

化学工業部沈陽化工研究院第二次塑料會議

塑料研究报告专辑

化学工業出版社

化学工業部沈陽化工研究院第二次塑料會議

塑料研究报告專輯

化学工業出版社

化学工業部沈陽化学工業研究院于一九五七年五月廿三日至廿九日在沈陽召开了第二次塑料技术报告会，出席会议的有科学院、高等学校、产业部門和各地方的科学研究机构和生产工厂、以及塑料使用部門等 62 个單位的代表 120 人。

會議主要内容是宣讀研究論文，学术报告和扩大試驗报告，交流經驗，并开展学术討論。另外还研究并解决了某些工作中的具体問題。

会上宣讀了卅篇論文和报告，为了更广泛的交流經驗，將大部份論文和报告印成專輯，供有关方面参考。

化工部沈陽化学工業研究院

1957 年 11 月 25 日

塑料研究报告專輯

化学工業出版社(北京安定門外和平北路)出版

北京市書刊出版業營業許可証出字第 092 号

北京市印刷一厂印刷 新华書店發行

开本: 787×1092 $\frac{1}{16}$	1958 年 3 月第 1 版
印張: 9 $\frac{1}{2}$	1958 年 3 月第 1 次印刷
字数: 224 千字	印数: 1—2025
定价: (10) 1.50 元	書号: 15063·0182

目 录

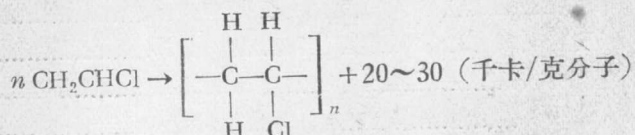
TEB 型聚氯乙烯扩大試驗	陈桂英等 (4)
过氯乙烯树脂的研究 (第一报告)	馮建定等 (16)
过氯乙烯树脂扩大試驗 (第二报告)	唐士培等 (21)
氯乙烯与氯合成偏氯乙烯的研究	沈陽化工研究院偏氯乙烯小組 (27)
树脂及增塑剂对軟聚氯乙烯塑料性能的影响	王德全等 (41)
甲基丙烯酸甲酯合成中間試驗	沈陽化工研究院有机玻璃小組 (53)
有机玻璃制备中間試驗	沈陽化工研究院有机玻璃小組 (60)
醋酸乙烯的合成	張中岳等 (74)
聚乙烯醇縮丁醛的合成	張中岳等 (79)
裝飾用塑料	伊薩科夫 (91)
苏联牌号各型酚醛压塑料的試驗	蔣曙光等 (94)
耐氟氨酸酚醛塑料泵的試制	王源玉等 (102)
应用酚醛树脂鑄造壳型的試驗	清华大学机械制造系 鑄工教研室壳型鑄造小組 (108)
由糠醛制造糠醇的研究 (以 $\text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 为催化剂气相氯化)	刘紹基等 (112)
糠醇树脂和塑料的研究 (糠醇树脂反应条件及其塑料性能的試驗)	刘紹基等 (118)
桐油与焦栲酸制造桐油塑料試驗报告 (摘要)	叶毓銘等 (124)
脲-甲醛微孔塑料試制	祖 耐等 (129)
有机硅高溫漆中間試驗設計	彭成中等 (136)
以四氯化硅及含水乙醇試制高溫漆之研究	楊冬麟等 (143)
以三氯化鉄为触媒进行苯基三乙氧基硅烷与二乙基二氯硅烷共縮合的研究	楊冬麟等 (147)

ПВ 型聚氯乙烯的扩大試驗

陈桂英 單書勛^① 刘淑琴^① 賈翠玲
(化学工業研究院)

一、緒 言

聚氯乙烯系由氯乙烯聚合而得，其聚合为一种發热反应。其反应式如下：



聚合方法有本体聚合、溶液聚合、悬浮液聚合及乳液聚合。后两种聚合法散热均良好。悬浮液聚合物較潔淨，适用于对电絕緣性要求更高的制品。本試驗系采用悬浮液聚合法，在錦西化工厂 500 升聚合釜中进行 ПВ-特殊、-1、-2、-3、-4、五种牌号聚氯乙烯之試制試驗。

聚合配方系根据苏联的配方范围，用过氧化二苯甲酰为引發剂，明膠为稳定剂，水为分散介質。在試制初期所制得成品的分解温度过低，并且粒子較大，这两个指标对成品的成型加工影响大。因成品分解温度低，使聚氯乙烯树脂在一定高温下进行成型时放出 HCl 而改变了树脂結構；成品粒子大不易塑化，使在一定塑化条件下比粒子小者放出 HCl 較多，同时因塑化慢，降低了成型的設備利用率。为此针对这两个問題进行研究。經試驗室 5 升聚合釜进行初步試驗后，由于外界需要迫切，即在扩大試驗时进行改进成品質量的試驗。

因此本試驗的主要目的是减小成品的粒度及提高成品分解温度。通过試驗均得到了改进并制訂了操作規程，所制得的五种牌号产品除符合于苏联 ГОСТ 3119-46 的各项指标外，其分解温度絕大多数达 170°C 以上。其余达 150~170°C。經上海化工厂試驗認為合用。

通过試驗所确定的工艺条件可供大厂設計及生产的参考。

ПВ 型五种牌号之聚氯乙烯主要以其 1% 二氯乙烷溶液絕对粘度之大小来区分，用于制造不同塑料制品，但其聚合反应規律是相同的。为了避免重复，本报告主要以 ПВ-2 的聚合条件試驗來說明其規律性。同时因系扩大試驗，并为了照顾生产任务，所以在找到一个适当条件后，即不再进行更多的系統試驗。

二、試驗方法

(一)原料及成品規格

1. 原料規格

- 氯乙烯：1) 外觀为無色液体 (当温度低于 -13~-14°C 时)；
2) 碱含量：沒有；
3) 乙炔含量在 0.002% 以下；
4) -10°C 以內蒸出部分不低于 99% (按体积計)；
5) 分餾范围为 -10~-17°C。

^① 錦西化工厂工作同志。另外本試驗还有錦西化工厂氯乙烯車間全体同志参加。

过氧化二苯甲酰: 1) 在干燥产品中过氧化二苯甲酰含量不低于 96%;

2) 水份含量为 20~35%;

