

(日)山边正显 松尾仁 主编

含氟材料的研究开发

闻建勋 闻宇清 译

华东理工大学出版社

本书为日本シーエムシー株式会社授权的独家中文译本，翻印必究。

图书在版编目(CIP)数据

含氟材料的研究开发/(日)山边正显,(日)松尾仁主编;
闻建勋,闻宇清译. —上海:华东理工大学出版社,2003.6
ISBN 7-5628-1378-7

I. 含... II. ①山边... ②松尾... ③闻... ④闻...
III. 氟化合物—有机材料—技术开发—研究
IV. TB322

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 029082 号

山边正显 松尾仁 主编
フッ素系材料の開発
シーエムシー

含氟材料的研究开发
闻建勋 闻宇清 译

出版	华东理工大学出版社	开本	890×1240 1/32
社址	上海市梅陇路 130 号	印张	8.625
邮编	200237 电话(021)64250306	字数	295 千字
网址	www.hdlgpress.com.cn	版次	2003 年 6 月第 1 版
发行	新华书店上海发行所	印次	2003 年 6 月第 1 次
印刷	江苏句容市排印厂	印数	1-2050 册
ISBN 7-5628-1378-7/TQ·91		定价:30.00 元	

执笔者一览(按执笔顺序)

山边正显	旭硝子(株)
	中央研究所
森川真介	中央研究所
北村健郎	中央研究所
三宅晴久	中央研究所
高仓辉夫	化学品事业本部
斋藤正幸	化学品事业本部
儿玉俊一	化学品事业本部
熊井清作	化学品事业本部
古川丰	化学品事业本部
横小路修	化学品事业本部
前川隆茂	化学品事业本部
镰田俊	化学品事业本部
大西启一	中央研究所
安田新	化学品事业本部
松尾仁	化学品事业本部

普及版序言

含氟材料正如杜邦公司的 Teflon(特氟隆,即聚四氟乙烯)所代表的那样,由于具有其他材料中所不能出现的性能,过去得到了顺利的发展。其后,因为存在特定氟利昂致冷剂全面废止使用等环境共生问题,所以世界氟化学就不得不产生大的结构变化。另一方面,以氟利昂替代品的技术开发、电子功能材料及生理活性物质等领域为中心,只有利用氟化学才能出现的新技术之展开,在旭硝子等氟化学工业先导企业中急速地进行着。

在这一发展趋势中,1994 年出版的“含氟材料之最新动向”,这次能以普及版形式出版之事即是一种安排。本书是在山边正显与松尾仁两氏主编下,请领导氟化学的旭硝子(株)的第一线的技术和研究人员执笔所写成的。另外,本书中所注执笔者的所属单位还是 1994 年 1 月的情况,务必请读者鉴谅。

如果本书不仅对含氟材料研究开发者,而且对众多探索高性能材料的人们有用的话,我们深以为幸。

1997 年 8 月

CMC 编辑部

致中国读者

承蒙 CMC 出版社的厚意,日文版的“含氟材料的研究开发”得以问世以来,已经 8 年过去了。现在已经到了讨论 21 世纪氟化学发展趋势的时候了。由长期致力于日中交流的中国氟化学研究者闻建勋博士等人的努力,在这个时刻终于实现了该书中文版的出版,使我们得到一个机会,能沿着我们以往探索氟化学的足迹向中国读者传达进一步的思考。作为本书的主编,我感到这真是一件令人再愉快不过的事。借此机会谨向致力于本书翻译及出版的有关人士表示衷心的感谢。

氟化学正如其发展历史所描述的那样,总是与人类的梦想的实现而同步前进的。因此,由于 20 世纪最后十年间氟化学与臭氧层破坏、地球温暖化等地球环境问题密切相关,而使它的牢固地位受到怀疑,这也是客观存在的现实。但是由于全世界氟化学研究人员的献身与合作,出色地克服困难经受了考验,现在我们已预感到引导新千年里新的氟化学发展的巨大波澜就要到来。

