

日本高分子代表团在滬期間 学术交流报告及座談記錄

上海科学技术情报研究所

1964.1.

1. 高分子辐射化学

櫻田一郎

1963年10月23日

关于辐射化学的研究在以前进行过一些，尤其用原子工业的能源进行研究更为方便。在原子能的和平利用上，可以进行原子能发电，原子能发电所产生的一些强放射性废物，裂变元素，将这种有放射性的废物处理消除对人类的危害，这是很重要的。所以如何将放射性能利用到人类有利方面这是很重要的。由于原子能事业的发展给制造同位素 Co^{60} 提供了条件。辐射线的种类很多，最为兴趣的为 γ -射线，现在关于辐射线的利用还处于研究阶段，工业上使用得不多。 γ -射线主要利用 Co^{60} 产生。 β -射线亦可用其他能源产生，现在主要的是加速器，现在讲 γ -射线如何与物质相互作用。

幻灯 1. (从略)

这是 γ -射线对物质的作用用模型画出来。第一个光电效应，为 γ -射线打在原子核外层，被吸收而放出电子。第二个为康普顿效应。这个效应是 γ -射线打在核外电子，而本身的能量被吸收而减弱又放出，另外放出一个电子如果电子层很多，原子量大，这种反射要经过几次，最后全部吸收。第三个效应为 γ -射线打在原子核上，放出一个正电子，一个负电子。 γ -射线与物质的作用最重要的为康普顿效应，大约90%以上的能量消耗于此上。由于 γ -射线打在原子核上，打出一个电子，使原来原子带电。

幻灯 2. (从略)

这是将辐射化学应用一般形式表示。 $\rightarrow$ 表示辐射作用。第一个为一般饱和烃化合物已经讲过， γ 与饱和烃化合物作用后，使原来的化合物带电，成为离子。正离子化合物与慢电子中和产生激发态的化合物。所以初级过程为产生离子和激发分子问题。下面离子分解，带正电的乙烷分解为带正电的乙烯和氢，丁烷亦为如此。

幻灯 3. (从略)

下面为自由基的产生。自由基化学在有机化学中成立的。在辐射化学中自由基的研究得很多。由于离子的寿命很短，它在低温固体下才能产生，所以活化状态的分子的寿命不长。

寿命较长的在辐射时不常碰到。激发分子的分解为

$$\begin{pmatrix} \text{H} & \text{H}^{\bullet} \\ | & | \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ | & | \\ \text{H} & \text{H} \end{pmatrix} \rightarrow \text{两个自由基:}$$

幻灯 4. (从略)

关于自由基反应。首先是自由基分子内移动，带末端自由基转移至中间，理论上中间的还可转至另一个碳原子上，这是分子内部的转移。另外，还有分子外部的转移，这是由一个分子转至到另一个分子。另外，氢的夺取也为自由基反应。氢自由基将碳氢化合物的氢夺去

成为氢分子。

幻灯 5. (从略)

这是很有实际意义的分子间的交联, 假使有二个长链高分子的自由基相互接近时, 这两个自由基相连接而形成的化学键成为交联。这个反应在工业上已得到应用, 如聚乙烯, 这是大家都知道的辐射交联。

幻灯 6. (从略)

在辐射化学上所用的收率概念, 用这样一个说明是不够完全的, 最后用收率来定。辐射化学最常用的为 G 值。G 值是指分子吸收能量为 100 电子伏特时所产生或消失的分子数。关于剂量的表示: 1 兆伦相当于 $0.62 \times 10^{10} \text{ev/g}$, 按此计算, 可算出生成分子数。假使分子量为 M, γ -为兆伦时, 这些反应可利用 $\frac{0.62 \times 10^{10}}{6.02 \times 10^{23}} \times G \times M \times \gamma =$ 分子量为 M 的物质参加反应的产率。由此式可以看出: 分子量大或 G 值大, 则此产率大。低分子量顶多为 100, 而高分子中的 G 值很高, 几十万或几百万, 由此可以看出高分子利用辐射能很有利。

关于 G 值问题, 一般反应 G 值很低 ($G \approx 1 \sim 3$), 但是链式反应 G 值很大, 从几十到几万, 所以这种对化学反应很有利, 如高分子的聚合反应或接枝反应均为如此, 还有利用辐射化学对三氯乙烷和三氯乙烯的反应。

幻灯 7. (从略)

这是樱田先生关于聚乙烯在真空中辐照其强度或伸长度变化的结果。强度增加倍数由 1~5, 由表看出随着剂量的增加而强度增加, 但伸长更长, 显然, 强度虽增加, 然而没有伸长得明显, 所以在不同拉伸时伸长率随剂量的增加而减少。这些已用于聚乙烯的加工上。不在真空中而在空气中照射时, 随剂量的增加强度亦增加, 但随着剂量的增加, 由于被氧化而使强度降低, 这是用的高压聚乙烯, 对用 Ziegler 催化剂的低压聚乙烯亦为如此, 但低压聚乙烯强度增加并不明显。这个问题更充分地说明了聚乙烯非结晶部分产生辐射交联而使强度变化之故。

幻灯 8. 高压聚乙烯

幻灯 9. (从略)

这个实验结果是引用已发表的实验结果, 各种高分子在空气中辐照强度的变化。辐照剂量为 10^7 伦, 耐纶经照射后强度下降一半, 纤维尼龙亦同样降低一半。聚丙烯腈经过辐照强度下降较小。玻璃纤维强度无多大改变, 棉布比耐纶强些, 醋酸纤维强度亦还好, 由于在空气中照射氧的影响, 且纤维的粗细不同也有影响, 所以为相对的。即使有这样一些影响, 当高分子含有苯环及酰胺键的时候就不同。聚丙烯腈纤维对于阳光、紫外光是最稳定的纤维, 耐纶有好几种, 含苯环则稳定。

聚乙烯亦发现强度改变, 这些纤维辐照强度下降, 聚乙烯经过照射强度增加这是高分子中很少的一个例子。

幻灯 10. (从略)