3) 熔点不低于 98°C。

明膠: 1) 顏色由黃色至暗褐色;

2) 水份含量不大于 16%;

3) 灰份不大于 2.5%;

4) 明膠溶液的粘度 (干基 14.36% 水溶液在 40°C 用恩格勒度表示) 不低于 5;

5) pH 值为 5~6.5 (1% 溶液);

6) 干基 14.36% 之水溶液当温度由 37°C 至 40°C 时其粘度下降不大于 20%。

蒸餾水: 1) pH 值为 6.5~7;

2) 沒有氮游子。

氫氧化鈉: 純度在 98% 以上。

2. 成品規格及分析方法

規格: 根据 ГОСТ 3119-46⁽¹⁾ 及 ТУ 2276-50⁽²⁾。

外觀: 为白色或淺黃色均勻的粉末, 不含雜質。

表 1

指 标 名 称	規 格				
	ПБ-特殊	ПБ-1	ПБ-2	ПБ-3	ПБ-4
1) 聚氯乙烯 1% 二氯乙烷溶液的絕對粘度, 厘泊	>2.1	>2.0	>1.8	1.28~1.35	1.6~1.8
2) 灰份含量, %, 不大于	0.2	0.2	0.3	0.4	0.3
3) 鉄含量, %, 不大于	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03
4) 水份及揮發物含量, %, 不大于	0.3	0.3	0.5	0.6	0.5
5) 用篩孔为 0.300 毫米的篩过篩后其残渣量以 % 計不大于	3.0 (0.15毫米篩孔)	1.0	1.0	1.0	1.0
6) 聚氯乙烯水抽提液的导电度 $\frac{1}{\text{欧姆} \cdot \text{厘米}}$, 不大于	10×10^{-5}	—	—	—	—

此外, 因树脂須在較高温度下成型加工, 故加入 ГОСТ 及 ТУ 以外的兩項关于其分解温度及热稳定性的指标:

1) 分解温度不低于 170°C;

2) 热稳定性: 30 秒~10 分。

成品分析方法: ГОСТ 各項指标按照 ГОСТ 3119-46 进行分析檢驗。分解温度及热稳定性則按照“Винипласт”⁽³⁾一書所述, 以剛果紅試紙檢驗之。

(二) 主要設備

氯乙烯聚合及聚氯乙烯碱处理如圖 1 所示。

聚合釜: 苏联出产 X 18 H 12 M 3 T 鉻鋁鉬鈦合金鋼制之 500 升立式聚合釜, 直徑 0.9 米, 高 1.2 米, 有夾套可通热水加热或冷水冷却。內有兩層槳式攪拌。

碱处理槽: 鉄板襯鉛, 內有三層的槳式攪拌, 轉速 120 轉/分。附一鉄制压缩空气过滤器, 其內壁塗过氯乙烯漆 (置有瓷环及玻璃棉), 以及一鋁鋼制的环形鼓泡器。

(三) 操作方法

由稳定剂計量槽將配制好的明膠水溶液加至潔淨的聚合釜內。同时在过氧化二苯甲酰中加入2~3倍的明膠溶液，攪拌使成悬浮液，加至釜中。如过氧化二苯甲酰須先經氯乙烯溶解，則將其放于氯乙烯过滤器中，压氯乙烯入釜經過过滤器时，即被溶解而与之一起进入釜內。用氮气試压后，再用氮气排除釜內空气，后將氯乙烯經過过滤器，以氮气压至聚合釜中。开始攪拌，并在夾套通热水，使聚合在一定的温度条件下进行。至一定時間压力下降趋于平稳时，开始升温至一定温度，出料。

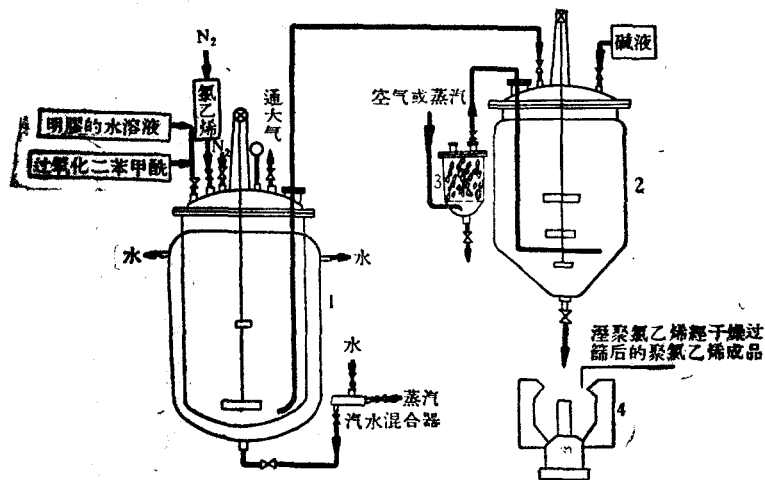


圖 1 氯乙烯聚合及氯乙烯碱处理簡圖
1—聚合釜；2—碱处理槽；3—过滤器；4—离心机

將聚合好的聚氯乙烯在攪拌下由聚合釜压至碱处理槽中，加碱溶液使至一定濃度，再用直接蒸汽加热，保持 $94\sim 96^{\circ}\text{C}$ ，經4小时后，用經過滤的压缩空气吹冷。

經处理过之聚氯乙烯用离心分离机脱水，并用蒸馏水在 60°C 左右进行水洗，直至洗水呈中性。于真空烘箱中于 $70\sim 95^{\circ}\text{C}$ 下干燥至恒重。經過篩后包装。

三、試驗及結果

(一) 聚合条件对成品粒度影响的試驗

根据文献記載⁽⁴⁾在悬浮聚合中影响成品粒度的因素主要有攪拌轉速，單基物与水的比例，以及稳定剂的用量及性質，另外根据我們的推想，都分別进行試驗。由于扩大試驗中改变聚合釜攪拌轉速較為困难，故开始时先进行了其他条件的試驗。

1. 过氧化二苯甲酰用量試驗 本聚合系屬游离基型之連鎖聚合。引發剂过氧化二苯甲酰用量多者生成的游离基多，而使較多的氯乙烯成为活性状态，因此聚合速率較快⁽¹⁵⁾。过去有人用过氧化二苯甲酰为氯乙烯聚合的引發剂做聚合动力学研究，結果是聚合速率与引發剂濃度

