周期表中按原子序数排列是“老九”，它的原子核外共有九个电子，这些电子分布于两层，内层两个电子，外层七个电子。我们都知道，原子核最外层要有八个电子化学性



氟原子结构图

质才会稳定，而氟原子最外层只有七个电子，因此它很容易再夺取一个电子而使自己趋于稳定状态，所以氟是元素当中夺取电子能力最强的，用化学家的话说，它是电负性最大的元素。这就不难理解，无论是哪种金属，只要和氟相遇，它的电子就会马上被氟夺走，即便是对氧异常稳定的

金属之王——金和铂，在氟气中也不稳定，只有少数金属（如铝、镍等）能在自己的表面形成一层紧密的氟化物薄膜，从而防止氟的继续侵入。更令人惊奇的是，氟还能和惰性气体形成化合物。世界上第一种惰性气体化合物六氟化氙铂（ XePtF_6 ）是1962年由英国血统的加拿大化学家巴特利特制得的。

因为氟元素这样活泼，单用化学手段是不容易把它从伙伴们中分离开来的，所以直到莫瓦桑使用了比较强烈的手段

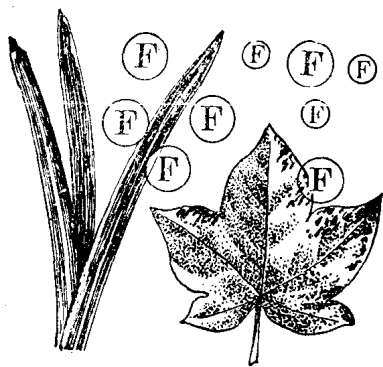
——电解方法，才达到了目的。这就说明为什么人们早已知道了氟的踪迹，却经历了七十四年才得到了它。

氟化学工业的重要原料氟化氢

氟化氢是 1771 年由瑞典化学家席勒制得的。但在他之前一百年左右人们已经知道用萤石和硫酸的混合物来刻蚀玻璃了。因为氟化氢很容易溶解于水，水溶液叫氢氟酸，它能与玻璃发生反应生成气态的氟化硅和其他可溶性的氟化物，利用这种“腐蚀”玻璃的性质，得以在玻璃上刻出各种各样的花纹和图案来。用氢氟酸在玻璃上刻花纹的方法是：先在玻璃上涂一层石蜡，用刀子将蜡层上刻出所需要的花纹，然后涂上氢氟酸，过一会儿再将它洗去。这样，没有蜡层的玻璃就被腐蚀了，刮掉蜡层，玻璃上便出现了刻好的花纹和图案。

氟化氢是氟化学工业的重要原料，分无水的和含水的两类。无水氢氟酸是制造氟氯烃类，即用作致冷剂的“氟利昂”的原料。二次大战时，因为战争的需要，无水氟化氢曾用来作为制造航空汽油用的烷化催化剂。另外，如含氟高分子材料的生产也要用它作为原料。

氢氟酸在化学性质上是一种强酸和脱水剂，因此它对皮肤有灼伤作用，使用它时应有严格的防护措施。皮肤接触氢氟酸引起的灼伤，甚至可累及深层组织，损害的程度一般与氢氟酸的浓度成正比。当氢氟酸溅在皮肤上时，须急诊处理，以防止它迅速渗透，一般是采用流水冲洗，冲洗的时间要长，最后用氧化镁和甘油做成的糊涂盖。对大而深的灼伤；有人建议在灼伤处皮下注射葡萄糖酸钙，在治疗时切忌按一般烧伤那样处理，因为涂用一般的润滑油膏或含油软膏反而会造成严重的后果。



植物叶子出现伤斑

植物和人一样，也会受到大气污染的损害，而且许多植物对有害气体的反应比人还敏感。如空气中含氟浓度在亿万分之四十时，剑兰的叶子三小时就出现伤斑，而人则要浓度达到百万分之十时才受损害。有意义的是某些植物对不同的有害气体可表

