

中等专业学校交流讲义

高分子化学与工艺学

下 册

兰州化学工业学校莫锡荣等编



中国工业出版社

13.47
20.6

“高分子化学与工艺学”分上、下两册出版，本书系下册。

本书介绍了有关塑料、合成橡胶和合成纤维生产的基本概念。阐述了酚醛塑料、聚乙烯、聚氯乙烯、丁苯橡胶、氯丁橡胶、卡普纶和维尼纶等几种重要高分子产品的性能、用途、生产工艺、原理和设备。还介绍了有关塑料和橡胶加工以及合成纤维抽丝的一些基本知识。

本书可用作中等专业学校基本有机合成专业的教材，也可供有关人员参考。

下册中的塑料部分除聚乙烯和塑料加工由莫锡荣同志编写外，其余均由王书林同志编写；合成橡胶及合成纤维部分分别由王对安同志和莫锡荣同志编写。全书经莫锡荣同志校阅修改。

高分子化学与工艺学

下 册

兰州化学工业学校莫锡荣等编

化学工业部图书编辑室编辑（北京安定门外和平北路四号楼）

中国工业出版社出版（北京佟麟阁路丙10号）

（北京市书刊出版事业许可证出字第110号）

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行，各地新华书店经售

开本 $787 \times 1092^{1/16}$ ·印张4·字数88,000

1962年9月北京第一版·1962年12月北京第二次印刷

印数1,540—2,576·定价(9-4)0.45元

统一书号：K15165·1803(化工-131)

中等专业学校交流讲义



高分子化学与工艺学

下 册

兰州化学工业学校莫锡荣等编

中国工业出版社

目 录

第三篇 高分子化学工艺学

第七章 塑料的生产	3
第一节 塑料的性能及其在国民经济中的意义	3
第二节 塑料的种类及其发展情况	4
第三节 酚醛树脂和塑料	5
第四节 酚醛树脂的生产	5
第五节 聚乙烯	13
第六节 低压法聚乙烯	14
第七节 聚氯乙烯	16
第八节 乳液法聚氯乙烯	17
第九节 塑料的成型与加工	20
第八章 合成橡胶的生产	23
第一节 合成橡胶工业的发展概况	23
第二节 合成橡胶的种类、性能及用途	24
第三节 丁苯橡胶	27
第四节 影响丁苯乳液聚合的因素	28
第五节 低温丁苯橡胶连续生产的聚合过程	33
第六节 胶乳的脱气	35
第七节 自胶乳中析出橡胶	36
第八节 氯丁橡胶	39
第九节 氯丁二烯的生产	40
第十节 橡胶制品生产的基本过程	43
第九章 合成纤维的生产	48
第一节 纤维的种类	48
第二节 合成纤维的种类、性能及生产概况	49
第三节 合成纤维的生产方法	52
第四节 聚酰胺	53
第五节 己内酰胺的聚合	54
第六节 卡普纶纤维的制造	57
第七节 维尼纶	59
第八节 聚酯酸乙烯酯的生产	60
第九节 聚乙烯醇的生产	62
第十节 维尼纶纤维的制造	63

第三篇 高分子化学工艺学

第七章 塑料的生产

第一节 塑料的性能及其在国民经济中的意义

近几十年来，在分子化合物的合成领域中，获得巨大成就的，以合成树脂为基础的塑料，愈来愈显得重要，它已经广泛地应用于国民经济各个部门中；这是由于塑料具有许多宝贵性能的缘故。

塑料的主要性能有下列几个方面：

比重 塑料比重大小取决于树脂与填料的比重以及填料的用量。树脂和塑料的比重一般在 $0.9\sim 2.3$ 克/厘米³之间。例如，聚乙烯的比重为 $0.92\sim 0.96$ ；聚氯乙烯为 1.4 ；石棉酚醛塑料为 $1.5\sim 1.65$ ；含无机填料的塑料比重在 $1.4\sim 1.9$ 克/厘米³之间。而多孔塑料与泡沫塑料远比软木为轻。