平方根成正比例⁽⁵⁾。我們推想由于反应較快，在分散情况不很良好时，悬浮体容易相粘成大粒子，引發剂用量多者成品粒度大。但引發剂用量太少时，反应速率过慢，也不合适。这里在 $0.283\sim 0.366\%$ 之

表 2

試驗 編號	过氧化二苯甲酰 佔單基物%	聚合時間， 小时	收率，%	絕對粘度， 厘泊	0.31毫米篩孔 篩余物，%
201	0.283	40	85.8	1.96	41
202	0.300	44.5	87.0	1.95	42
203	0.333	35.5	86.0	1.95	48
204	0.366	31.5	81.8	—	50

間进行試驗，其結果如表2所示：

氯乙烯 220 公斤 明膠 0.833% 水 150%

过氧化二苯甲酰不經氯乙烯溶解而与明膠溶液同时加入釜中。

聚合温度 $48 \pm 2^\circ\text{C}$ 攪拌轉速 80 轉/分

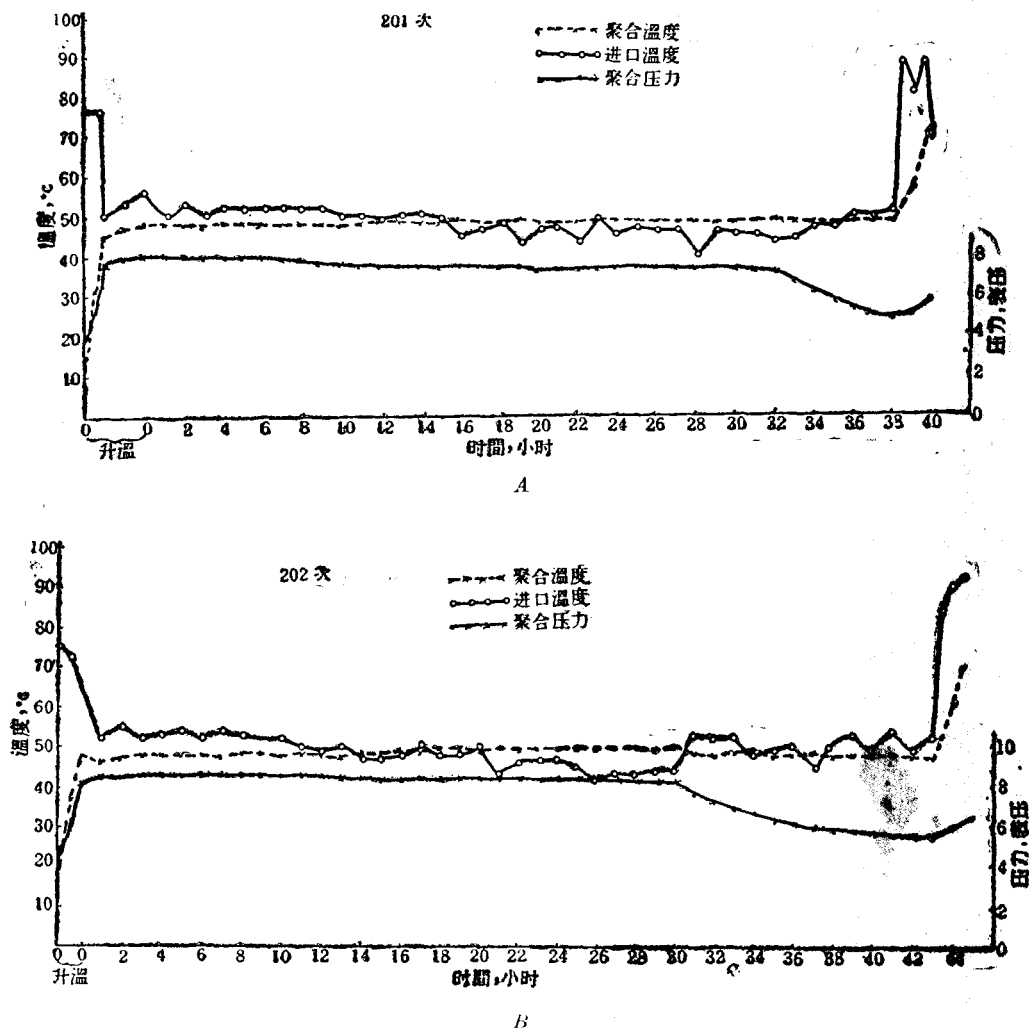


圖 2 聚合反应曲綫圖

討論：由試驗証明引發劑用量較少者，成品粒度也較小，与我們推想相符合。因引發劑多者，聚合速率快，因此在分散情况不很良好时，容易生成粒度較大的成品。

当其用量为 0.283% 及 0.300% 时，从篩余物百分率来看，粒度相近 (41% 及 42%)。但由聚合反应曲綫(圖 2, A. B.)看，后者反应速率較快，故在以上条件中 ПБ-2 采用 0.300% 引發劑用量。

2. 过氧化二苯甲酰先經和不先經氯乙烯溶解試驗 过氧化二苯甲酰先經或不先經氯乙烯溶解对成品粒度的影响，我們在文献上未曾看到。因考虑所用引發劑过氧化二苯甲酰不溶于水而能溶于氯乙烯中，故推想如先經氯乙烯溶解后加入釜中，則在氯乙烯中濃度比較均匀。这样在溶有引發劑的氯乙烯进行聚合时，生成聚合物的粒度也应較均匀，且較小。其試驗結果如表 3 所示。

氯乙烯 220 公斤 过氧化二苯甲酰 0.300% 明膠 0.833% 水 150%。

聚合温度 $48 \pm 2^\circ\text{C}$ 攪拌轉速 80 轉/分。

表 3

試驗 編號	过氧化二苯甲酰 加入釜內情况	聚合時間, 小时	收率, %	絕對粘度, 厘泊	0.31毫米篩孔 篩余物, %
202	不先經氯乙烯溶解	44.5	87.0	1.95	42
208	先經氯乙烯溶解	33.8	83.8	1.99	19