现出不同的受害症状，从而间接地告诉人们是哪些有害气体在作祟。受氟化氢伤害的叶片，损害往往发生在叶尖或叶缘，呈浅褐色或红色条斑。目前，这种植物监测大气污染的方法，受到世界各国的重视。我国有关科研部门，经多年研究，已筛选出一批可作监测污染的植物，作为氟化氢监测的植物有剑兰、番茄、棉花、梅和桃树等。

致冷剂和“氟利昂”的故事

虽然早在八十多年前就发明了可以造冰的冷冻机，但所使用的氨、二氧化硫等致冷剂的性质却很不理想，它们或是有毒性，或是有难闻的气味。要使致冷工业进一步发展并推广到家用空调设备中，就必须寻找新的更理想的致冷剂。现在，含氟的致冷剂如 CHClF_2 （商品名“氟利昂”-22）不仅作为致冷剂使用，它还是制造氟塑料的重要中间体。前面曾提到，含氟致冷剂的发现，被认为是有机氟工业的开端，其重要性更是不言而喻的。所以讲一下发现它的故事，该不是多余的。

1928年，密得雷承担了寻找新的致冷剂的艰巨任务。怎样着手呢？密得雷在接受1937年度珀金奖时曾讲述了他如何利用元素周期表作指南，创制和发明二氟二氯甲烷致冷剂的经过。密得雷首先研究和分析了各种元素的毒性、可燃性及沸点等性质在元素周期表中的变化趋势和规律。分析结果他认为有机氟化合物很可能具有他所需要的性质。因为他考虑到只有周期表右面的元素是非金属元素，这些非金属元素相互间的化合物才有足够的挥发性，也就是容易变成气体或本身就是气体，这才能作为致冷剂应用。周期表中非金属元素一端是这样的：

族	I	IV	V	VI	VII	O
					H	He
	B	C	N	O	F	Ne
		Si	P	S	Cl	Ar
			As	Se	Br	Kr
			Sb	Te	I	Xe

我们知道，非金属元素的氢化物几乎都是气体，如 CH_4 、 NH_3 、 PH_3 、 HCl 、 H_2S 等等；非金属元素的氧化物也有很多是气体，如 CO_2 、 N_2O_3 、 NO_2 、 NO 、 SO_2 等等，它们的氯化物、溴化物往往也容易变成气体；上表中最后一行是惰性气体当然不予考虑，另外如B、Si、P、As、Sb、I等的化合物，或是不稳定，如 SiH_4 、 HI 等很易分解；或是对人体有毒性，如 PH_3 、 AsH_3 、 SbH_3 ，都不适于作致冷剂。那么上表中留下值得研究的只有下面表里的几种元素互相化合的产物。有趣的是 NH_3 、 SO_2 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ 、 CH_3Cl 等早已应用的那些致冷剂，也

都是这些元素组成的化合物。如：

			H
C	N	O	F
			Cl
			Br

第二步。密得雷又进一步考虑这些化合物的其他特性，这也可以从周期表看出规律：可燃性自左向右减少，如在表的同一横行内，Na 比 Mg 易燃，Mg 又比 Al 易燃，CH₄ 比 NH₃ 易燃，NH₃ 又比 H₂O 易燃。从周期表还可看出：化合物的毒性自下向上减少，如 ASH₃、PH₃ 比 NH₃ 要毒一些，H₂O 则是无毒的，但 H₂S 却有毒性。按上述规律不难看出：可燃性减少的趋势和毒性减少的趋势，是一个自左而右，一个自下而上，两种减少的趋势恰好集中在氟上。

第三步，他又根据周期表分析了化合物的沸点变化，企图使他所要合成的含氟化合物，其沸点要比 CF₄ 为高，比 CCl₄ 为低，这种化合物无疑应含有原子量较小的氟，又含有原子量较大的氯，凭着这些原则，最后终于合成了 CCl₂F₂（即氟利昂-12）。顺便提一下，这位密得雷一生有两大发现，都是利用周期表作指导的。他除合成了新的致冷剂外，还合成过用作汽油抗爆震剂的四乙基铅(Pb(C₂H₅)₄)。

