

努力发掘有机氟新材料

张元发 吉景顺 陈立佛 葛文正

(上海有机化学研究所)

一、有机氟材料在当代科技发展中的重要作用

有机氟材料其所以成为当前世界各国普遍重视的一类新材料,并为研究这类材料而形成一门专门的学科——氟有机化学,是与它在当代科学技术进步和经济发展中所起的巨大作用密切相关的。在本世纪三十年代,最简单的氟有机化合物——氟里昂的问世,使致冷技术发生了革命性的变化。现在氟里昂已成为工业、农业等许多技术部门和现代文明生活中不可缺少的、消耗量最大的氟有机化学产品。40 年代,被称之为“塑料王”的聚四氟乙烯的发现,以及此后发明的一系列氟塑料、氟橡胶和含氟油、脂,解决了原子能工业和火箭、导弹等宇航技术方面在苛刻条件下使用的某些零部件的材料问题,为这些尖端技术的成功发展作出了重要的贡献。50 年代以后,含氟药物、农药、染料和表面活性剂等方面的应用研究工作广泛进行。到了 70 年代,含氟材料已发展到相当完满的程度,它们除了在尖端技术中继续发挥作用外,还广泛地应用于民用工业,如汽车、航空、化工、轻工业等部门。近年来,含氟功能材料和众多的精细氟有机化学产品的出现,以及氟化学基础研究工作的进展,展示了含氟材料和氟有机化学更广阔的前景。



学部委员黄维垣教授指导进行氟
碳人工血液的研究工作

的、消耗量最大的氟有机化学产品。40 年代,被称之为“塑料王”的聚四氟乙烯的发现,以及此后发明的一系列氟塑料、氟橡胶和含氟油、脂,解决了原子能工业和火箭、导弹等宇航技术方面在苛刻条件下使用的某些零部件的材料问题,为这些尖端技术的成功发展作出了重要的贡献。50 年代以后,含氟药物、农药、染料和表面活性剂等方面的应用研究工作广泛进行。到了 70 年代,含氟材料已发展到相当完满的程度,它们除了在尖端技术中继续发挥作用外,还广泛地应用于民用工业,如汽车、航空、化工、轻工业等部门。近年

来,含氟功能材料和众多的精细氟有机化学产品的出现,以及氟化学基础研究工作的进展,展示了含氟材料和氟有机化学更广阔的前景。

二、我院有机氟研究的创立与发展

解放后,为适应国防和经济建设发展的需要,在科学家们的倡议下,我国很快开展了对有机氟材料的研究工作。50 年代后期,国家科委组织有关工厂、研究所和高等学校进行从氟里昂制造聚四氟乙烯的攻关会战,科学院积极参加了这一攻关。在工程技术人员和科研人员密切合作共同努力下,终于研制成功“塑料王”聚四氟乙烯,同时为我国研制一系列其它的含氟材料积累了宝贵的经验。此后,我院集中了氟化学方面的研究力量,在上海有机化学研究所成立了氟有机化学和含氟高分子研究室,一些年富力强的科学家和技术骨干勇于开拓新的研究领域,成为氟有机化学的学术带头人,比较系统地开始了氟有机化学基础和含氟新材料的合成与应用研究,并且筹建了实验工厂,努力发掘国家建设中所急需的各类有机氟新材料。由于学科与任务密切结合,氟化学研究不断推出新成果新产品,学科基础研究水平也不断提高,形成了

一支具有相当厚实基础又善于解决实际问题的科技队伍。当前, 氟有机化学研究已成为有机所的一个重要研究方向。

三、近年来的主要研究成果

(一) 特种含氟材料和含氟功能材料的研究一路领先

当前, 我们把已在许多工业部门, 特别是新技术部门显示出广阔应用前景的特种含氟材料和含氟功能材料作为主要研究方向。这方面的研究一路领先, 在以下几方面取得显著成绩。