討論：試驗結果在以上条件下，油溶性引發剂过氧化二苯甲酰先經氯乙烯溶解后加入釜中，則其在單基物中的濃度較均勻，因而聚合成的成品粒子

也較小，而且較均勻。這與我們推想相符合。故為了改進成品的粒度，在分散情况不好時，可將过氧化二苯甲酰先經氯乙烯溶解后加入釜中。

3. 水用量試驗 聚合反应系在悬浮液中进行。水为分散介質。所以水用量增加时，悬浮体分散情况較好，使成品粒度較小。但水用量多时單基物濃度小使聚合反应速率減慢。試驗中比較 100%，150%，400% 的水用量，为使釜中剩余同样大小的空間，加入釜中的总量大致相同。試驗結果如表 4 所示。

过氧化二苯甲酰 0.300% 先經氯乙烯溶解后加入釜中；

明膠 0.833%；

聚合温度 $48 \pm 2^\circ\text{C}$ 攪拌轉速 80 轉/分。

表 4

試驗 編號	氯乙烯, 公斤	水, 佔單基物%	聚合時間, 小时	收率, %	絕對粘度, 厘泊	0.30毫米篩孔 篩余物, %
206	110	400	37.2	79.0	1.95	12
208	220	150	33.8	83.8	1.99	18
207	220	100	34.8	85.0	1.98	28

討論：在以上試驗中，当水用量由 100% 增至 400% 时，篩余物由 28% 減少至 12%。即水用量多者，因分散情况較好，成品粒子較小。其結果符合規律。

但水用量增加时，則氯乙烯濃度減小，反应速度也減緩。同时由于水用量多，每次加料量減少設備利用率減低。故在此种情况下采用 150% 用水量。

4. 明膠用量試驗 悬浮液聚合中一般都加有稳定剂。試驗中的明膠即为悬浮聚合稳定剂，用以調節介質（水）至一定比重，使悬浮体在其中不致下沉或浮于表面而粘結。同时也可增加介質粘度，減少悬浮体因相碰而粘結的傾向，使悬浮液較稳定。此外，可形成一層薄膜包于悬浮体外，以阻止其粘結成較大粒子^{6), 7)}。因此悬浮体之大小与稳定剂之性質及用量有很大关系。此試驗系在試驗室試驗結果的基础上进行的，仅以一种稳定剂（明膠）进行其用量試驗，其試驗結果列于表 5。

过氧化二苯甲酰 0.300% 先經氯乙烯溶解后加入釜中。

聚合温度 $48 \pm 2^\circ\text{C}$ 攪拌轉速 80 轉/分。

討論：試驗中明膠用量由 0.833% 增至 1.67%，当水用量为 400% 时，篩余物由 15% 減至 4%；水用量为 150% 时，篩余物由 19% 減至 6%。故試驗結果都証明明膠用量多，成品粒度減小。与試驗室結果規律相同。但在水用量为 400% 时，明膠由 1.67% 增至 2.22%，篩余物無減少趋势。推想系因稳定情况已經到达，介質有了一定比重及粘度，即使再增加其用量对成品粒度也無大改善。故采用 1.67% 明膠用量。并由試驗結果推想，如明膠用量增至一定量后，再繼續增加，則可能因介質粘度及比重过大，在攪拌效能不很良好

表 5

試驗編號	明 膠 (佔單基物%)	氯乙烯, 公斤	水, 佔單基物%	聚合時間, 小時	收率, %	絕對粘度, 厘泊	0.31毫米篩孔篩余物, %
206	0.833	110	400	37.2	79.0	1.95	15
209	1.67	110	400	40.0	86.0	1.96	4
213	2.22	110	400	36.5	82.3	1.94	4
208	0.833	220	150	33.8	83.8	1.99	19
214	1.67	220	150	36.0	87.0	—	6

時，使懸浮體易浮于上面而相碰粘結成較大粒子。故明膠用量過多時，成品粒子可能反會增大。限于時間在這方面尚未進一步做更多試驗。

5. 攪拌轉速試驗 引發劑过氧化二苯甲酰不溶于水而能溶于氯乙烯中。溶有过氧化二苯甲酰的氯乙烯借機械攪拌的力量分散成小珠，懸浮在介質中進行聚合。其聚合規律與本體聚合同，而不同于乳液聚合。這種小珠是動態的⁽⁴⁾，即小珠能相互粘結，然后又借機械攪拌力量分散。本試驗所用之槳式攪拌器當其攪拌速度增加時，攪拌效率提高，可將溶有过氧化二苯甲酰的氯乙烯分散成較細的小珠而懸浮在介質內進行聚合。因此可得到粒子較細的聚合物⁽⁶⁾⁽⁷⁾。此試驗系在試驗室試驗結果的基礎上進行的。其試驗結果如表 6 所示。

过氧化二苯甲酰 0.300%；除 234 次外均先經氯乙烯溶解。

表 6

試驗 編號	攪拌轉速, 轉/分	氯乙烯, 公斤	明膠, (佔單基 物%)	水, (佔單基 物%)	聚合溫度, °C	聚合時間, 小時	收率, %	0.30毫米篩 孔篩余物, %	備 註
214	80	220	1.67	150	48	36	87.0	7	
227	120	220	1.67	150	49	37	86.4	0.1	
207	80	220	0.833	100	48±2	34.5	85	28	
233	120	270	0.833	100	50	36.8	88.7	0.2	
234	120	270	0.833	100	50	44	84.5	0.9	过氧化二苯甲酰不 先經氯乙烯溶解。

註：攪拌轉速為 120 轉/分時，不同配方之成品對 0.15 毫米篩孔篩的篩余物數據（見表 7）。

过氧化二苯甲酰：0.433%，聚合溫度 $42 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

表 7

試驗 編號	明 膠, 佔單基物%	水, 佔單基物%	聚合時間, 小時	收率, %	絕對粘度, 厘泊	0.15毫米篩孔 篩余物, %	備 註
153	0.833	100	62	82.2	2.08	33	过氧化二苯甲酰不先經 氯乙烯溶解
151	0.833	150	60	82.5	2.15	5	过氧化二苯甲酰先經氯 乙烯溶解
147	1.67	150	60	84.7	2.25	2	过氧化二苯甲酰先經氯 乙烯溶解

討論：在試驗中將攪拌轉速由 80 轉/分增至 120 轉/分時，增高了攪拌效率，使成品的離余物有顯著降低；與試驗室結果有着相同的規律，並與理論相符合。但擴大試驗所用之攪拌轉速較試驗室小，而成品粒子反稍細；初步考慮其原因系因攪拌效率與攪拌器直徑關係較大。茲就文獻所載，以槳式攪拌器概略說明之。