樱田实验结果, 原来打算改进维尼纶的性质, 所以对聚乙烯醇进行了交联工作, 为了解交联的比例, 一般采取凝胶的含量来进行。在一定剂量下, 对于常温下干燥的聚乙烯醇

无一点交联发生。我这样认为，使高分子参加交联反应，就要使分子的活性增加，用水泡了之后，分子链的活动性就增加，与此相反，水中经过常温下交联显著增加，最后凝胶为 100%，且完全不溶于水。除了经过水增加它的活性外，另外采用升高温度的方法，大家知道，聚乙烯醇的玻璃化温度为 77°C，所以在玻璃化温度以上(100°C)进行辐照，这时交联度的增加随着剂量的增加而线性地增加，这是我们所希望的反应，也有我们所不希望的反应，由于交联过程中产生双键使聚乙烯醇脱水，所以聚乙烯醇变色，要在工业上得到应用还需进行很多的工作。

幻灯 11. (从略)

辐射聚合，这主要是指游离基聚合，乙烯，氯乙烯，乙酸乙烯酯，在低温下聚合很有希望，这几个实验都是在研究中，还没投入工业生产。聚合机构与一般无辐照的自由基聚合一样，然而还有些辐射化学的特点：第一个是关于初期自由基的产生，单体引发产生自由基，这种自由基的产生前面已叙及到。第二个为引发反应。第三是链增长反应。第四是链终止反应，与一般反应一样。增长中的自由基可与初期自由基终止，其中最主要的是大分子自由基终止。一个为双基复合机构，一个为双基歧化机构。高分子辐射化学中必须注意的是溶剂中也产生自由基，由于它参加反应，使聚合反应速度增大很多，所以亦要考虑到单体与溶剂之间的能量转移问题。

幻灯 12. (从略)

现在考虑动力学计算方法：I 为剂率。

产生与消失的速度 = 0 链增长反应看为一个引发中心与单体反应。

$$\frac{d[R]}{dt} = K_1 I - K_2 (R') (M) = 0$$

$$\frac{d[RM\cdot]}{dt} = K_2 [R\cdot][M] - K_t [RM\cdot]^2 = 0$$

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{d[M]}{dt} = K_p (RM\cdot) (M) = K_p \left(\frac{K_1 I}{K_t} \right)^{\frac{1}{2}} M$$

$$P = K_p \left(\frac{K_1}{K_t} \right)^{\frac{1}{2}} M I^{\frac{1}{2}} t$$

单位剂量的收率：这是每单位剂量受率与剂率平方根成反比，由此结果可以知道，剂率愈小产率愈大，剂率太小，整个总数减少，因此工业上进行聚合反应要选择适当的剂率。

幻灯 13. 辐射离子聚合，这是樱田研究所里进行的。

环状的三聚甲醛很容易结晶，结晶的辐射聚合在 0°C 下进行，这种聚合方法上有意思的是聚合后结晶不变，这样它就变为纤维状聚合物，在固体里容易进行离子聚合，这主要是在低温时离子寿命长之原因。这为环状的内脂经过辐照可以开环聚合，同样另一个也可以开环聚合，关于上面的工作之聚甲醛准备进行中间试验。

幻灯 14. 辐射接枝。

接枝聚合最具有实际意义的反应，A 单体形成的聚合物在一个地方经辐照变为自由基产生的自由基的 A 链碰到可聚合的单体就成为引发中心，开始增长，接上另一个分子 B。关于辐照的方法一共有两种，一种为预辐照第二种为同时辐照，经过照射在结晶中产生自由基，

这样的方法用引发剂是无法产生的，这样的自由基常于低温下稳定的，如一个高分子经照射后放置几个月，然后与单体接触仍可以接枝。

幻灯 15. 接枝有二种，刚才讲的是直接接枝。另一种为法国 Chapiro Magee 发现过氧化物的引发，还有聚合物或单体辐照后产生氧化物自由基，此基与另一自由基引发剂键生成过氧化物，这样的过氧化物在高温时容易分解，这种过氧化物的分解产物与单体接触而发生链的增长。若 H 与过氧化物结合时生成过氧化氢。

幻灯 16. 从实用观点看，辐射接枝有下列可能性。

一种象棉布纤维，如果与苯乙烯，丙烯腈接枝则成为新的合成纤维，作为合成纤维，最重要的性能是热稳定性，樱田先生进行了很多的热固性的工作，关于这个试验正在进行中间试验。

另外一个耐纶，聚酯，或聚丙烯接亲水性单体，可改变它的吸湿性亲水性单体最好为各种丙烯酸、酯、丙烯酰胺，美国在关于尼龙上的辐射接枝丙烯酸做得较好，这样使纤维具有更好的实用价值。如果用丙烯酸接枝成为钡盐，可以使耐纶耐热度提高 50°C 亦可以考虑聚丙烯的辐射接枝。聚丙烯在高温时容易生成过氧化氢，故不用辐射也可接枝。另一个工作是聚乙烯聚四氟乙烯，接上各种烯烃增加着色性，粘着性，另外一个工作是聚乙烯接上苯乙烯，磺化后成为离子交换膜。其次聚乙烯接上各类单体可得到不同性质的塑料。

现在我将准备的讲得差不多，总之高分子化合物的辐射化学各国都进行了很多的工作，今年八月国际高分子会议关于辐射化学亦提出了许多报告，听说中国长春应化所亦进行了一些工作，上次在北京关于这个问题进行了座谈，我本人很高兴关于这个方面的研究，亦正如其他方面需要加强中间交流。

2. 石油化学

日本东京工业大学 神原周教授

1963 年 10 月 23 日

这次我应中国科学院郭院长的邀请来中国参观访问，受到贵国朋友们的欢迎，甚感荣幸。在北京曾进行了三次报告，内容是关于石油化学及单体方面的，第一是石油化学裂解制取单体的报告；第二是关于世界合成橡胶的问题；第三是关于高分子半导体问题。