本书若能给支持 21 世纪氟化学的中国年轻化学家们某种启发的话,对分担编写的全体执笔者来说,这是令人再高兴不过的事了。最后对奠定日中氟化学交流基石的已故东京工业大学名誉教授石川延男及继承其遗志、现在仍倾全力献身该事业的 F and F 国际公司负责人原田光惠女士表示深切谢意,时值中文版问世,是为序。

山边正显 2002 年

日本独立行政法人产业技术综合研究所
氟化物等温暖化物质对策技术研究中心长

译 者 序

我们很高兴能将山边正显及松尾仁两位先生主编的“含氟材料的研究开发”一书的中文版奉献给读者。该书的日语版原名中有“开发”等几个日语汉字,中文译本在“开发”二字前面加上“研究”二字,是因为“开发”二字在日语中是表达出“研究出新的东西,并使之实用化”的意思(《大辞林》,松村明编,1988,三省堂出版)。我们相信读者在通读本书之后会赞同这种译法更切合日语原义。日语原版书于1994年1月初版时的书名是“含氟材料的最新动向”,1997年再版时改用现名。此书出版的目的是面临即将到来的新世纪,展望氟化学、氟化工及含氟材料的未来。特别是对日本企业来说,遭遇到为国际社会所重视的泡沫经济崩溃、成长低迷,以及在特定氟利昂引起的严重地球环境问题的情况下,含氟化学工业正面临结构变化,因而产业界在思考:前途究竟何在?正如松尾仁先生在“展望”一章中写的,这个时候,好象是在雾气弥漫的雨中,即便是站在高高的了望台上,遥望前程也是伸手不见五指。日本的“新型材料的开发好像是在登山,至今还是一边望着欧美国家巨大的后背,一边攀登着的。今后我们不得不在没有路径的荆棘丛生的蛮荒之处独自开出路来,攀登上一个又一个山顶。”“在这样的情况下,当然难以做出晴天远望之举,也不会有人为我们指点迷津。”

由于山边与松尾两位先生是日本企业界著名的氟化学专家,执笔者又都是旭硝子公司各项目的学术带头人,因而该书能以十分紧凑的篇幅对含氟材料的发展史及现状作了准确而清晰的叙述,图文并茂,言简意赅,对许多重要问题则是点到辄止,给读者留下思考的余地。该书的写作风格是十分特别的,它不同于一般基础科学的书籍,也不同于纯粹的技术书籍,它是以市场为导向,把各个专题朝纵的及横的方向层层展开,发掘出各个项目中的难题。不时用基础科学的研究成果阐述新技术的原理,指出今后发展的可能趋势。若非执笔人自己亲自从事过长期研究,书中的种种判断是难以做出的。书中每节后面都列出大量重要的文献,无论对于了解历史还是从事研究都是大有帮助的。

二十多年来,一直从事中日两国氟化学化工交流的原田光惠女士从日本的发展经验认识到,中国氟事业的发展,关键在于高素质的优秀人才,因而要培养

年青的一代。她认为“含氟材料的研究开发”这本书对从事研究及开发实际工作的年青人是一本难得的好教材。同时对企业的管理人员也十分有参考价值。因此,她极力主张我们将它译为中文。这就是我们两年前把石川延男先生监修的“含氟生理活性物质的开发和应用”翻译出版后,今天又翻译出版本书的目的。