机械性能 各种不同的塑料，其机械性能指标也不同。例如，聚氯乙烯泡沫塑料制品其平均机械指标值为：抗张强度为 $200\sim 1000$ 公斤/厘米²，抗压强度为 $120\sim 1000$ 公斤/厘米²，冲击强度为 $2\sim 16$ 公斤/厘米²。树脂中加入棉布或玻璃布一类的纤维填料，能制得抗张强度高达 $2000\sim 5000$ 公斤/厘米²的塑料。许多塑料具有很高的机械强度，所以能用来制造大型的重要制件，如轧钢机等设备的轴承、齿轮、水与化学药品的贮器、快艇与小型船舶的船身、汽车的车身以及民用建筑物的建筑材料等。

化学稳定性 许多塑料对酸、碱、盐、气体与蒸汽具有高度的化学稳定性，塑料在这方面的性能有时候是胜过某些金属与合金的；因此塑料可在许多地方用来代替有色金属和合金制得廉价的耐腐蚀的设备。

电绝缘性能 所有塑料均不导电，其中某些塑料是优良的高频率电介质，因而在无线电通讯、电视、雷达装置等方面获得了广泛的应用。用得最多的有聚乙烯、聚苯乙烯、聚四氟乙烯与有机硅树脂。制造一般电工与无线电材料则可应用酚醛与氨基塑料。

减摩性能 许多塑料的摩擦系数很低，象布层塑料、木层塑料、聚四氟乙烯、聚己二酰己二胺等，可做为减摩材料使用。这些塑料摩擦系数值均在 $0.003\sim 0.01$ （以水润滑时）与 $0.01\sim 0.08$ （以矿物油润滑时）；而各种合金摩擦系数值为 $0.006\sim 0.16$ 。因此在滑动轴承、轴瓦、各种设备、机械与仪器的轴承制造方面获得了广泛的应用。

摩擦性能 某些塑料于干燥状态时有很高的摩擦系数（ $0.3\sim 0.5$ ）。以酚甲醛树脂与石棉（石棉纤维和石棉布）制得的塑料，能用于制造制动装置的摩擦零件和制动零件。

导热性 塑料极不易导热，在这点上它与金属迥然不同。金属的导热系数为塑料导热系数的 $500\sim 600$ 倍，比重最小的泡沫塑料具有很低的导热性。添加填料，尤其是无机填料，能使塑料的导热性略有提高。根据组份不同，塑料的导热系数介于 $0.021\sim 0.7$ 仟卡/米·小时·°C之间。就其某些用途来说，塑料导热性低是一项良好的性能。例如，泡

沫塑料的导热性与木材、軟木以及毛毡頗为接近，因而可用做冷冻設備、器械、車廂、飞机、船舶等的隔热材料。但对某些方面來說（代替热交换器用的金属，用作減摩材料），导热性低則是一个缺陷。

耐热性 塑料是耐热性較差的材料。根据塑料性质不同，連續使用时的最高允許溫度为 $60\sim 260^{\circ}\text{C}$ ，只有在某些情况下，可将溫度短時間升高至 300°C 。硬聚氯乙烯工作溫度是 65°C ，含氟塑料-4 为 250°C ，以酚醛树脂、聚酯树脂与有机硅树脂为基础的玻璃布层塑料为 $200\sim 260^{\circ}\text{C}$ 。最近已創造出一种能在 $280\sim 350^{\circ}\text{C}$ 高溫下長時間工作的塑料。

从塑料的这些宝贵性能来看，它在現代工业上具有重大意义，它被广泛地应用在电机、电訊器材制造业、仪表制造业、化学工业、航空工业、船舶与汽車制造业以及医疗方面。此外，在国防上，人民生活以及近代的尖端科学技术上，塑料都起着相当大的作用；因此，塑料工业近来在世界上获得了飞跃的发展。