1. 氟塑料“合金”的研究: 有机所研制的氟塑料“合金”既保持了“塑料王”聚四氟乙烯的耐高温、耐腐蚀、电绝缘性能好等优点, 又有硬度高、蠕变小、易加工等新特点, 扩大了氟塑料的应用范围。氟塑料“合金”已用于制造各种耐强酸、耐强碱、耐强氧化性和耐其它有机化学药品腐蚀的管道、阀门或泵的衬里、泵壳和叶轮, 也适合于加工成各种隔膜片、疏水器膜片或密封件, 在石油、化工、化肥、农药、染化、冶金、电子及机械工业等部门有广阔的应用前景。

2. 改性的乙烯和四氟乙烯共聚物的研究: 这是又一类含氟新材料, 它的研制成功为我国氟塑料家族增添了新的成员。这种材料易加工、强度高、耐辐射、易染色, 可作为在高温和苛刻条件下使用的电绝缘材料, 用于制造电子计算机和原子能发电站等的内部电线, 还可以作防腐蚀、防粘附、耐化学药品侵蚀的材料。

3. 含氟压电、热电功能材料的研究: 含氟功能材料的优异性能能够弥补普通功能材料的不足。上海有机所先后研制了含氟的压电、热电材料, 其中压电驻极体为发展我国的电声材料作出了贡献, 由驻极体制造的某些电声产品不仅能满足国内需要, 而且还能部分地进入国际市场。含氟的热电材料亦已用于红外照相技术。

4. 全氟磺酸树脂和离子交换膜的研究: 这是一类化学功能高分子材料, 有广阔的应用前景, 用离子交换膜电解食盐制造氯碱已列为国家重点攻关项目。这项新技术正在引起氯碱工业的革命。传统生产高纯烧碱普遍采用汞法, 汞的流失造成的污染是一大祸害。70年代, 美国和日本首先研究成功用含氟离子交换膜制造氯碱的新技术, 找到了根除汞害、实现氯碱工业现代化的好途径。另一方面, 消耗量更大的工业烧碱是用石棉隔膜电解槽制造的, 制造和更换这种电解槽要处理大量的石棉。而石棉是致癌物质, 这样用离子交换膜制造氯碱就更为重要。经过多年努力, 上海有机化学研究所全氟离子交换膜的研制工作已取得了相当大的进展, 作为关键材料的全氟磺酸树脂, 从单体合成、聚合到聚合物后处理及造粒等都已能正常生产, 可望通过与加工、应用单位的密切协作, 使这项重要的新技术在我国尽早进入工业规模的应用。这项成果1985年曾获院“六五”科技攻关奖。此外, 全氟磺酸树脂作为强酸催化剂的应用, 全氟离子交换膜用于其它电解与分离过程, 也很有前途, 全氟磺酸膜还可用于铬酸溶液的电解再生和回收工艺等。

(二) 注重发挥精细氟有机合成的特长

1. 含氟油脂的研究: 耐强氧化剂腐蚀的特种润滑油脂和特种陀螺油是原子能工艺和导航技术中不可缺少的材料。这些需要量不大、规格多变、合成方法复杂的产品是工业部门难以承担的。上海有机所先后研制了全氟油、全氟醚油、氟氯油和氟溴油, 满足了有关技术部门的需要。全氟油和全氟醚油无毒、无嗅、耐热和导热性能好, 电绝缘性能优良, 化学稳定性高, 安全保险, 有越来越广的用途。