从原版书的初版问世以来,差不多快要 10 年了,日本的经济一直没有摆脱成长低迷状态,但是日本的氟事业在这期间却取得了很大的进步,2000 年日本含氟树脂(生产量与销售)为 1990 年的 1.48 倍,出口量(以金额计算)为 2.42 倍。可见毕竟还是事在人为。日本的 1965 年度诺贝尔物理奖获得者朝永振一郎博士说过,日本在学习欧美创立自己的科研体系,培养人才方面,几十年来走过了坎坷不平的道路,他说,“积将近半个世纪的亲身体验,科学研究没有捷径,要勤学苦练,曲径才能通幽。但现代科学又是国际性的,要和国际学者多交流,善于学习人家的长处……我的经验归纳起来就是:自主,交流,竞争。”回顾我国的氟材料事业,它是在非常艰苦的条件下发展起来的。氟材料中最重要的聚四氟乙烯,是杜邦公司于 1938 年发明的,在日本,1955 年由大金(Daikin)公司实现了工业化。我国开始开发聚四氟乙烯是 1957 年,在上海一家不足 20 人的小工厂探索生产四氟乙烯的原料。1958 年国家组织了许多科研单位及大学参加初次全国性的会战,终于使研制工作在 20 世纪 60 年代初获得成功。我是在大学毕业前夕从 1963 年末或者 1964 年初的一张报纸上知道聚四氟乙烯在上海试制成功。这个消息使我十分兴奋,它决定了我一生的道路。在这之前,科学院在北京的化学所的一个研究组,已于 1958 年在实验室里用偏氟乙烯与三氟氯乙烯共聚成功地制备出氟橡胶。为了发展我国的氟事业,我们的科学家、工程师和工人师傅等氟事业的前辈们作出了忘我的贡献。改革开放 20 多年来,我国聚四氟乙烯年生产量已达到 4000 多吨。作为农药医药中间体的含氟芳香族化合物的开发,近几年发展迅速,其特点是主要集中在江苏和浙江的民营企业之中,由于我国成本低的含氟中间体进入国际市场,大大促进了国际含氟医、农药的发展。我国氟化学在 20 世纪的最后 20 年取得飞速发展,主要是由于国家改革开放政策的推动。以聚四氟乙烯为例,20 世纪末年生产能力已达到 8000 吨以上,由于几家大企业筹划扩大生产,今后生产能力与实际产量还会大大增加。但是,与我国钢铁生产量世界第一而普通钢多特种钢少的现象类似,聚四氟乙烯也是普通品种多,与日本同类产品的品质相比,至少有 15 年到 20 年的差距。又如,我国是氟矿石的生产国,HF 的年生产能力已达到 15 万吨,国

国内市场供过于求,但是,大规模集成电路用的高纯度 HF,每年还要进口 500 吨左右。

我国的含氟材料事业已进入迅速发展时期,本书以旭硝子等公司为例描述了日本含氟材料的技术进步过程,值得我们借鉴之处很多。三年前我再次访问旭硝子时与该公司基础研究所的高级研究员小岛弦先生有过一次有趣的讨论。我问:“中国氟化学工业比日本起步不过稍晚几年,为什么现在差别如此大?”他回答说:“原因可能有很多,但是我想日本人的国民性可能是一个原因。日本人对一些小事情十分认真,肯下工夫追求尽善尽美。例如,旭硝子从英国引进制造玻璃的新方法,技术人员在原理还没有完全清楚的情况下,反复地下工夫干,结果比买来的专利还好。”这一席话引起了我对科学与技术之间关系的思考。

我们过去几十年一直按着“基础研究—应用研究—开发”三段式的发展轨迹思考问题,这是我当学生起就反复从媒体读到的,好像创新与进步的源头只有基础研究。当然,由于科学与技术密切相关,我们往往不加区别统称“科学技术”。然而它们毕竟有不同的意义。简而言之,科学是关于自然、社会与思维的知识体系。而技术是指生产实践经验,物质设备、以及生产的工艺过程或作业的程序、方法。我近来阅读剑桥科学史丛书的“技术发展简史”(乔治·巴萨拉著,周光发译,复旦大学出版社,2000 年版),我发现作者巴萨拉对科学与技术的关系有着令人信服的论述。同时我发现“含氟材料的研究开发”一书中的许多事实印证了该书的论断。下面我将不加注明地引用该书中的许多精辟分析。

科学与技术在许多方面是互动的。没有科学提供对自然物质与自然力量的理论解释,许多现代关键性的人造物就不可能生产出来。然而技术并非科学的奴仆。技术与人类同样古老。在科学家开始着手积累可以用来改造和控制自然的知识之前,技术就出现很久了。石器制造这种最古老的技术,在矿物学及地质学出现之前,已繁荣昌盛了 200 多万年。在石器向金属过渡的阶段(金属器加工的最早证据可追溯到公元前 6000 年),最早的金属制造者们凭经验得到了可以生产他们想要的铜及青铜的配方。直到 18 世纪的后半期,人们才有可能用化学术语解释简单的冶金过程。即便如此,现代金属生产中仍有一些化学原理至今无法知晓。除了比科学悠久之外,技术不需要科学的帮助就能够创造精致的结构与器具。不承认这一点,我们又怎能解释里程碑式的巨大古建筑或中世纪大教堂及机械技术(风车、水轮、时钟)呢?又怎能解释古代中国技术上众多的杰出成就呢?