关于高分子半导体这一部分是东京工业大学试验的报告，由于时间短，我不能作除北京以外的报告，甚感遗憾。

在北京的报告里，关于液体橡胶的问题很引人注目，但不能在今天上午讲，由于时间匆促只能在座谈会上讨论。

关于合成单体方面的工作我讲一些日本遇到的困难及失效。中国有句成语“前车之鉴”，我不希望我们遇到的失败在你们的工作中重演，我所讲的也有成功的，也有失败的，希望对你们的工作有所帮助。

关于石油化学：自原油经过蒸馏先提取汽油及石脑油再用石脑油进行热分解。热分解有两种方法：

① 在 800°C 下进行热解；② 在空气或氧气存在下边燃烧边热解的方法，此法温度更高，用后一方法可以制得乙炔，乙烯，丙烯，氢气和二氧化碳等产物，而上述产物必须在工业上加以利用，这样在经济上才是合理的。二氧化碳通过水蒸汽可以合成氢和一氧化碳这又可以用来合成甲醇及氨等，这些工业亦可以进行发展。

上述这些原料亦可以从煤为原料来提取，由于我对中国情况不了解，可能贵国没有发展这些工业。由于煤在电解炉内除可制得电石外还可得到大量的一氧化碳，因此希望你们能做这一方面的工作，贵国国土大，煤很多，因此可以由此得到上述产品。

上述方法需用大量电流，因此希望无论在晚上或白天都需保持一定强大的电流，象日本这样的一个资本主义国家，由于白天使用电流费用较贵，晚上 11 时到翌晨 5 时较贱，因此在白天抑制生产，以节省电耗量。所以，在日本白天与晚上二氧化碳的发生量是不一样的。给工业生产上带来了困难，操作上感到不便，贵国在白天或晚上电流一样，因此采用此法较为有利，所以我推荐采用此法来发展化学工业。

关于石脑油分解：

日本正大量地进行着，一年可生产一百万吨石油化学产品。

下表是日本石油化学工业标准产量，每年消耗 527,000 吨 (750,000 KL) 石脑油的工厂，象这样的工厂有十个。

石脑油	废 气	116,000 T	
	乙 烯	100,000 T	
	丙 烯	90,000 T	
	C ₄ , C ₅	79,000 T	
	分解汽油	110,000 T	(包括芳香族苯，甲苯，二甲苯等)
	分解重油	21,000 T	
	聚 合 油	11,000 T	

废气可用作轻油裂解之燃料或发电，而上述的这十个工厂都是利用废气及重油来发电。

关于烯烃的利用是发生困难的，因为分离困难。关于乙烯的利用可见下表：

乙 烯	49,500 T	聚 乙 烯	45,000 T	日本三种方法同时生产即高、中、低压法。
	10,000 T	氧 化 乙 烯	10,000 T	
	10,000 T	乙 二 醇	10,000 T	溶剂
		一缩乙二醇	27,000 T	
		二缩乙二醇	500 T	溶剂
	14,000 T	乙 醇	20,000 T	
	10,400 T	聚 苯 乙 烯	30,000 T	
	61,000 T	苯 乙 烯 单 体	18,500 T	
	—	乙 醛, E. D. C., 高级醇		

在聚乙烯方面：

高压法最有前途，因加工容易，用途广，性质柔软。

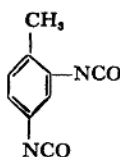
低压法则分子量高，质硬，所以制成薄膜透明度不高，印刷粘合性能不好，成形后一年内杯子会发生裂纹，在日本为了消除上述缺点，在乙烯聚合时加上丁烯-1进行共聚。

中压法(菲利普法)介于上述两者之间，可加大量填充剂，掺入 TiO_2 ，炭黑(比例：聚乙烯为1，则上述填充剂为1.5)可得到很强韧的产品，在日本，用来做摩托车，自行车等方面的零件。

总之，薄膜的产品最好是从高压法得，从生产单耗来看，也是高压法较低，所以我主观希望贵国能发展高压法聚乙烯。

在环氧乙烷方面：

可用来制取橡胶产品，同时环氧乙烷可用来做聚酯泡沫塑料，有硬质的和软质的，日本用作卧室的垫子环氧丙烷亦可制造泡沫塑料，这在以后将提到氨基酸，甲苯异腈酸酯



等都可为泡沫塑料的原料。

由乙二醇与对苯二甲酸制聚酯纤维，在日本聚酯纤维是仅次于尼龙而占第二位。

关于乙醇：

乙醇可由乙烯的石油路线来制得，和由发酵法来制得，但后者价格较贵。

在乙烯合成乙醇的路线中有：①硫酸法，②以氯化钨为催化剂经乙醛再制乙醇。

乙烯路线的两种方法都与发酵法有冲突，因为在日常有18家用发酵法的工厂。若采用乙烯路线则都要倒闭，故在日本没有发展这两种工厂。

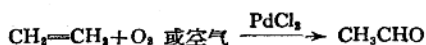
关于聚苯乙烯：

它是大量生产的塑料，因为①易于染色，②成型及透明度好，③成型速度快。

我在北京参观聚苯乙烯工厂，感到加工速度快，故未造成成型损失。

苯乙烯单体还可用在与丁二烯丙烯腈的共聚方面，所以十万吨乙烯有很多用处。最后还来讲一下关于最近在制备乙醛、二氯乙烷，高级醇等方面的应用。

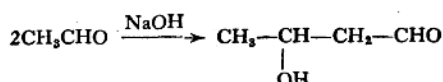
乙醛：



从这一方法看来可直接合成乙醛较为简便，但看来氯化钨催化剂价格较贵，若在生产中做到损失少并加以回收则此问题可解决，关于设备最大的问题是腐蚀，我不知贵国是否发展这一工业，我建议用钛金属来做设备，但问题的关键是纯钛金属的焊接问题，若这一问题不能解决，工业上要采用此法是有困难的，在日本只有一个神户制钢厂能焊接。