第二节 塑料的种类及其发展情况

塑料品种繁多，以树脂为基础的塑料，可分为四大类：

第一类是縮聚树脂塑料。有酚醛塑料、聚酯塑料、聚酰胺塑料、聚胺酯、聚脲塑料及聚有机硅塑料。

第二类是聚合树脂塑料。属于这类塑料的有乙烯聚合物、乙烯的卤素衍生物的聚合物、乙烯烷基衍生物聚合物、乙烯芳基衍生物聚合物、乙烯胺类衍生物的聚合物、乙烯醇及其衍生物的聚合物、乙烯酮类聚合物，乙烯酸酯类聚合物、丙烯酸及多元酸酯类的聚合物等。

第三类是以天然高分子化合物經化学加工的塑料。纖維素醚类塑料、纖維素酯类塑料以及蛋白质类塑料等都属于这一类。

第四类是以天然瀝青，石油瀝青及各种有机物裂解时，所生成的树脂制成的塑料。

世界各国塑料产量是逐年增长的，塑料的生产量增长的情况可从表37看出。

表 37 世界塑料的产量

年 份	产 量 (千吨)	年 份	产 量 (千吨)
1900	20	1954	2566
1929	80	1955	3200
1938	300	1956	3600
1948	980	1957	4200
1950	1925	1958	4400
1953	2106		

目前塑料的世界产量約达六百万吨以上。上列数值說明在第二次世界大战后塑料的年产量在急剧地增长着。

在塑料的总产量中聚合树脂与塑料占50%强。近5~7年来，聚氯乙烯，聚苯乙烯和聚乙烯的生产获得特別迅速的发展。

聚乙烯产量即将超过50万吨，看来聚乙烯塑料将有占首位的趋势。在縮聚塑料中以氨基塑料及酚醛塑料的应用最为普遍。就聚合塑料工业和生产量发展速度来看，虽然远远超

过缩聚塑料的发展速度，但过去多年經驗証明，它并不能代替缩聚塑料的全部用途，因此在每一个国家里，缩聚塑料的产量也在增加。

塑料工业在我国已有二三十年的历史。解放前塑料工业仅以加工成型为主，原料全部依靠进口，始終不能建立自己独立的塑料工业，而且加工对象仅仅是酚醛塑料、赛璐珞等，生产技术水平非常落后。解放后，在党和政府的正确领导下，在总路綫的光輝照耀下，随着規模巨大的社会主义建設，經過短短的时间之后，塑料工业和其他工业一样，从无到有，进入蓬勃生长的新阶段。目前我国已建立了酚醛塑料、聚乙烯、聚氯乙烯以及其他很多品种的塑料工业，并且其发展速度将不断提高。

第三节 酚醛树脂和塑料

在各类缩聚塑料中，以酚醛树脂为基础的塑料最为普遍。在1925年以前，制备压塑粉时，都采用液态的热固酚醛树脂的酒精溶液或水乳液，以后，开始采用热塑酚醛树脂木粉与六亚甲基四胺（烏洛托品）制取压塑粉。从表38所列出的某些国家的酚醛树脂与压塑粉的生产量来看，可知酚醛塑料的发展情况。

表 38 酚醛树脂与压塑粉的生产量（以吨計）

年份 国别	1950	1950	1954	1954	1955	1955
	树脂与压塑粉	树 脂	树脂与压塑粉	树 脂	树脂与压塑粉	树 脂
美 国	183600	99113	197000	80000	229724	95903
英 国	51176	26156	53128	27567	73294	33243
西 德	(1952年) 32750	—	52799	28643	60900	33491
日 本	4980	3120	10512	6636	11010	6861
法 国	6800	—	14150	8850	15090	9750
意大利	(1951年) 6818	4490	12520	—	—	3870
加拿大	—	—	16800	10000	23150	10900

大量使用酚醛树脂的第二个方面是层压塑料，除了压塑粉与层压塑料的生产外，酚醛树脂还用于制造各种其他材料，这类塑料的用途还在日益扩大着。在塑料产品中应用較广的树脂是热塑酚醛树脂，这主要是由它的性质决定的。