现代科学的出现并没有使人们停止基本属于技术性的尝试。人们继续取得不必汲取理论知识就能获得的技术成功。在英国工业革命时期发明的许多机器与今天的科学一点也不沾边。处于 19 世纪经济增长中心的纺织业,并非科学理论的结果。它们的成功应归功于工匠手艺的积累,科学在其中的贡献相对不大。只是到了 19 世纪后半叶科学对工业产生了实质上的影响,例如有机化学的发展使得大规模综合整染成为可能。但是,尽管新科学理论和资料的大量涌入,现代技术并不是简单地按部就班地把科学发现的问题用于实践之中。

在现代工业生产中,科学与技术是平等的关系,各自对它相关的产业做出自己独特的贡献。然而,就在今日,一个工程师在设计一种技术的解决方案时,违背时下的科学理论而仍能奏效,这不是什么稀罕事。有的技术活动也为科学探索开辟了新的道路。

科学研究的支持者,通过宣布科学实际上是所有重大技术变革的根源来夸大科学的重要性。历史经验值得我们回味,由于夸大科学的作用,使得一些科学机构得到本来不属于它的荣誉,但是,科学机构毕竟不可能满足社会的过分的期望,那么,最终招致社会的批评,也就只是时间的问题了。科学对技术变革的影响,更实际、更注重历史准确性的评价应当是,科学是促进创新的几个互动的源头之一。科学与技术之间本质上是互动的。首先,它们之间的联系是十分复杂的,从来不是简单的孰轻孰重的等级关系。其次,刺激技术革新所需要的科学知识,不一定是最新的知识,也不一定是以最单纯的形式出现。科学新进展的第二手或第三手资料也能而且已经为技术服务得很好了。第三,科学决定了一件人造物物理可能性的极限,但它不能设定一种人造物的最终形态。

松尾博士在“展望”一章中说,日本的含氟材料是望着欧美的巨大背影爬山的。应该补充说也是望着苏联的巨大背影爬山的,石川延男教授生前主持过多次的日苏氟化学讨论会就是证明。在苏联有着著名的克努尼昂茨氟化学学派。日本没有放过向苏联学习氟化学的机会。但是,与其他产业领域的例子一样,日本含氟材料的成就也证明,现代科技产品的开发和商业化,完全可以由一个科学基础比创造了该产品的国家更差的另一个国家来完成。可以看出,信息的交流也十分重要,在信息交换的每一阶段,在科学界与技术界之间都有双向的交流,双方都能从对方吸取有价值的东西,结果是科学与技术都被发明所改变。

在文艺复兴前后长达数百年间,技术进步都是在没有科学知识相助的情况下产生的。随着以科学为基础的化学和电力工业在 19 世纪晚期的建立,这种情况已发生了变化。然而这并不意味着 20 世纪的技术和工业发展完全得依赖

科学研究。现代物质世界的主要特征还将继续由技术所决定。

“技术发展简史”的作者引用卡尔·马克思的话强调说,发明是一种建立在许多的微小改进基础上的技术累积的社会过程,而不是少数天才人物个人英雄主义杰作。旭硝子公司的叠层离子交换膜从 1979 年到 1991 年,共 11 次获得日本国内及外国的奖励,并不是交换原理的改变,而是体现技术不断进步的过程。

本书以相当大的篇幅讨论了氟利昂与地球环境的关系。已知的诺贝尔化学奖有两项与氟化学有关,第一是莫埃桑发现元素氟,第二是美国罗兰德教授等人发现特定氟利昂破坏臭氧层的问题。把诺贝尔奖颁发给后者这样的题目,说明时至 20 世纪 80 年代人们对自己生存环境的重视程度,科学技术界越来越意识到技术扩张的副产品对生态的危害作用。人类在反思自己与自然界的联系,即便坚持人类征服自然的观点,但这种征服将会以严重污染环境为代价的,而且已经证明了人类征服自然界决不是一劳永逸的。