除此以外问题是不大的，此法制得的乙醛价格低廉，并可由乙醛制得乙醇及乙酸。

乙醛经醛醇缩合可合成高级醇如辛醇。



上述反应是在低温催化剂存在下进行的。

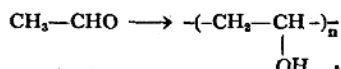
上述产品经过氢化就可制得丁二醇-1,3, 这是聚酯塑料的原料, 在日本用作为新型的聚酯塑料的原料。

丁二醇-1,3 进一步脱水可制得丁二烯 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

这一方法过去在日本曾采用过用来制造橡胶, 在德国亦曾采用过名为 (Buna)。另外亦可从乙炔来制乙醛, 虽然上述方法制取丁二烯合成路线较长, 但在目前还是重要的路线之一。

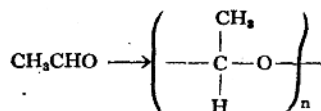
由于乙醛的这种性质因此很有前途。

① 由乙醛合成维尼隆。



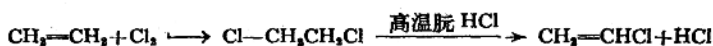
高分子代表团的另一团员并本正在进行此项试验, 这一方法若能成功是很有前途的方法, 由于聚合的困难是含有 $-\text{OH}$, 易于闭合, 使分子量不能很大, 因此并本先生领导的工作尚未达到维尼隆的高聚程度。

② 由乙醛合成聚醚



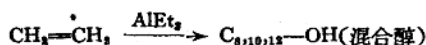
这一工作东京工业大学的试验室正在进行之中, 过去工作的结果, 软化点仅 72°C , 所以分子量不高, 在试验室中用液氮冷却得非常低的程度下, 锂作催化剂, 可制得高聚合度的聚醚, 软化点达 220°C , 比较能耐高温, 一定会得到很大的用途, 但问题是比较难于加工, 因为没有适当的溶剂, 并且尚不能得到极细的粉末, 故分子量在结构式尚未确定 (由于红外光谱分析要求极细之粉末), 但通过元素分析结构式大致符合上式所示, 可以想象这是结晶度很高的聚醚塑料。

关于二氯乙烯:



这是生产氯乙烯大量而价廉的方法, 问题是将副产品 HCl 如何利用, 在日本是用乙炔与 HCl 作用生成氯乙烯来解决, 两法交替进行, 氯乙烯的价格较低, 但在日本只有年产 20,000 吨以上的才合算, 小量生产是不合适的, 而乙炔法则是对小生产量是合适的, 我认为贵国还是不要考虑太复杂, 交替法是不大适合的。

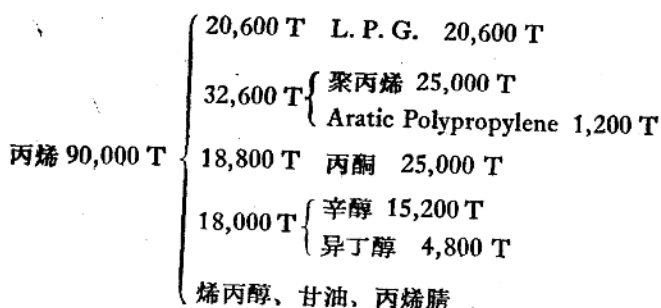
关于高级醇:



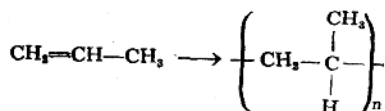
用于合成洗涤剂, 不需提纯。若要分离提纯则不应用于洗涤剂的合成, 工业上的关键是如何得到价廉的三乙基铝, 因为在反应中 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 是副产品, 因此设想是否可以使之可逆转化为 AlEt_3 。日本有几个单位在进行研究, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 经电解后制得 Al , 再来制三乙基铝, 由于在日本三乙基铝较贵, 因此不能大量工业化, 关于三乙基铝, 乙烯的控制聚合, 以

后再详谈。

关于丙烯的利用:



聚丙烯:



在日本用于聚丙烯消耗量很大。

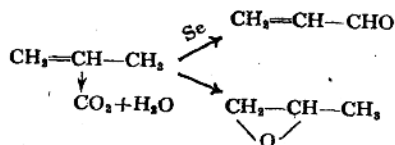
催化剂是 $\text{AlEt}_3 + \text{TiCl}_3$, 并采用 $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ (醚) 为调整剂, 用的是调整共聚合度及聚合速度, 这样才可能连续生产。

聚丙烯具有广泛的用途。

第一是做成薄膜, 第二是纺成线, 二方面都在发展。都有困难。而最困难的是如何制成纤维, 另一困难就是染色性能差, 为使染色性能良好起见, 使叔 C 上的氢用其它基团来取代。但即使这样亦仅能染色至表面, 而内部仍是原色, 为防止这种情况的发生, 建议采用接枝聚合, 这方面正在进行研究之中, 聚丙烯中的 H 暴露在空气中容易老化, 因此要得到大表面的纤维是有困难的, 故正在进行其它聚合的研究, 某些研究经过置换后, 使处理后的聚丙烯变为稳定, 拉力很强, 把聚丙烯与橡胶粘合起来制成传动皮带强度很好, 但粘合的方法较为困难, 已有许多人在研究并部分得到解决, 将聚丙烯纤维与天然纤维混合就可得到拉力好的纤维。如果制成薄膜须在纵、横方面拉力都很强的薄膜才算好的, 若仅是一个方向, 在日本这一问题尚未解决, 在世界上这亦是一个未解决的问题。

聚丙烯最有用的是制成成型物, 其最大特征是耐弯折的性能很好, 经过几万次折迭都没有裂纹, 这是与聚乙烯不同的, 利用此性质来做皮包及眼镜盒等多弯曲的另件。

丙烯的氧化:

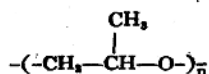


激烈氧化生成 CO_2 及 H_2O , 而当在 Se 蒸汽的存在下则选择性地氧化得到丙烯醛。

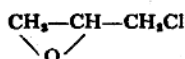
要甲基不受氧化仅氧化双键, 世界上正在研究, 东京工业大学亦正在研究之中, 这是一个不简单的问题, 一般工业生产为次氯酸化后再水解制取环氧丙烷, 但此法比直接氧化法

贵，问题是催化剂。

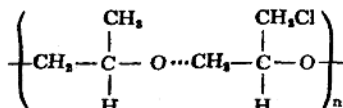
在东京工业大学实验室中，利用环氧丙烷来合成聚醚橡胶，



这样的分子是不能进行加硫的，所以用各种方法来共聚，最初是用环氧氯丙烷

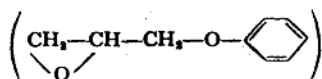


与环氧丙烷共聚而制成



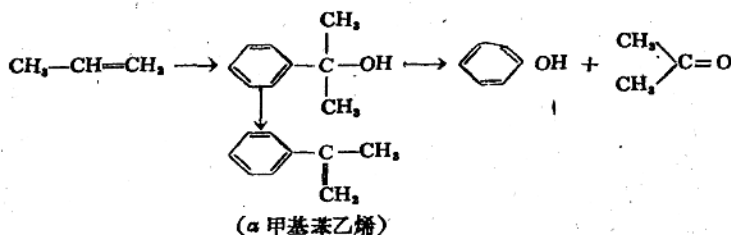
其中环氧氯丙烷只占聚合体的2~3%，加入氧化锌、氧化镁、仲胺，即可进行加硫处理。

在东京工大我们的试验室里，还进行了三元聚合，环氧丙烷、环氧氯丙烷及环氧丙烷苯基醚，



可制得伸长率很大及弹性好的橡胶。

制丙酮：

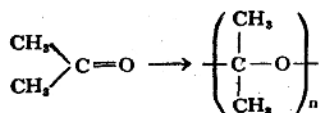


在五年前上述一方法已工业化，即由丙烯制异丙苯并进一步取得苯酚丙酮。

对上述异丙苯的副产物α-甲基苯乙烯进行研究，由于它与苯乙烯之性质不同，是阳离子引发聚合。

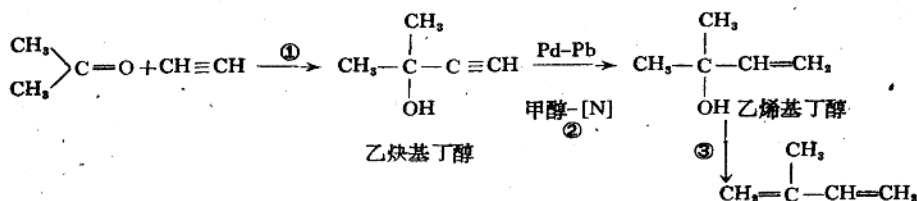
在美国α-甲基苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯聚合得到性能很好的塑料，但在日本是加氢后再回到异丙苯，这种方法已进行了五年。

最近丙烯又可直接以PdCl₂催化氧化合成丙酮，这样异丙苯法就不及新的直接氧化法了，过去丙酮生产是发酵法及异丙苯法，而直接氧化法产生后，发酵法的厂将行倒闭，而异丙苯法在变化中，其问题的焦点仍是设备的腐蚀性。由丙酮合成聚醚。



与乙醛同样的条件，用同样催化剂同样温度下得到丙酮聚合物分子量不高，只能得到糊状物，于空气中及日光暴露下渐渐分解。

由于丙烯可直接生产丙酮，因此考虑从丙酮直接合成橡胶，这在东京工大已开始进行研究。



上述反应①是在二甲苯及正丁醇溶剂及 KOH 催化下加成，在溶剂中加热至 120°C KOH 易于分散，在上述溶剂中，骤冷至 -5°C 并于此混合物中通入乙炔可得收率 90% 的乙炔基丁醇。

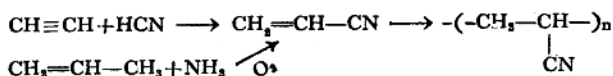
② 控制加氢费了很多心血进行研究，在甲醇溶剂中道入氯使之饱和 Pd-Pb 催化剂（用 Pb 中毒过的 Pd）关于 N 其它化合物可否用，亦做过试验，最有效的是 Triazine 控制加氢得率几乎可达 100%。此法发现后已在医药及香料工业方面广泛应用此法，三键 $\xrightarrow{\text{加氢}}$ 双键。

③ 是乙烯基丁醇在 230°C 下脱水制得异戊二烯其聚合物与天然橡胶性能极相似。

丙烯腈：

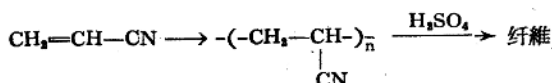
在日本丙烯的最广泛利用之一是制丙烯腈。二十年前我已进行了丙烯腈的研究，在丙烯腈聚合方面的文献第一篇是我发表的，经过很长时期的研究才发表该文的。

德国的合成路线（乙炔法）在日本得到发展，最近丙烯直接氨氧化法已取代了上述方法。此法放热极强对于此合成究竟应在流动床还是在固定床进行呢？是一个问题。我认为对固定床可这样设计。（见图）



这样可以利于散热，固定床管间用空气逆流，总之我认为反应床型式的设计是很重要的。所应用的催化剂价格较贵。

聚合反应所需的溶剂是重要的，应使聚合物成熔融状态而便于拉丝，二十多年前所用的是 H₂SO₄



用硫酸溶解聚丙烯腈后在水中拉丝，可得白色纤维，一面进行热处理一面进行拉丝，可得到强度很高的合成纤维，由于这一过程硫酸浓度不高，因此容器就成问题，而当时的另一问题是输送硫酸的耐酸泵不能解决，稀 H₂SO₄ 的回收亦成问题，因此改用 HNO₃，研究表明