关于这种致冷剂发现的论文报告，是 1930 年在美国佐治亚州的亚特兰大美国化学会全国会议上宣读的。为了听取密得雷的发现报告，这一天学会所有分会会议均予延期。当密得雷宣布他的发现时，为了证实这种新的致冷剂的安全性，他深深地吸了一口氟利昂-12 的蒸气，并从肺中慢慢地

呼出，将一支点燃的蜡烛吹熄。由于无毒、不燃、易气化，这种致冷剂引起了广泛的重视。

氟利昂-12 投产后，1931 年杜邦公司又建成了生产厂，生产出 CCl_2F_2 (Freon-12) 和其他氟氯烷烃。“Freon”(氟利昂) 一字开始时是杜邦公司对这一系列化合物的商品注册名称，后来大家都采用了。在 1933 年至 1936 年间又先后发展了 $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$ 、 $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ 和 CHClF_2 等产品。对这一类化合物的研究，还导致了后来 1938 年聚四氟乙烯的发现，这一发现过程将在以后的章节介绍。

“Freon”虽是一商品名称，但这类化合物现已习惯于用数字编号的方法来命名，国外认为这样的方法比用化学名称要简便，因为使用很普遍，故有必要加以简单介绍并举例说明。

命名一般是按照下面几条规则，将数目字写在“F”这个字母的右下角来表达这类化合物的化学组成：

第一个数字(当是零时可忽略)表示分子中碳原子数减去 1；第二个数字表示氢原子数加上 1；第三个数字表示氟原子数。氯原子数不用数字表达，在分子中除上述原子外多余位置由氯或溴补满；环状化合物则在数字前写一 C 字；含溴元素时在溴原子数目前写一 B 字。

举下表为例：

商 品 名	化 学 组 成
F_{11} (即 Freon-11)	CCl_3F
F_{12}	CCl_2F_2
F_{22}	CHClF_2
F_{112}	$\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$

F_{114}	$CClF_2CClF_2$
F_{12B2}	CBr_2F_2
F_{114B2}	$CBrF_2CBrF_2$
FC_{318}	$ \begin{array}{c} CF_2-CH_2 \\ \qquad \\ CF_2-CH_2 \end{array} $

读者不妨按上述规则演算一番，看是否符合。

氟利昂和大气臭氧层

早期，氟利昂仅用于致冷剂和商品空调机的领域，二次大战时发展了自喷射杀虫剂，配方中用了 CCl_2F_2 和 CCl_3F 作为喷射剂。把 DDT 等杀虫剂或香料与它混和后，可喷射出雾状细末，以提高这些药品的使用效果，这就是所谓气溶胶。氟利昂产品的一半几乎都是用于这一方面的。近年来又应用于作为聚合物的溶剂和发泡剂。现在世界总产量估计约为 1 百万吨/年。其消耗分配情况(%)为：

气溶剂 50，冷冻剂 28，塑料 10，溶剂和脱脂剂 5，
发泡剂 5，其他 2。

氟利昂这类化合物，从化学性质上看是惰性的，毒性也很小，如一氟三氯甲烷就没有氯仿一样的麻醉作用，二氟二氯甲烷（氟利昂-12）既不会燃烧，与空气混合也不会爆炸。反之，氯乙烷、氯甲烷或氨（常用的一种致冷剂）以一定比例与空气混合则有爆炸的危险性。如吸入含氨量 0.035~0.35% 的空气，会于一小时内发生中毒，但吸入含有高达 30% 氟利昂的空气，只会引起轻微的不适。

问题是气溶胶的大量使用，对地球大气臭氧层发生了影响，这就引起了环境科学家对氟利昂的关注，因为臭氧层的变化关系到人体健康和气候的变化。美国国家科学研究委员