最后,我们特别要感谢浙江巨化股份有限公司总经理许生来高级工程师的大力支持,没有他的支持,本书是难以出版的。同时我们还要感谢热心氟化工事业、长期从事中日友好的苗育副董事长、丁锦南副总经理、王伯年主任、董继红高级工程师和王绍勤高级工程师的支持。此外,我们还要向以下各方面表示深切的感谢:

原田光惠女士积极鼓励翻译这本书,并且处理了有关版权等事务。

日本 CMC 出版社友好地让我们无偿使用原书的版权。

本书翻译过程中遇到大量用日语片假名书写的新药名称及商品名称,在一般的辞(字)典上是查不到的,山边正显先生和旭硝子的森泽义富先生为之一一注出。

华东理工大学出版社总编辑荣国斌教授对翻译和出版本书的工作给予大力支持,并逐字逐句对译稿进行了校改和润色。

由于含氟材料涉及应用领域较多,而译者学识疏浅,译文中错误在所难免,敬请读者不吝指正。

闻建勋

二〇〇三年四月于上海

目 录

序言 含氟材料的最新动向	山边正显(1)
1 含氟化合物开发的历史回顾	(1)
2 氟化学最近的动向	(2)
第一章 对应氟利昂问题而发展的氟化物	森川真介,北村健郎(5)
1 前言	(5)
2 市场需要之动向	(6)
3 氟利昂替代品研究开发的思路	(9)
4 氟利昂替代品的开发现状	(10)
4.1 致冷剂领域	(11)
4.1.1 HFC-134a	(12)
4.1.2 HCFC-123	(16)
4.1.3 HFC-32, HFC-125, HFC-143a	(18)
4.1.4 新型致冷剂的候选化合物	(20)
4.2 发泡剂领域	(22)
4.2.1 HCFC-141b, 142b	(25)
4.2.2 HFC系发泡剂	(26)
4.2.3 HFE系发泡剂	(27)
4.3 清洗剂领域	(27)
4.3.1 乙烷系清洗剂	(28)
4.3.2 丙烷系清洗剂	(29)
4.3.3 HCFC系清洗剂的用途	(33)
4.3.4 清洗机,回收装置	(33)
4.3.5 HFC系清洗剂	(33)
4.4 气溶胶	(34)
4.5 哈龙	(36)
4.6 安全性/环境影响评价	(38)
5 结束语	(42)

第二章 含氟化合物作为功能材料的发展	(48)
1 氟树脂	三宅晴久,高仓辉夫(48)
1.1 前言	(48)
1.2 氟树脂研究开发史	(49)
1.3 氟树脂的种类及特性	(50)
1.4 氟树脂的市场趋向	(51)
1.5 氟树脂新用途的展开	(53)
1.5.1 PTFE(聚四氟乙烯)	(53)
1.5.2 PFA	(55)
1.5.3 ETFE	(55)
1.5.4 其他	(58)
1.6 新型氟树脂的开发	(58)
1.6.1 软质氟树脂	(58)
1.6.2 透明氟树脂	(60)
1.7 结束语	(64)
2 氟橡胶	斋藤正幸(66)
2.1 偏氟乙烯系氟橡胶(FKM)	(67)
2.1.1 制造方法	(68)
2.1.2 硫化	(68)
2.1.3 特性	(71)
2.1.4 加工成型	(74)
2.1.5 用途及今后的展开	(75)
2.2 四氟乙烯/丙烯系橡胶	(75)
2.2.1 制造方法	(75)
2.2.2 硫化	(76)
2.2.3 特性	(78)
2.2.4 加工成型	(79)
2.2.5 用途及今后的展开	(80)
2.3 含氟橡胶	(81)
2.3.1 制造方法	(81)
2.3.2 硫化	(81)
2.3.3 特性	(81)