热塑酚醛树脂与热固酚醛树脂都具有相似的性能，它們的硬化速度快，制造热塑酚醛树脂比制造热固酚醛树脂简单。热塑酚醛树脂通过加甲醛处理后可以得到热固酚醛树脂。热塑酚醛树脂的反应混合物粘度較小，可塑性强。它还可以与丁腈橡胶、聚氯乙烯树脂、聚酰胺树脂、环氧树脂以及其他树脂混合制备变性树脂。变性的酚甲醛树脂可以制得物理机械性能和化学性能較好的塑料。此外，它具有和有机及无机填料相混合的性能，用来制造各种品种的压塑粉，及其压制塑料等等，因此热塑酚醛树脂的制造是目前发展酚醛树脂的生产中很重要的一个途径。

第四节 酚醛树脂的生产

现在工业上生产酚醛树脂最流行的方法是分批法，即在一个反应釜中完成树脂制造的全部过程，包括缩合，脱水及热处理。連續法尙在发展中，工业上采用的不多。至于高压

缩聚原理 酚醛树脂是由缩聚反应生成的，在反应进行时苯酚和甲醛在介质中借酸性或碱性催化剂的作用，发生脱水现象，生成一羟甲基酚和多羟甲基酚；一羟甲基酚和酚作用失水，或者羟甲基酚之间进行作用失水，最终生成较大分子量的多羟甲基苯酚复杂的混合物——酚醛树脂。根据介质不同可能有两种反应过程：

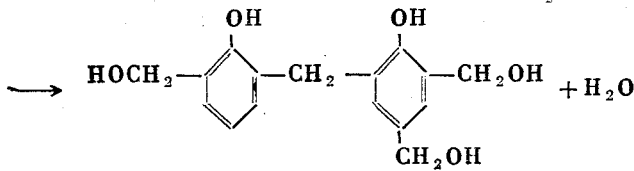
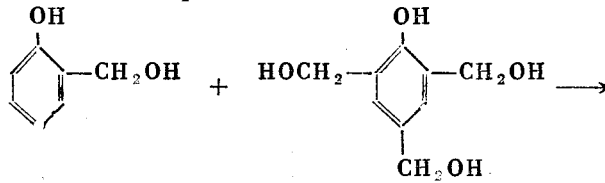
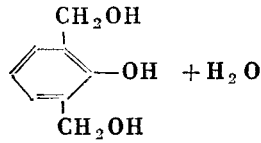
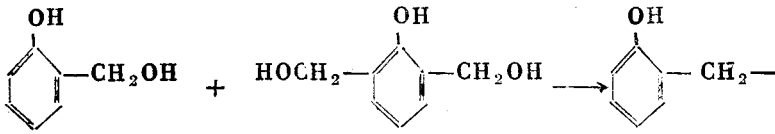
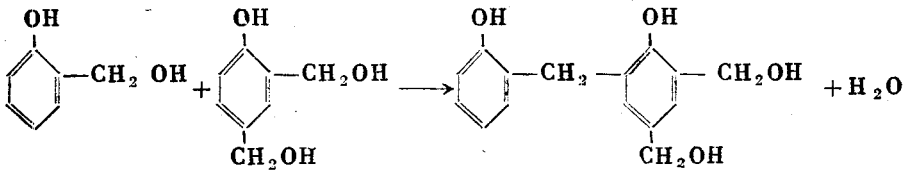
$$\begin{array}{c}
 \text{OH} \\
 | \\
 \text{C}_6\text{H}_5 + \text{CH}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH} \text{ 或 } \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{CH}_2\text{OH} \\
 \\
 \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{CH}_2\text{OH} \\
 \\
 \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \\
 \\
 \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{CH}_2\text{OH} + (n-1) \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{CH}_2\text{OH} + (n-1) \text{H}_2\text{O}
 \end{array}$$

(1)

(A)