攪拌效率隨攪拌器之單位體積運動功率之增加而增加，而運動功率為：

$$N = K \zeta d^5 n^3 \rho, \text{ 公斤} \cdot \text{米} / \text{秒}^{(8)}$$

式中 K ——常數

ζ ——阻力係數，主要依運動物體所引起的介質運動性質而定。

d ——攪拌器直徑，米

n ——攪拌器每秒鐘轉數。

ρ ——液體密度，公斤/秒²/米³

由式中可見，攪拌轉速及攪拌器直徑對運動功率均有很大影響。由於試驗室 5 升聚合釜攪拌器直徑比擴大試驗 500 升者小很多，故在同樣轉速下，擴大試驗所用之攪拌器運動功率大，致使攪拌效率增大較多，而得粒子較小的成品。

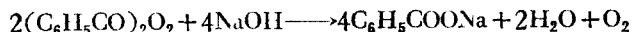
由 243 次(ΠБ-2)試驗結果來看，即使將明膠用量減至 0.833%，水用量至 100%，過氧化二苯甲酰不先經氯乙烯溶解，而增加攪拌轉速至 120 轉/分時，成品之粒度雖稍大，但細度已經合格(0.30 毫米篩孔離余物 < 1%)。可以看出在影響成品粒度的各種因素中，攪拌效率對成品粒度的影響較大。故在這種情況下，為了簡便操作，ΠБ-1、-2、-3、-4 之過氧化二苯甲酰可不先經氯乙烯溶解而加入釜中。

但對要求成品細度更高之 ΠБ-特殊牌號，由於現有設備攪拌轉速不能再增加，故仍須採用 1.67% 之明膠用量，150% 水用量，同時過氧化二苯甲酰先經氯乙烯溶解，細度方能合格(見上表)。而試驗結果可以推想，如在攪拌效率能再提高之設備中，ΠБ-特殊牌號之明膠用量及水用量也可減少，同時過氧化二苯甲酰也可不先經氯乙烯溶解。

(二) 碱處理對成品分解溫度影響的試驗

聚合所得成品之分解溫度僅達 100~120°C，不能符合指標要求(不低於 170°C)。聚氯乙烯分解時放出 HCl，同時外觀由白色轉為黃色，而在分子鏈中生成共軛雙鍵結構 $(-\text{CH}=\text{CH}-)_n$ ⁽⁹⁾。根據文獻記載，低分子的聚氯乙烯分解溫度比較低；分解放出之 HCl 又可以促進樹脂分解，故當成品中含有低分子部分時，可使成品分解溫度降低⁽¹⁰⁾。此外成品中含有過氧化二苯甲酰及苯甲酸時，均能降低成品分解溫度⁽¹¹⁾。除去以上有害物質之方法在文獻上未見到系統記載，我們系在蘇聯專家依薩可夫同志指導下進行聚氯乙烯碱處理的。根據專家談話⁽¹²⁾及蘇聯設計說明書⁽¹³⁾。碱處理作用為：

1. 與多餘的過氧化二苯甲酰作用：



2. 中和聚合過程中生成的苯甲酸：



3. 去掉聚合中生成的低分子化合物。

4. 吹去吸附在聚合體上之氯乙烯及其他揮發性物質。

在碱處理中生成的苯甲酸钠是水溶性，可在水洗時除去。

為了解及掌握碱處理對成品分解溫度的關係，在碱處理部分曾進行以下試驗：

1. 不加碱時的吹氣試驗 運用碱處理作用原理，我們認為在不加碱的情況下只進行吹氣

可吹去吸附在聚氯乙烯上的氯乙烯及其他揮發性物質，应使聚氯乙烯之分解温度稍有提高。

試驗中取 ПБ-4 成品經离心脫水后，加入一定量水，不加碱，用直接蒸汽加热至一定温度，然后用压缩空气吹气至物料温度为 35~40℃。其試驗結果如表 8 所示。

表 8

試驗 編号	物 料 量	吹气前温 度，℃	吹气时 間， 小时	成品分解温度 ℃		成品热稳定性 分，秒		备 註
				未經 吹气	經吹气	未經 吹气	經吹气	
444	約 100 克成品加入 0.8 升水	80	1	107	108	—	—	量小，在燒杯中进行处理 鼓泡器效能不好
448	167 公斤成品加入 400 升水	80	10.9	113	132	40''	1'30''	
450	182 公斤成品加入 400 升水	96	20	107	147	35''	2'30''	

討論：由試驗結果看到不加碱时，將成品用直接蒸汽加热至一定温度后进行吹气可提高成品分解温度。这証明了吹气可吹去氯乙烯等揮發性物質，而提高成品分解温度。延長吹气時間时，使成品分解温度提高較多（可使成品分解温度从 110℃ 左右提高至 140℃ 以上）。但不加碱时，其分解温度不能提高至 170℃ 以上。故不加碱时，吹气只可用以提高要求不应加碱的聚氯乙烯的分解温度（如供过氯乙烯用的聚氯乙烯）。

2. 加碱时的吹气試驗 比較用压缩空气吹气的時間对成品分解温度的影响。

开始时的碱濃度为 0.24~0.30%。直接蒸汽加热温度为 94~96℃，時間 4 小时。后用压缩空气吹气（非連續）。吹气終了温度 35~40℃。其吹气試驗的結果如表 9 所示。

討論：在試驗中加碱并以足够之吹气量进行吹气后，成品分解温度可提

試驗 編号	吹气过程中压 縮空气实际吹 气時間，小时	成品分解 温度，℃	成品热稳定 性，分，秒	备 註
207	1.3	151	2'23''	吹气过程总计 5.4 小时 吹气过程总计 9.2 小时 吹气过程总计 9.0 小时 吹气过程总计 16.3 小时
210	3.0	162	4'27''	
212	5.4	170	6'42''	
232	10.8	182	23'	