65% HNO_3 能溶解聚丙烯腈，当然还存在腐蚀问题，但程度较好。当加入少量尿素时，可大大降低其腐蚀性，最初是 65% HNO_3 溶解聚合物于水中拉丝，但是很快就凝固，即没有拉好聚合物就完全凝固了，同时硝酸变为稀硝酸，故而酸的回收亦成问题。所以改在 40% 的硝酸下进行拉丝，此法已在日本进行了好几万吨聚丙烯腈纤维的生产，而上述较浓的硝酸用磷矿石加以处理，变为磷肥。

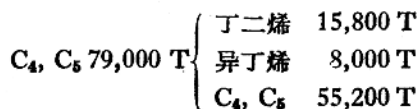
聚丙烯腈纤维类似羊毛，若贵国缺乏天然棉最好先发展维尼隆，维尼隆比天然纤维拉力要强，并对单色之服装最好，目前生活水平不高，都穿单色的衣服这是适合的。若随贵国建设的发展，亦将要求色彩丰富之服装，这样关于它的染色问题就是摆在我们面前的任务了。

在日本聚丙烯腈纺丝做成轻而柔软的服装很是流行，将来贵国亦会这样的。为改善染色性能最好进行共聚，我本人对贵国来搞此项工业很感兴趣。

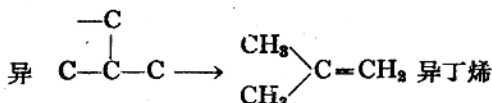
在美国用有机酸为溶剂来进行聚合拉丝。

另外日本在进行工业规模建厂的是 $[\text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 其优点是过去的各种方法不同，不是将丙烯腈聚合为粉末状再将其溶解而拉丝的，它是直接进行聚合并拉丝的。

关于 C_4 馏分：



有正 $-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}- \rightarrow$ 丁二烯

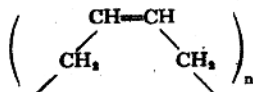


在大规模生产丁二烯时必须考虑异丁烯的利用问题。而异丁烯的利用是相当困难的，因为异丁烯与异戊二烯共聚的橡胶的气体透过性极不良，故可做汽车轮胎之用。

它的共聚是在 -100°C ，用 BF_3 或 AlCl_3 为催化剂下进行的，如此低的温度在工业上是非常不利的，工业上希望能在较高的温度下进行，如在 -30°C 左右，一般能做到 -70°C 。

在东京工大的试验室中亦进行此项工作的研究，用 $\text{AlEtCl}_2 \cdot \text{TiCl}_4(\text{OR})_3$ 为催化剂，在零下 30°C 的条件下聚合得到成功。在美国丁基橡胶的分子量为 40 万，而当采用上述条件时我们仅得分子量为 25 万的，为弥补此缺点继续进行了研究，一般可采用提高异丁烯及异戊二烯的浓度，这在理论上是可行的，而工业上是有困难的，因此不仅要研究催化剂的种类及性能，还要控制聚合速度及连续化，除此以外亦有用其它单体来与异丁烯共聚的。世界上有很多地方在进行研究，但尚未得到成功的消息。

顺式丁二烯的聚合：



98% 的定向聚合其弹性良好，而催化剂则是重要的问题，世界各地正在研究之中，如：

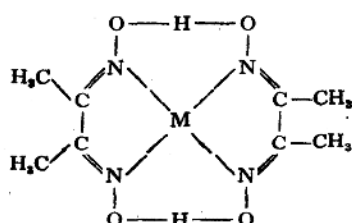
美国菲利普公司 Goodrich · Gulf 用 $\text{AlEt}_2\text{Cl} + \text{CoCl}_2 +$ 吡啶溶剂为引发剂, U. S. Rubber 用 $[\text{AlEt}_2 + \text{AlCl}_3] + \text{VOCl}_4 \cdot \text{VCl}_4$ 。

日本合成橡胶用 $\text{AlEt}_2 + \text{BF}_3 + \text{Ni}$ 或 Co 的环烷酸盐。

东京工业大学用 $\text{AlEt}_2\text{Cl} + \text{Mo}$ 或 Co (Fe) (第八族元素) 的 Glyoxime (羟肟)。

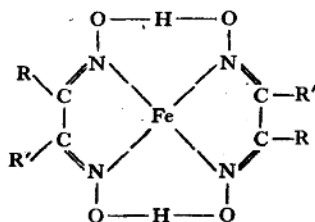
因为顺式 98% 的定向弹性体性能好, 对定向催化剂的研究是很有意义的, 即要设法在聚合物中除去这些引发剂, 可以通过溶解、过滤来除去, 但此方法在工业上是不经济的, 若不取出则这会被氧化, 而使弹性体变质。若这些引发剂残留有 0.5%, 则电气性能就不好, 此外, 空气氧化此引发剂使弹性体裂开而致使拉力丧失。

所以要找到一种催化剂可溶于顺式丁二烯中的均匀性引发剂, 并要求量少而又能定向, 此催化剂可允许有 0.001% 的残留, 这对橡胶的性能无影响, 在上面所举的各公司所用的催化剂中, 除东京工业大学所用的以外, 可达 0.01%, 而当采用东京工业大学的催化剂 (Mo , Co) 时能达到令人满意的要求 (0.001%), 因此对 Mo , Co 催化剂的研究是令人感兴趣的, 过去用 Ni 的羟肟盐 (Glyoxime) 易生成沉淀, 而用 Fe 的羟肟盐时不稳定, 其结构式为:



M 用 Ni 则稳定, 我们用 Co , Mo 而用 Fe 则不稳定, 但我们可以将它提取出来, 为什么放进去又取出来呢? 这对聚合有关, 因为 Fe 不稳定易被氧化, 而可保护其它的催化剂。

当用 R 取代上述之 $-\text{CH}_3$ 则得到具有氧化酶的作用的引发剂, 即:

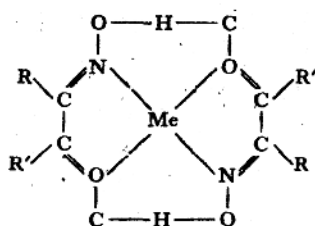


利用此种具有氧化酶作用的催化剂在水中可使丙烯氧化为环氧丙烷。

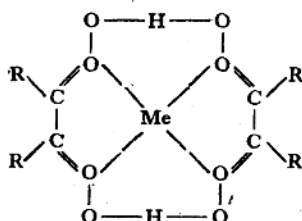
在人体内常温常压下酶进行氧化的过程, 对我们考虑这一问题是有意义的, 对于化学研究者来讲应很好考虑这一点。

回过头来再讲合成橡胶。

上面式子中的四个 N , 对角用 O 来代替, 而 O 下面的 O 变为 C , 这种物质亦可合成, 即:



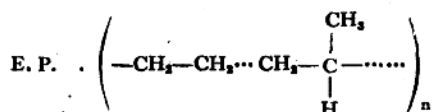
亦可使全部变为 O 的，即：



可用乙烯基醋酸酯来合成上述物质，虽然这物质可以合成，但我们仍用 N，因为它对顺式丁烯的定向聚合有作用。

若用 S 来代替对角的 N 亦很有兴趣，在世界上没有进行这样的研究，我们不管对定向聚合是否有用处，但可能对其它方面是有用的。

乙丙橡胶：



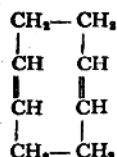
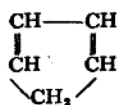
关于乙丙橡胶因结构中都是饱和的，故加硫处理困难，要使用过氧化物才能进行，所以工业生产上是困难的，生产管理不便，同时亦不能与天然橡胶混合使用。

从结构式看来是饱和体，因为绝缘性能好可制成电线被复。

上述 E. P. R. 可变为 E. P. T. 即乙烯、丙烯和另一不饱和物的三聚体日本正在进行 20,000 T/年的生产。

“T”是另一种单体，其量极少，由于它加入后可得性能良好的弹性体，并由于有双键形成故可进行加硫。

一般第三成分 T 有



这些并不是理想的物质，仅是举例说明而已。

分解汽油: 110,000 T	苯	34,000 T (B)
	甲 苯	30,000 T (T)
	二甲苯	16,000 T (X)
	残 液	33,000 T (Raffinate)

需将上述 C_2 , C_3 , C_4 , C_5 , B. T. X. 等同时应用, 石油化学工业才是经济合理的。

中国是社会主义国家, 因此完全可以进行这样的规划, 从这里可看到需要大量的人数众多的技术人员, 仅仅是少数研究人员进行该项工作是不可能的。不仅需要研究催化、化学的人, 亦需要设计等方面的人石油化学生产才有可能, 此外还需有计量仪表等方面的人员, 及材料金工焊接等方面的配合才能彻底解决。日本有句谚语“一个整体是从最弱的一点开始崩溃的”。我建议你们组织起来成一体, 各方面都没有弱点, 这样石油化学才是有可能发展的, 希望中日两国技术人员携手合作起来, 共同前进。

3. 有关石油化学原料和烯烃聚合等问题座谈会(第一次)

日本东京工业大学 神原周教授

1963年10月23日下午2~5:30

問: 关于裂解, 从文献上见到有管式炉和砂子流动床, 据说日本已有改良, 两种方法有何不同? 处理的原料又有何不同?

答: 从世界上看, 管式炉以 Stone Weberstor 为最好, 日本已将此炉改良了, 我未见过, 大约石脑油是从多处通入。过去乙烯的产率为 18~21%, 改良后可达 27~29%, 这一方法较为有利。关于氧化裂化则有许多问题值得研究, 副产物 CO 的利用是一个关键问题, 如果以此法同时获得乙炔, 则方法变得有利。

砂子炉(Lurgi 炉)在日本已经建成, 年产 2 万吨乙烯, 问题还很多:

(i) 每天装置内循环的砂子量达 2,000 吨, 每日有 17~20 吨砂子要弃掉(由于颗粒细), 细砂易被风吹走, 给工厂带来麻烦, 现在想把它作为建筑材料。

(ii) 裂解气体中有细微的砂子, 含砂烯烃除砂也要用特殊设备, 我们用螺旋式压缩机进行操作, 以免受砂子的不良影响。

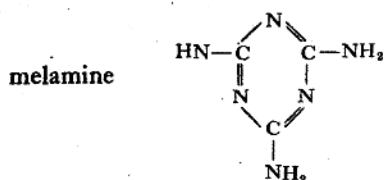
(iii) 热交换器废热器中有焦炭沉积, 油雾需用电除尘器除掉。

还发生了一些意想不到的问题, 如全部设备总重达 3,000 吨之多, 因此地基必须打得坚固, 我们参观了吴泾化工厂, 承受 8 吨/ M^2 的地基, 每年下沉 1 cm 是不行的。地基问题对日本来说情况是不利的。

砂子炉也有不少优点, 如可允许石脑油的馏程范围较宽, 管式炉裂解则原料馏程有一定限制, 不知你们用什么原油, 若用罗马尼亚油则只能用其一定的馏程; 若用兰州、苏联和罗马尼亚的混合油, 则砂子炉方法较有利。

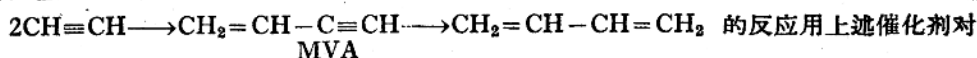
問：文献报导三键的选择加氢很多，日本也做了不少工作，請介绍一下。

答：关于选择加氢可用 $C_2H_2 \rightarrow C_2H_4 \rightarrow C_2H_6$ 作为典型例子，用 Pd 为催化剂还是有部分 C_2H_6 生成。将 Pd 放入醋酸铅中使 Pd 中毒，即使这样还是有极少的 C_2H_6 生成，要使加氢得 100% 的 C_2H_4 必须对中毒物质进行研究。最初我们用吡啶和喹啉，但可溶性方面不理想，我们所希望的是溶解度低的，所以在氮化合物上做了许多工作，1,3,5-Triazine or