2.3.4	加工成型	(83)
2.3.5	用途及今后的展开	(83)
2.4	其他氟橡胶	(83)
2.4.1	氟硅橡胶(FVMQ)	(83)
2.4.2	含氟膦腈橡胶(FPz)	(85)
2.4.3	热可塑弹性体	(86)
2.5	结束语	(86)
3	氟涂料	儿玉俊一(88)
3.1	前言	(88)
3.2	含氟高分子涂料及涂层领域的应用	(88)
3.2.1	热可塑性(结晶性)氟树脂	(88)
3.2.2	溶剂可溶性(非晶型)氟树脂	(91)
3.2.3	氟橡胶	(92)
3.3	关于溶剂可溶性固化型涂料用树脂(FEVE)	(93)
3.4	对环境保护的配合	(97)
3.4.1	高固体含量型	(98)
3.4.2	乳状液型	(98)
3.4.3	水溶性(阴离子电泳)涂料	(101)
3.4.4	粉体涂料	(101)
3.5	固化体系的扩大	(104)
3.5.1	酸—环氧固化系	(105)
3.5.2	环氧—硅烷醇—羟基固化系	(106)
3.5.3	乙酰丙酮固化系	(106)
3.6	新型骨架树脂探索	(107)
3.7	结束语	(107)
4	功能性膜	三宅晴久(109)
4.1	前言	(109)
4.2	制法	(109)
4.3	结构与物性	(113)
4.4	在食盐电解方面的应用	(116)
4.5	离子交换膜的新用途	(119)
5	光电子材料	(121)

5.1	前言	(121)
5.2	光学纤维	(121)
5.2.1	前言	(121)
5.2.2	光纤的种类与用途	(122)
5.2.3	光纤与氟树脂	(124)
5.2.4	PCS 系光纤(塑料包覆光纤)	(124)
5.2.5	塑料光纤	(127)
5.3	液晶	横小路修(130)
5.3.1	前言	(130)
5.3.2	液晶市场的动向	(130)
5.3.3	含氟液晶的作用	(130)
5.4	结束语	(139)
6	表面改性剂	前川隆茂(142)
6.1	前言	(142)
6.2	Rf 化合物的表面特性	(142)
6.3	有效的表面改性的基础技术	(145)
6.3.1	Rf 基结构的选择	(145)
6.3.2	Rf 链长的选择	(146)
6.3.3	氟化合物向表面迁移的利用	(148)
6.4	利用 Rf 化合物进行表面改性——最近的课题	(150)
6.4.1	液体表面的改性	(150)
6.4.2	固体表面的改性	(150)
6.4.3	其他引人注目的表面改性手段	(155)
6.5	今后的展望	(158)
7	憎水憎油剂	镰田俊(159)
7.1	前言	(159)
7.2	全氟化合物的结构与憎水憎油性	(159)
7.3	全氟烷基化合物的合成方法	(160)
7.3.1	调聚法	(161)
7.3.2	电解氟化	(161)
7.4	憎水憎油剂的结构	(162)
7.5	憎水憎油剂皮膜的表面形态与性能发生的机理	(163)

7.6	憎水憎油剂用途	(167)
7.7	憎水憎油剂的最近动向	(168)
7.7.1	衣料用憎水憎油剂	(168)
7.7.2	地毯用防污加工剂	(169)
7.7.3	SR 加工剂	(170)
7.7.4	室内装饰领域	(171)
7.7.5	无纺布加工	(171)
7.8	憎水憎油剂未来的发展	(171)
7.8.1	对安全及环境的考虑	(171)
7.8.2	高功能憎水憎油剂	(172)
8	惰性介质・油	森川真介,大西启一(175)
8.1	前言	(175)
8.2	惰性介质	(176)
8.2.1	特性与商品	(176)
8.2.2	制造方法	(177)
8.2.3	用途	(180)
8.3	惰性油	(184)
8.3.1	特性与商品	(184)
8.3.2	制造方法	(186)
8.3.3	用途	(187)
8.4	结束语	(188)
第三章	医药和农药及其中间体	(190)
1	医药及其中间体	安田新(190)
1.1	前言	(190)
1.2	抗癌药	(190)
1.3	抗感染症药	(193)
1.3.1	抗菌剂	(193)
1.3.2	抗真菌剂	(199)
1.3.3	抗病毒剂	(200)
1.3.4	抗原虫药	(201)
1.4	循环器官用药	(202)
1.4.1	钙拮抗药	(202)