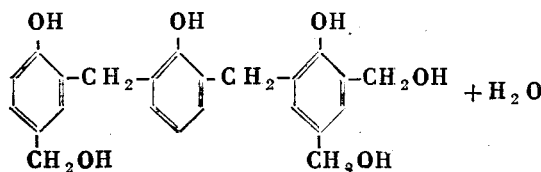
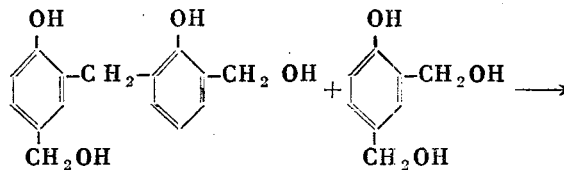
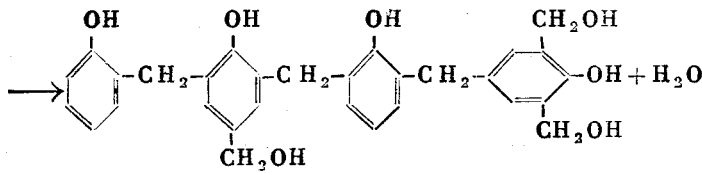
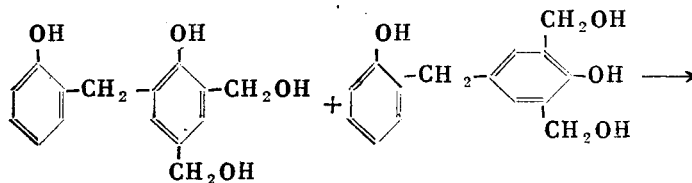
第二种情况是分三个阶段进行反应的酚醛树脂的生成过程。反应的第一步与第一种情况是相同的，下面的步骤是：

A 阶段 生成多羟甲基酚醇:

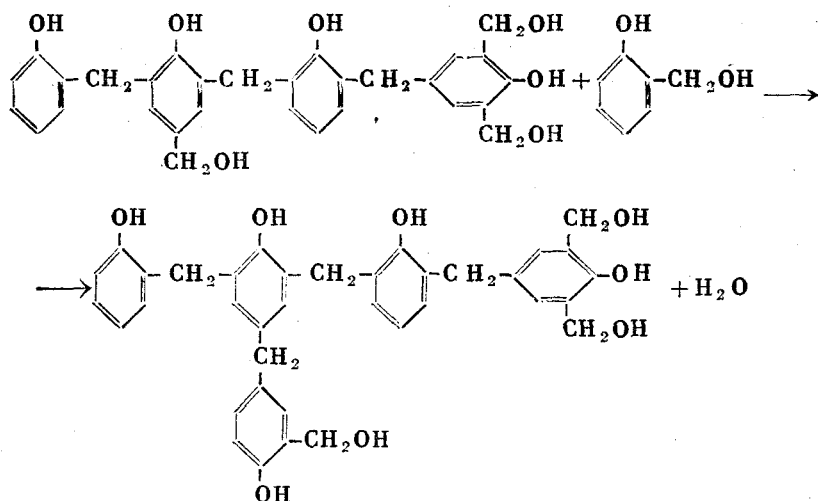


(2)

B 阶段 多羟基甲基酚醇进一步缩合:

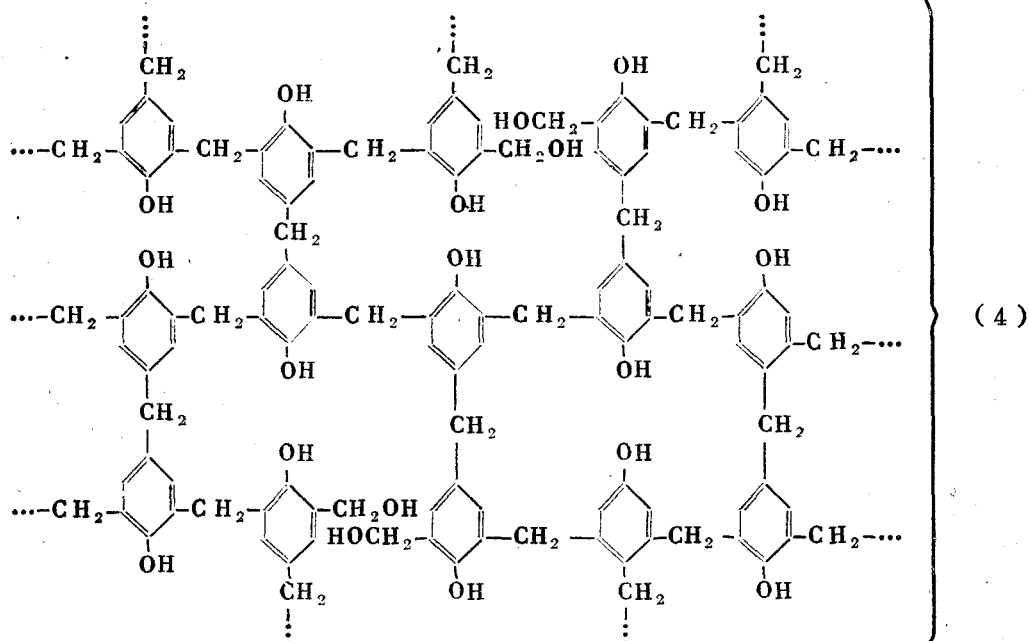


(3)



反应产物是极其复杂的，直链和支链型的混合物。在室温下为固体，不溶于丙酮等溶剂，在溶剂中只是膨胀，加热软化可重复一定次数，这称为半熔性酚醛树脂。

C 阶段 将 B 阶段树脂加热，多羟甲基进一步作用，形成复杂的交链状固体物，结构大致如下：



这是完全硬化的，加热时不熔融，在溶剂中也不溶解的树脂，称为热固酚醛树脂。在结构中含有一定数目的羟甲基形成的空间微隙，分子量可达 400~1000 之间。在一定条件下，这种树脂结构，经过量的酚处理后可得热塑酚醛树脂。

反应进行的主要影响因素有：

原料 生成酚醛树脂的主要原料是苯酚和甲醛。此外，还可采用其他的酚，如二甲酚、间二甲酚；与其他醛，如糠醛。有时也采用苯胺苯酚与甲醛缩聚。本节主要讲苯酚与

甲醛的縮聚。

原料官能度是决定树脂性能的因素之一。此外，还有其他因素影响树脂性能，下面分别介绍。

酚与醛的克分子比 縮聚反应最初生成物的性质决定于酚与醛的克分子比。工业上常采用的酚与醛之比为6:5或7:6，来制造热塑酚醛树脂。制备热固酚醛树脂时酚的用量比醛的用量小。通常采用酚与醛之比为1:1.1~1.5或者6:7，醛量多，有利于生成多羟甲基苯酚，如縮聚原理（2）式可看出，多羟甲基苯酚是便于形成热固酚醛树脂的。

介质的pH值 酚醛树脂制造工业，常采用酸性或碱性两种催化剂。酸性催化剂有：盐酸、磷酸、草酸，或草酸与盐酸混用，以及其他酸等。碱性催化剂有：氢氧化钠、氨及其衍生物、氧化镁、氧化钙等，最好的碱性催化剂是氢氧化铵，它可使反应缓和，而且树脂的后处理也容易。

催化剂用量的多少，亦即pH值的大小直接影响縮聚反应速度，酸性催化剂的浓度对树脂化反应速度的影响是非常灵敏的。通常随pH值减小（酸的用量增多），反应速度增大，几乎成一个直线的函数关系。这是由于苯酚与甲醛形成羟甲基苯酚很不稳定，彼此之间或与苯酚分子间易发生失水的縮聚反应之故。而且在酸性的条件下是有利于生成热塑酚醛树脂的，如縮聚反应原理（1）式所表示的。但是酚必须过量。

但当碱性催化剂氢氧离子浓度增加（pH值增加）到一定数值后，浓度（pH值）再变化对树脂化速度几乎不再有显著影响。如图87中所表示的氨的用量对酚和醛的縮聚反应的影响，在图中所示的范围内，氨用量增加反应速度提高。