2. 含氟表面活性剂的研究: 含氟表面活性剂有优良的表面活性, 用量很少就能显著降低水溶液或有机液体的表面张力。由于它有极高的热稳定性和化学稳定性, 能在高温、强酸、强碱和强氧化还原的条件下使用, 因此应用范围很广, 在许多用普通表面活性剂满足不了要求的地方, 往往可用含氟表面活性剂圆满地解决问题。几年来, 上海有机所在研制多种结构的含氟表面活性剂方面取得了突出的成果。例如, 与院外单位协作研究成功的含有全氟表面活性剂的氟蛋白泡沫灭火剂和“轻水”泡沫灭火剂, 曾获科学院重大科技成果一等奖, 它们能够克服普通泡沫灭火剂的缺点, 有效地用于扑灭大面积的石油火灾, 是现代油田、油库、油船、机场、化工产品仓库等必备的消防器材。有机所研究成功的另一种具有独创特色的含氟表面活性剂用于镀铬工艺的铬雾抑制剂, 由于在防止污染、保护工人健康、减少铬酸损失和节省电力方面有显著的社会和经济效益, 因而受到普遍的欢迎, 需求量不断扩大。

3. 织物防水、防油处理剂的研究: 利用含氟化合物低表面能的特点, 可以用某些含氟聚合物作为纺织品的防水、防油处理剂。处理过的织物不仅有防水、防油性能, 而且透气性不降低, 手感好, 不容易沾污, 好洗涤, 在国外已普遍使用。我国是个大的纺织品出口国, 要提高在国际市场上的竞争能力, 解决织物的防水、防油问题, 意义十分重大。上海有机所曾研究出几种含氟的织物处理剂, 由于价格贵而暂时无法推广应用。现在正进行合成方法的改进, 力争尽早实用化。

(三) 含氟生物活性物质的研究有所突破

含氟量大的化合物的生物惰性和含氟量少的化合物的生物活性都受到医学和生物学家的重视和利用。由于氟原子的奇特作用, 它在药物改造和新药合成中都占突出的地位, 人们可以用引入氟原子的方法对药物分子进行结构修饰。世界上先后在临床上使用的含氟药物已逾百种, 更多的含氟药物正在研究之中, 前途可说是无限的。当前我国含氟药物的研究工作虽不够普遍、系统, 但还是取得了某些突破性的成果。

1. 氟碳代血液的研究: 全氟化合物的化学、生物惰性和在常温下对氧气和二氧化碳有较大的溶解度, 引起科学家们萌发了用全氟化合物制造代血液的设想。经过多年的悉心研究, 美国和日本科学家率先取得了突破性的进展, 于 1979 年进入临床应用。一年之后, 我国科学工作者也把自己研制的氟碳代血液成功地运用于临床试验。至今, 我国已成为临床总数最多的国家之一。上海有机所先后研制了两种型号的氟碳代血液。I 号氟碳代血液对脏器保存和移植很有实用价值, 保存肾脏可达 96 小时。我国用 I 号氟碳代血液代替普通的血浆进行肾脏移植手术已有数十例。应用 II 号氟碳代血液在抢救创伤失血性休克, 如大腿断伤和宫外孕等病例中取得了很大成功。并发现它对某些心血管疾病, 如缺血性脑血管病、中风和半身不遂症的急性期有明显的疗效。II 号氟碳代血液作为心肌保护液的研究也取得了进展。最近, 第三军医大学外科研究所用氟碳代血液进行战地重伤员抢救获得成功, 已为举世瞩目。这标志着我国把氟碳代血液的研究应用工作提高到了新的水平。

2. 含氟抗肿瘤药物的研究: 由于氟原子与氢原子的体积相差不大, 化合物中的个别氢原子被氟取代后, 几何构型不会发生大的变化, 这样氟取代物就可能被细胞吸收, “冒充”无氟的类似物参与细胞代谢的某些过程, 但并不能参与代谢的全部过程。到了代谢的某一阶段, 氟取代物就“原形毕露”, 中止、破坏细胞代谢过程。根据这个原理, 有可能找到适当的药物去抑制对人体有害的细胞, 如癌细胞的代谢过程, 达到治病的目的。氟尿嘧啶及其衍生物就属于这类代谢药物, 它们有显著的抗肿瘤效果。上海有机所先后研究成功的两种氟尿嘧啶抗肿瘤药物,