高至 170℃ 以上。由此証明，在碱处理中加碱是重要的，并且在加碱并进行吹气时，才可使成品之分解温度提高并达到要求指标。

同时，于 210 次及 212 次試驗中观察到在吹气过程中，压缩空气能較連續者，成品分解温度也較高。并且在整个試驗中也看到，在吹气过程中，压缩空气实际吹气時間較長者，能較完全地吹去吸附在聚氯乙烯上的氯乙烯及揮發性物質（包括低分子树脂分解物），成品之分解温度也較高。因此在吹气过程中应尽可能連續吹气以增加实际吹气時間。

3. 吹气至不同温度的試驗 以同一次聚合成品在碱处理的吹气过程中取样，比較吹气至不同温度对成品分解温度的影响。

开始时的碱濃度 0.24%。直接蒸汽加热温度 94~96℃，經 4 小时。后用压缩空气吹气（非連續）。

表 9

註 吹气时所用压缩空气机不能連續开动，在吹气間断時間物料系自然冷却。

表 10

試驗編號	吹 气 程 度	成品分解溫度, °C	成品熱穩定性, 分秒	備 註
232	吹气前	129	1'13"	
	吹气至65°C	159	10'	
	吹气至50°C	178	19'	
	吹气至40°C	182	23'	

总吹气時間: 16时15分。試驗結果列于表10。

討論: 由試驗中看到加碱后維持94~96°C, 4小时, 而未经压缩空气吹气前, 成品分解溫度仅达129°C。即不能达到要求指标。但在加碱后, 將物料用压缩空气进行了一定

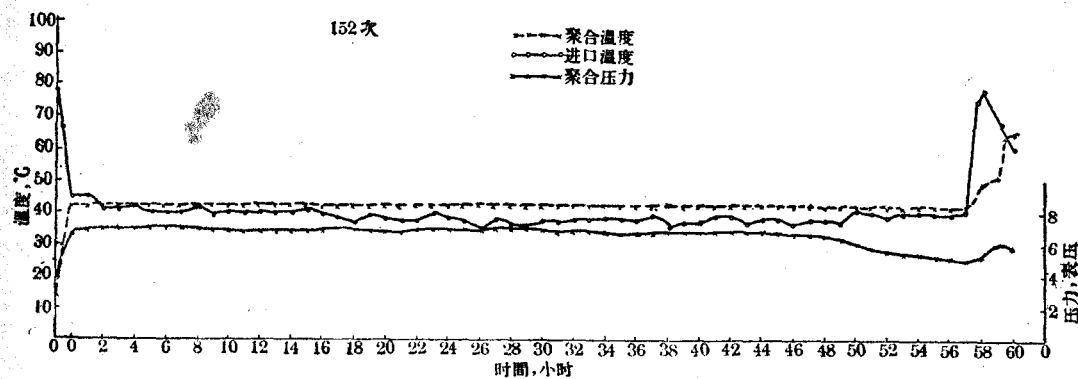
程度吹气时, 成品分解溫度可提高至170°C以上。可見在碱处理中加碱及有足够的吹气均有其不可忽視的重要性。

另外看到当物料溫度高于40°C时, 繼續吹气可使成品分解溫度提高。

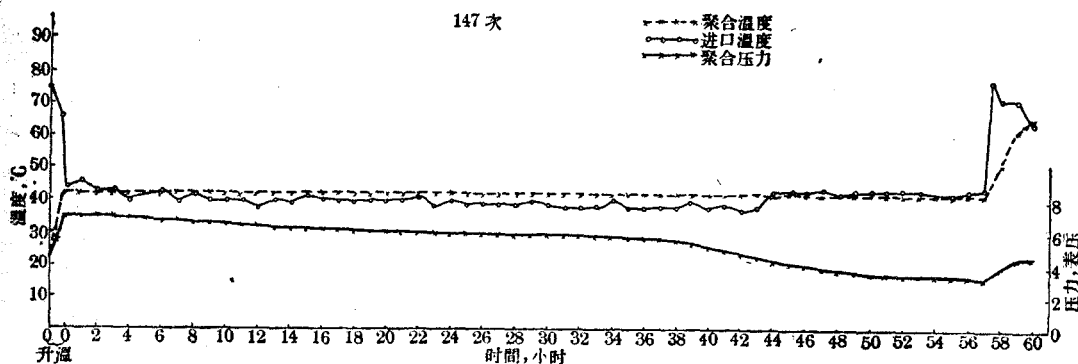
在碱处理对成品分解溫度影响試驗中还进行了碱濃度試驗及压缩氮气和压缩空气吹气比較試驗。

碱濃度試驗所用碱濃度由0.37%至0.20%, 試驗結果对成品分解溫度無大影响。考虑系由于碱为过量, 在作用后仍有剩余。为了降低碱的消耗定額, 开始碱濃度可采用0.20~0.26%之間, 但从最后碱濃度仍达0.1%来看, 开始碱濃度仍有可能降低。

压缩氮气及压缩空气的吹气比較試驗結果, 吹气用压缩氮气或压缩空气时, 成品分解溫



A



B

圖 3 正常和異常的聚合反应曲綫圖

度均能达 170°C 以上。因此我們体会吹气是吹去吸附在聚氯乙烯上的氯乙烯及揮發性物質等的物理作用。因用壓縮空气較為經濟所以考虑用壓縮空气进行碱处理的吹气。

(三)異常現象發生的原因及防止方法:

1. 成品粘度降低 一般 ПБ-1 成品粘度在 2.0 厘泊以上, 而 152 次成品粘度降低至 1.93 厘泊。其聚合反应曲綫圖与正常反应曲綫比較如圖 3, A, B 所示。

由聚合反应曲綫可見正常的 147 次至聚合后期聚合压力下降近于平稳时, 釜內聚合进入吸热反应阶段。为了維持聚合温度, 夾套进口水温度需高于釜內温度, 此时即表示反应已近終了, 然后开始升温。但 152 次聚合至后期时, 夾套进口水温度尚比釜內温度低, 說明釜內尚在进行放热的聚合反应。而却在此时升温到 65°C , 致使較多未反应之氯乙烯在高温下进行聚合, 而生成較多低分子的成品, 使得粘度降低。