1.4.2	基于新机制的降压药	(204)
1.4.3	其他循环器官用药	(205)
1.5	抗高脂血症药	(206)
1.6	中枢神经药	(208)
1.6.1	抗精神病药	(208)
1.6.2	抗忧郁药	(208)
1.6.3	抗焦虑药	(210)
1.6.4	脑代谢改善药	(210)
1.7	糖尿病治疗药	(211)
1.8	消化器官疾病治疗药	(212)
1.8.1	抗溃疡药	(212)
1.8.2	消化道运动改善药	(212)
1.8.3	胰腺炎治疗药	(213)
1.9	抗炎症及抗过敏症治疗药	(213)
1.10	其他	(214)
1.11	结束语	(214)
2	含氟农药与中间体	熊井清作(219)
2.1	总论	(219)
2.2	农药市场的动向	(222)
2.3	含氟农药与中间体	(224)
2.3.1	芳香环与杂环上有氟的化合物	(225)
2.3.2	芳香环与杂环上有 CF_3 的化合物	(231)
2.3.3	芳香环及杂环上有 $\text{OCF}_3, \text{CHF}_2, \text{OCHF}_2$ 的化合物	(237)
2.3.4	脂肪族碳上含有氟原子或含氟烷基的化合物	(239)
2.4	结束语	(243)
第四章	展望	松尾仁(245)
1	引言	(245)
2	新氟利昂	(246)
3	含氟功能材料	(247)
4	含氟的医药农药	(250)
5	结束语	(250)
附录		(252)

序言 含氟材料的最新动向

山边正显

1 含氟化合物开发的历史回顾

在含氟化合物研究开发的历史上,有许多饶有趣味且富寓教益的插曲。

1886 年法兰西化学家莫埃桑(H. Moissan)用无水氢氟酸电解法,在单独分离元素氟气体这一持续多年的课题上首次得到了成功。然而,在化学委员会委员长贝尔瑟罗特的要求下公开演示的再现实验却明显失败了。其原因是过于小心地使用了精制的无水氢氟酸,使电流不能通过,结果电解反应不能进行。在最初的实验中,偶然使用了含有杂质氟化钾的无水氢氟酸,氟化钾提供了导电性,也可以说是因为这件事,结果使他得以获得了诺贝尔化学奖¹⁾。

1986 年 8 月在巴黎召开了盛大的纪念元素氟发现 100 周年国际讨论会。这时,与莫埃桑有关的巴黎大学药学研究室,向对氟化学有贡献的日本京都大学名誉教授渡边信淳和东京药科大学名誉教授小林义郎为代表的世界著名氟化学学者授予了莫埃桑奖章,此事至今令人记忆犹新。

然而,在 20 世纪的初叶,尽管化学技术工作人员能得到元素氟,但由于担心它反应性激烈、腐蚀性强及毒性大,实际利用迟迟没有进行。工业规模利用的最初化合物是杜邦公司开始大量生产的氯氟碳化合物(氟里昂)。

时间到了 1928 年,从属于 GM 公司的米德格莱(T. Midgley)接到上司的命令,要求开发安全致冷剂,代替当时冰箱中使用的氨及二氧化硫。他在 20 世纪 20 年代初期,由于在汽油抗爆剂“四乙基铅”的发明与实用化方面名声大振,已是工业界的先驱者。机械工学专业出身的技术人员米德格莱在天赋的直觉力驱动下,着眼于恐怕若是化学家还会踌躇不前的氟原子。于是,从几个理由出发他选择四氟化碳(CF_4)作候选物,首先测试了它的安全性。他基于当时最先进的信息,首先向四氯化碳(CCl_4)与三氟化铈的卤素交换反应提出了挑战。

他辛辛苦苦收集了 5 瓶 SbF_3 ,用最初的一瓶进行反应产生的气体对豚鼠试验,发现完全无毒性。由此结果出发乘胜追击,继续试验余下的 4 个试剂瓶,尽