在甲醇中溶解得很少，催化剂加入此溶液毒化后用于

选择加氢，选择性几乎达到 100%。

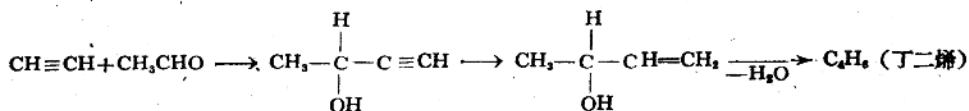


MVA $\rightarrow$ 丁二烯可得 100% 的丁二烯。

关于 C_2H_2 制 MVA，用选择加氢可得 100% MVA，这是感兴趣的合成路线，关键在于减少副产物二乙烯基乙炔 (DVA) 的生成，美国 Du Pont 公司用制得的 MVA 生产氯丁橡胶 ($MVA + HCl \rightarrow CH_2 = CH - \underset{\text{Cl}}{\underset{|}{CH}} - CH_3$) 每月卖给苏联达 400 吨。此法为 Du Pont 所独占。

日本的电气化学株式会社占有生产 MVA 的专利，其中生成的 DVA 很少，美国和苏联都想要。

选择加氢的另一例子：



用上述催化剂能使乙炔基丁醇选择加氢得 100% 的乙烯基丁醇。

这种选择加氢在香料和医药方面都得到应用，这方面我不够了解，不便谈了。

問：文献提到 C_2H_4 中微量 C_2H_2 的清除也用催化加氢，不知用何种催化剂？

答：我认为上述催化剂是不适合的，从理论概念出发，在大量的乙烯中除少量杂质 (C_2H_2) 用上述催化剂是不合适的。我看催化剂不必用 Triazine 处理，用 Ni 催化剂是否比较好。

神原周問：你需要将 C_2H_2 降压多少 p. p. m.?

答：不知制聚乙烯的乙烯需要将 C_2H_2 降至多少 p. p. m.。

神原周答：

$$\left. \begin{array}{ll} O_2 & < 4 \text{ p. p. m.} \\ \text{总 S 量} & < 2 \text{ p. p. m.} \\ CO_2 & < 1 \text{ p. p. m.} \\ H_2O & < 10 \text{ p. p. m.} \\ C_2H_2 & < 5 \text{ p. p. m.} \end{array} \right\}$$

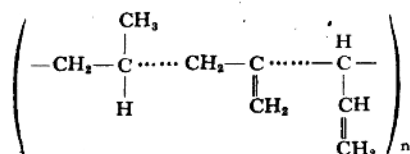
此规格适用于低压法，当杂质含量不波动，也可用于高压法。对于高压法的聚乙烯，我

建议原料中将 C_2H_2 都除掉，当然这样原料 C_2H_4 也会受到一些损失，从而对空速也有影响。

关于微量杂质的测定方法，简单的化学法达不到目的。在试样中加入其它物质便生成另一种化合物，用离子气体色谱先检知 C_2H_2 ，因离子气体色谱对水分样品的灵敏度不高就要降低，所以用极纯的 CaC_2 加入，使水转化成 C_2H_2 ，这样再用离子气体色谱测定 C_2H_2 含量以推算水分含量。在北京的日本工业展览会中有这样的色谱仪，灵敏度为 0.1 p. p. m.

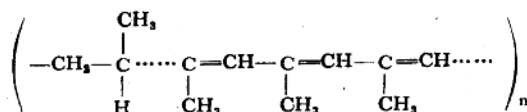
制聚丙烯对丙烯单体的要求与乙烯的差不多，但不能允许其中含有丙二烯和甲基乙炔。它们对聚合有巨大妨碍，丙烷存在无多大关系，工业生产丙烷的含量控制在 0.3% 以下，对于 $CH_2=C=CH_2 \rightleftharpoons CH_3-C\equiv CH$ 是可逆反应，它们的化学平衡我们不了解，所以我们故意加入 $CH_3-C\equiv CH$ 和 $CH_2=CH=CH_2$ 以观察其对聚合的影响。

丙二烯和丙烯共聚的聚合度低，红外光谱分析得知有两种结构交错着



共聚物的结晶度低，但不能认为有致命的害处。

甲基乙炔与丙烯共聚



即：所谓镶嵌聚合，聚合度低，结晶度也低。聚合体中有共轭双键存在，所以容易氧化，两者比较，肯定甲基乙炔的危害性更大。

两种异构体不需同时加入，以免生成混合结构。

离子气体色谱及质谱分析不出杂质的含量，丙二烯 < 10 p.p.m. 的测定方法是国际范围的研究课题，任何公司都不肯轻易介绍，我们也正在研究。

石脑油裂解温度高时易生成丙二烯及甲基乙炔，用 Ag 盐或 Cu 盐将它们吸收掉。丙烯纯度的要求还视聚合要求而定，含硫量多少还涉及使用何种催化剂，如用 Nata 催化剂，丙二烯和甲基乙炔多则活性不断降低，加入 $CH_3-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-CH_3$ 可以改善，如何寻找新的引发剂以减少杂质影响正在研究中。

问：如何使气体中的含水量降到 2 p. p. m. 的要求？

答：这样的问题提得好，不解决这个问题石油化学发展不了。

例如： $HCHO \rightarrow (-CH_2-O-)_n$ Delrin (Du Pont)

聚甲醛在 1925 年前先由 Staudinger 所制得，但所得的聚合度 (n) 仅 10 而已。Du Pont 公司对脱水进行彻底的研究。脱水问题看起来容易，但实际上脱到后来愈来愈难，设备中有一点水分马上停止反应。中间试验用非常干燥的 N_2 通入使水含量降至 10 p.p.m. 以下。

甲醛中 H_2O 量用色谱和质谱法测不出，Du Pont 绝对保密，日本派代表去美国也无结果，最后只能自力更生。我们将苯提纯，使 H_2O 量 < 10 p.p.m.。这一过程是用普通的方法，但