所以为了防止成品粘度降低, 在这种情况下需稍延長聚合時間, 使聚合压力下降近于平稳, 同时夾套进口水温度高于釜內聚合温度后才能开始升温, 以得到一定粘度的成品。

2. 壓縮空气不潔淨影响了成品分解温度 进行碱处理时, 如所用壓縮空气未經过滤器过滤, 或过滤器中帶有杂质未經洗淨 (如器內新換之瓷环不十分清潔时), 均可使成品分解温度降低很多。考虑系因壓縮空气帶有机油及鉄屑等杂质, 而对成品分解温度有不良影响⁽¹⁴⁾。为了防止成品分解温度降低, 碱处理吹气用的壓縮空气应經潔淨的过滤器过滤也是应注意的一点。

3. ПБ-4 成品中杂有小量黄色小珠狀体 ПБ-4 当成品粒子大时, 發現其中杂有透明小珠狀体, 經烘干后成为黄色。此小珠狀体在成型时不易塑化。考虑系由于 БП-4 聚合温度較高, 再加以攪拌效率不够好等原因而使釜內温度不够均匀, 在局部过热之处生成的。經試驗成品細度得到改进后, 此現象即不再發生。因此証明防止此現象的方法为提高攪拌效率减小成品粒度。

四、結 論

(一)、試驗的主要結果

1. 聚合条件对成品粒度影响的試驗 通过試驗証明了攪拌轉速, 明膠用量及水用量增加, 引發剂用量減少, 以及过氧化二苯甲酰先經氯乙烯溶解后加入釜中均能使成品粒子减小。而其中以攪拌轉速為較主要的因素。

通过試驗成品通过 0.30 毫米篩孔的篩余物从 41~50% 減少至 1% 以下, 达到了要求指标。并制得要求通过 0.15 毫米篩孔的篩余物低于 3% 的 ПБ- 特殊牌号产品。

2. 碱处理对成品分解温度影响試驗 通过試驗証明了碱处理可提高聚氯乙烯成品之分解温度。在处碱理中, 加碱及吹气都具有同样重要的作用。同时在吹气过程中, 吹气量应較大, 并应尽可能連續。吹气所用壓縮空气須經潔淨的过滤器过滤。并且由試驗証明, 在物料温度高于 40°C 时, 連續吹气均可使成品分解温度提高。

經碱处理后成品分解温度絕大多数可从 $100\sim 120^{\circ}\text{C}$ 提高至 170°C 以上, 其余提高至 $150\sim 170^{\circ}\text{C}$ 。此外我們还运用碱处理原理, 在不加碱的成品中进行加热吹气, 亦能提高成品分解温度至 140°C ; 可用以提高不应加碱的成品的分解温度, 以供特殊要求之用。

(二)、肯定最后条件

配方: 各种牌号的聚氯乙烯配方列于表 11。

过氧化二苯甲酰用量方面: 由于引發剂用量多时, 游离基增多, 可加速反应进行⁽¹⁵⁾。

在試驗中其用量对粘度無显著影响。为了能在适当的時間及温度的条件下保証成品收率，而反应又能較平稳地进行，故根据苏联配方范围及試驗室結果在扩大試驗中每一种牌号的聚氯乙

表 11

原料名称	ПБ-特殊	ПБ-1	ПБ-2	ПБ-3	ПБ-4	备 註
氯乙烯	100	100	100	100	100	以 100 % 純度計
过氧化二苯甲酰	0.433	0.433	0.300	0.040	0.283	
明膠	1.67	0.833	0.833	0.833	0.833	
蒸餾水	150	100	100	150	100	

註：ПБ-特殊的过氧化二苯甲酰先經氯乙烯溶解后加入釜中。

烯只进行了 2~3 种用量試驗以確定之。

水用量及明膠用量方面：ПБ-特殊要求成品粒度更小，而聚合釜之攪拌轉速又不能再行增大，故采用較多之水用量为 150%，及較多之明膠用量为 1.67%。ПБ-3 由于反应温度高，反应激烈，易生成大粒子，故水用量也增为 150%。

聚合条件：各种牌号聚氯乙炔的聚合条件列于表12。

表 12

条件名称	ПБ-特殊	ПБ-1	ПБ-2	ПБ-3	ПБ-4	备 註
升温時間, 小时	1.0左右	1.0左右	1.5左右	2.0左右	1.5左右	聚合時間系从升温到达聚合溫度時間开始計算。
聚合溫度, °C	42±1	42±1	50±1	80±1	58±2	
最高聚合压力, 表压	6.7~7.2	6.7~7.2	8.1~8.7	14.5~15.8	9.6~10.4	
最后升温的溫度及聚合時間	57.5小时开始升温兩小时左右到达64°C, 維持 64~65°C. 聚合時間共60小时。	59.5小时开始升温兩小时到达64°C, 維持 64~65°C. 聚合時間共62小时。	41.5小时开始升温兩小时到达70°C, 維持 70~72°C. 聚合時間共44小时。	23小时开始升温一小时內达85°C. 聚合時間共24小时。	26小时开始升温 1.5 小时左右到达74°C, 維持 74~75°C. 聚合時間共28小时。	

註：由于溫度增高可使游离基增多，同时由于分子运动的速率加大，使鏈終止反应速率也增加，因而聚氯乙炔分子量减小⁽¹⁵⁾。不同之粘度主要以溫度控制。成品粘度高者，其聚合溫度較低，但反应慢；而为了保証收率故其時間也較長。因已有苏联配方范围及試驗室結果，扩大試驗中每一牌号只进行了 1~2 个溫度試驗

(三)、与苏联消耗定額的比較

生产 1 吨聚氯乙炔之消耗定額列于表13。

(四)、存在問題及进一步改进的意見

1. 聚合方面 現制得之聚合物（灰份并未增高）有时其中有少量不能溶于二氯乙烷的物質。可能有交联結構的聚合物，可进一步研究聚合反应与聚合物分子結構之关系进而解決之。