对治疗肠癌、肝癌、肺癌和乳腺癌等都有很好的疗效。其中一种已经投产,另一种也已完成药理和毒性试验,正在向卫生部申请进行临床试验。

3. 含氟农物的研究: 有显著生理活性的氟有机化合物早就被考虑作为农药研究使用,只是由于大量便宜的有机氯、有机磷和有机硫农药的上市,使有机氟农药的研究开发趋于迟缓。60年代以后,由于有机氯农药积累毒性造成的环境污染和许多昆虫的抗药性问题出现,发展新的农药品种成了当务之急。生理活性高、毒性小的氟有机化合物自然成了科学家重新重视研究的对象,有机氟农药开始飞快地发展,至今世界上已商品化的含氟农药有数十种。近年来上海有机所研制成功的氟脲杀杀虫剂已进入扩试阶段,氟乐灵除草剂亦已通过院级技术鉴定,可望在不久以后与化工部门合作,共同在我国开创生产有机氟农药的历史。

(四) 深入开展氟化学的基础研究

氟有机化学工业的蓬勃发展同氟有机化学的基础研究工作的深入进行是密切相关的,为了提高现有氟化学产品的质量和稳定性,缩小与世界先进水平的差距,大力开展氟化学的基础研究工作甚为重要。早在60年代初期,上海有机所就开始了基础研究的探索,并有所建树,如那时开展的关于基本氟化方法和含氟烯烃化学等研究工作,为以后的许多应用工作打下了良好的基础。近年来该所的氟有机化学基础研究已多方深入,取得了许多重要进展。例如:用物理有机化学方法和现代仪器设备研究氟有机化合物的反应,观察反应的中间体和反应历程,既可弄清反应机理,还可能发现新的反应,为含氟有机化合物的合成提供新方法,把氟化学研究工作提高到新的水平;氟化学与其它学科的交叉渗透,如氟化学与金属有机化学的结合,丰富了各自的研究内容;新的氟有机试剂和催化剂的合成和研究,沟通了氟化学与现代有机合成化学的联系,使许多有实用价值的氟有机化合物的工业生产成为可能;氟有机化合物和非氟类似物的反应性能的比较,对推动有机化学理论的发展也有深远的意义。

四、充分利用我国的氟资源

我国的氟矿石资源十分丰富,为开展氟化学研究和发 展氟化学工业提供了良好的条件。尽管我国氟化学的发展历史不长,但进展很快。20多年来,在应用研究和基础研究方面都取得了不少成果。不过,与发达国家相比,我国氟化学工业还比较落后,氟化学的研究力量也相当薄弱,因而出现了原料开采与产品生产不平衡,造成大量出口氟矿石的现实情况。我们知道,几个发达的国家,大多也有自己的氟资源,它们却采取进口氟矿石的政策来保护本国的资源,而我们则反其道而行之。应该说,这在战略上是失策的,在长远经济利益上是失算的。我们应该高度重视合理开发利用我国的氟资源问题。我们认为大力发展我国的氟化学工业,开展氟化学研究工作才是根本的、积极的办法。由于开展氟化学研究工作的条件比较苛刻,一些最基本的原料是强腐蚀性的,还要在低温、高温、有压力的条件下操作,又要求有良好的技术和设备,这也是氟化学研究工作在我国未能普遍开展的一个原因。目前,就是在基础研究力量比较集中的高等学校,几乎也没有系统的开展氟化学研究工作。科学院的氟化学研究工作仅仅集中在上海有机化学所,而且近年来由于种种原因,研究力量无法扩大,相反地真正从事氟有机化学研究的人数却有减无增。一些重要的课题只是由很少的人撑着,与国家的需要很不适应。为使我国宝贵的氟矿资源在四化建设的进程中发挥其巨大潜力而作出应有的贡献。我们希望将不断有新生力量补充到氟有机化学研究的队伍中来,和我们共同努力奋斗。