在碱性条件下，使树脂化反应有利于生成热固酚醛树脂，如縮聚反应原理（2）、（3）、（4）式所示。

工业上制备不同性能的树脂，则pH值控制在不同范围之内。制造苯酚甲醛热塑酚醛树脂，则控制在1.6~2.3之间。同时pH值的大小还决定于酚类性质，但不超出上述范围。

其他因素 水的影响，当采用40%的甲醛液时，含水10~15%的苯酚对縮聚反应并无影响，采用81~90%的苯酚与33%的甲醛液则縮聚反应速度降低，因为水能使反应混合物浓度减小。另外要求甲醛液中所含甲醇量要少，通常为1~2%，过高则会降低树脂产量。

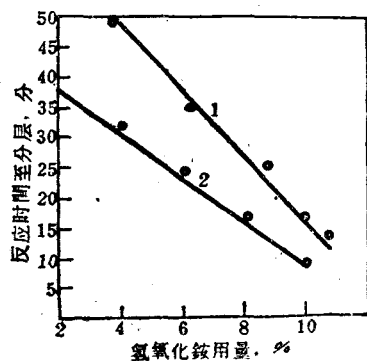


图 87 氢氧化铵的浓度对苯酚与甲醛縮聚反应速度的影响。

1—35.6%的甲醛；2—33.2%的甲醛

工艺过程

热塑酚醛树脂用来制备热塑酚醛压塑粉，这种压塑粉的变硬速度（硬化）较热固酚醛树脂快。制备热塑树脂比制备热固树脂简单。所采用的酚和醛原料克分子比不同得到不同的树脂。

热塑酚醛树脂应制成具有一定乌比落德滴点的固体物。

原料的配方 由于需要树脂的性质不同，配方可有很大不同，今举一例如下：

苯酚或酚类原料·····	100份 (重量)
甲醛·····	26~27.5份
盐酸 ($d=1.19$) :	
第一次加入量使pH值达到·····	1.6~2.0
第二次加入量为·····	0.056份
油酸·····	1.5~2.0份

原料的准备和缩聚 原料的准备是将原料装入車間貯罐中，并使其保持适宜于装入反应釜中的状态（如，无水苯酚应使处于熔融状态，甲醛液应使其中无多聚甲醛沉淀存在）。

苯酚通常装于鋼质铁路槽車或鍍鋅鋼桶內輸送。結晶态的苯酚在装入車間貯罐前，必須通过蛇管（在槽車內）的蒸汽融化或放入專門的融化室內融化。鋼桶內的苯酚融化有几种不同的方法：1. 通入温度为90~100°C的热苯酚进行加热；2. 通过蛇管的間接热蒸汽加热；3. 采用直接蒸汽。前两种方法得到的是无水苯酚，而用后一种方法得到的是含水苯酚。

甲醛液可装入鋁制铁路槽車或装入桶內运到工厂。然后借真空以及离心泵将其送入車間貯罐中。貯罐內装有蒸汽蛇管，当多聚甲醛析出，并逐漸沉淀于罐底时可通入蒸汽进行加热。日久，沉淀物会积成密密的厚层，所以甲醛必須用离心泵或桨叶式攪拌器定时地进行攪拌。当甲醛液注入重量計量槽之前，也須进行攪拌。加热甲醛液，可使析出的多聚甲醛溶解。