現用聚合釜攪拌轉速仅能达 120 轉/分。在新制聚合釜時希能进一步提高其攪拌速率，以便在成品粒度合格的基础上适当減少各种牌号的水用量，及 ПБ-特殊之明膠用量。

2. 碱处理方面 聚氯乙炔經碱处理后分解溫度提高，但从外表上看成品由白色变成淺黃色；可进一步研究碱处理对成品分子結構的关系以探討其原因。

現碱处理中壓縮空气机不能連續吹气，以致总吹气过程的時間較長（16小时左右）。可

表 13

原料名称	ПБ-特殊		ПБ-1		ПБ-2		ПБ-3		ПБ-4		备 註
	苏联	本試驗	苏联	本試驗	苏联	本試驗	苏联	本試驗	苏联	本試驗	
氯乙烯, 吨	—	1.23	1.21	1.22	1.2	1.18	1.2	1.19	1.2	1.15	
过氧化二苯甲酰, 公斤	—	5.4	5.0~7.0	5.3	3.8~5.0	3.5	0.5~1.0	0.5	3.5~4.5	3.3	換算成100%
明膠, 公斤	—	20.3	10	10.2	10	9.8	10	9.9	10	9.6	工業用一級品
氫氧化鈉, 公斤	—	3.6	7.4	3.6	7.4	3.5	7.4	4.9	7.4	3.4	本試驗用純度 0.98 以上者, 苏联用92%純 度者

改用能連續吹气者, 以加大單位時間吹气量, 縮短吹气時間。

此外, 現在碱处理用鉛槽, 因鉛易受碱腐蝕, 成品在碱处理槽中放置時間較長者, 其灰份亦有增加趨勢(鉛鹽为聚氯乙烯之穩定剂)。故碱处理槽可改用更耐碱而不影响成品性能的材料。在尚未改用材料前, 要尽量加大吹气强度, 提高吹气效率, 以縮短成品放置在槽內的時間, 从而減少成品灰份。

在試驗期間承蒙苏联專家伊薩科夫同志的热心指导, 特致謝意。

参 考 文 献

1. 国定全苏标准: 塑料制品, 37頁, 中央人民政府重工業部, 1953年。
2. Технические условия на смолу полихлорвиниловую специальную № 2276—50.
3. С.В. Шуцкий В.С. Пуркин, Винипласт, сср. 32, госхимиздат, 1953.
4. G.M. Burnett, Mechanism of Polymer Reactions, p. 301~302, Interscience Publishers, Inc. New York 1954.
5. G.M. Burnett, Mechanism of Polymer Reactions, p. 169~170,
6. R.E. Burk and Oliver Grummitt, High Molecular Weight Organic Compounds, p. 10~12, Interscience Publishers Ltd. London, 1949.
7. G.F. D'Alelio, Fundamental Principles of Polymerization Rubbers, Plastics and Fibers, p 207~208, John Wiley & Sons, Inc., 1952.
8. А.Г. 卡薩特金, 化工原理, 184頁, 重工業出版社, 1954年。
9. 同Г. р. 459.
10. Э.И. Барг, Технология Синтетических Пластических Масс, стр. 239. Государственное Научно-Техническое Издательство, Химической Литературы, 1954.
11. Journal of Polymer Science, Vol. 12, p. 547~548, 1954.
12. Ишаков 專家关于氯乙烯聚合的談話記錄 (1956年4月2日于沈陽化工研究所及1956年6月25日于北京)
13. 內部文件
14. 高分子展望第9集, 145頁, 1953.
15. В.В. Коршак, Химия Высокомолекулярных Соединений стр. 212~220, Издательство Академии Наук СССР, 1950.

过氯乙烯树脂的研究 (第一报)

馮建定 唐士培 楊靜秋

虞叙安 刘淑琴 徐林森

一、緒 言

过氯乙烯树脂是聚氯乙烯氯化后的产物。聚氯乙烯适当氯化后性質显著改良, 溶解度增大, 能溶于許多工業溶剂; 化学稳定性增加, 能耐酸、碱、氧化剂等之侵蚀。过氯乙烯树脂可以制造油漆、織物和膠粘剂等, 用途正日益推广。它的分子結構式各国学者有过不同意見⁽¹⁾⁽²⁾, 最近 Fuchs⁽³⁾ 用紅內綫光譜測定結果, 断定氯化多半是在亞甲基上进行, 亦即是过氯乙烯树脂主要具有 $(\text{CH}_2\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{CHCl}-\text{CHClCHCl})_n$ 分子結構。

过氯乙烯的工業制法主要有列二种⁽²⁾: (1) 溶液氯化法, 系將聚氯乙烯溶于氯苯或四氯乙烯中, 在常压下以气态氯氯化; (2) 悬浮氯化法, 系將聚氯乙烯悬浮于三氯甲烷中, 在热压釜內以液氯氯化。前者設備和操作比較簡單, 后者反应時間較短。經過作者試驗后, 溶液氯化法亦能在較短時間內反应完畢, 乃決定采用溶液氯化法。氯化完畢后, 需要經過吹酸, 然後將树脂从溶剂中析出。工業上析出的方法亦有二种: 一种用甲醇沉析, 另一种用水沉析。水析法系連續式操作, 生产率高, 生产費用低, 操作安全, 显然比醇析法优良。水析的研究詳見“过氯乙烯树脂扩大試驗”(第二报)。

过氯乙烯因所需聚氯乙烯原料分子量和氯化条件的不同, 可以得到不同分子量的产物。工業上一般是以其粘度加以分类, 用途各有不同, 如苏联按粘度高低將油漆用过氯乙烯树脂分为 A、B、B 三級。本試驗目的在于試制油漆用过氯乙烯树脂, 研究反应中的若干关键問題, 選擇流程, 确定原料类型和規格及操作方法等。今仅就有关氯化反应的若干問題报告如下。

二、实验部分

(一) 原料 聚氯乙烯: ПБ-型^①(ПБ-1, ПБ-2, ПБ-4), ПФ-型^②, 皂片型^③。

氯苯: D_{40}^{20} 1.112~1.114。

液氯: 99.5% 以上。

(二) 实验装置和操作簡介

实验装置如图 1 所示。

操作簡介: 氯苯和聚氯乙烯在攪拌下先后加入反应器, 然后加热, 当液內温度升至 35~40°C, 开始通入小量氯, 然后繼續升温至 112°C, 并根据尾气中游离氯之多少而逐漸加大氯气流速。当取出之氯化液冷至室温不成膠后, 測定終点。到达終点以后, 降低氯流速同时降温。温度降至 95°C 时即停止通氯, 以氮气吹酸, 至氯化液中酸度(以 HCl 計) 小于 0.005% 时为止。

(三) 实验結果及討論

① 悬浮聚合, 以过氧化二苯甲醌为引發剂。

② 悬浮聚合, 以偶氮二異丁腈为引發剂。

③ 乳液聚合, 皂片为乳化剂, 过硫酸鉀为引發剂。