所有重要原料都經過重量計量槽的計量后再装入反应釜內。重量計量槽是圓柱形的，半圓形底，由耐原料腐蝕的金属制成。

縮聚的主要設備是縮聚反应釜，縮聚反应釜构造如图88所示。縮聚的整套裝置則如图89所示。

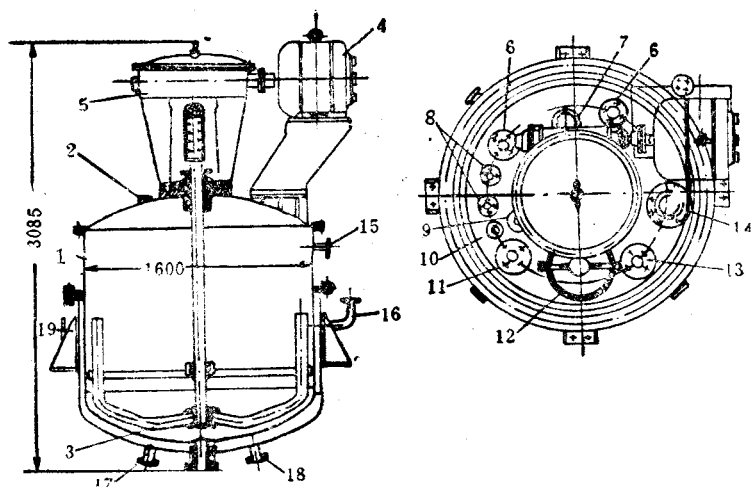


图 88 酚醛树脂縮聚反应釜的构造

- 1—反应釜外壳；2—盖；3—攪拌器；4—电动机；5—減速器；6—观察用灯；
7—安全閥；8—装料管；9—气压計管；10—三通閥管；11—取样管；12—人孔；
13—观察孔；14—通冷凝器蒸汽用管；15—回流器接管；16—蒸汽进口管；17—冷凝
水出口管；18—进水管；19—排水管

酚和甲醛在計量槽計量后，通入与反应釜相連的道管，物料靠重力作用自动流入釜中。攪拌5分鐘后，加入催化剂（盐酸），使反应物料pH值在1.6~2.3。在加入盐酸攪拌15

分钟后立即测定 pH 值。如果 pH 值符合要求，则将 1 ~ 2 大气压的蒸汽通入反应釜的夹套内。反应混合物经 30 ~ 40 分钟的加热，促使反应开始进行，当温度升高至 55 ~ 65°C 后，即可停止加热，依靠反应热，使反应釜内温度自行升高。此时接通冷凝器，使反应气体冷凝回流。

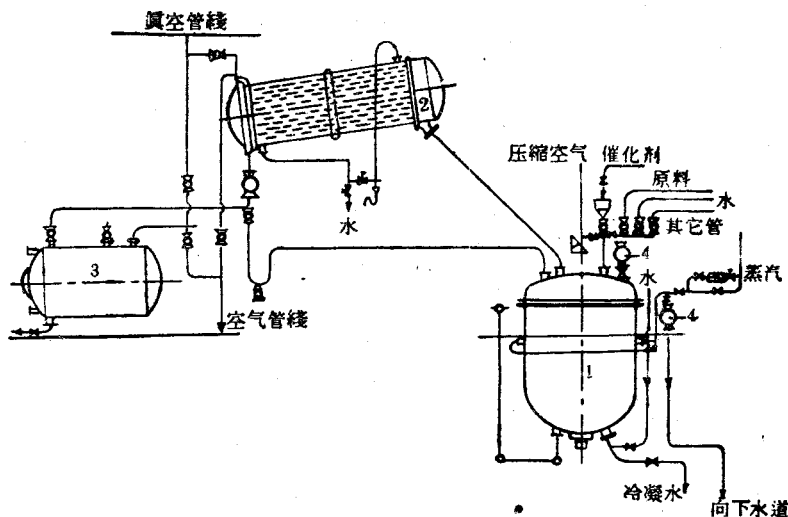


图 89 酚醛树脂缩聚装置

1—反应釜；2—冷凝器；3—受槽；4—观测孔

当反应温度达到 96 ~ 98°C 时，混合物开始沸腾，则立即停止搅拌，通冷水于夹套内冷却，使混合物缓慢地沸腾，以防止反应猛烈起泡，甚至有发生爆炸的危险。沸腾 20 分钟后再打开搅拌器，并第二次加入催化剂（每 100 份酚加入 0.056 份），15 分钟后，又经夹套通入蒸汽，保持沸腾 60 分钟，再停止通蒸汽，取样测定反应物比重。不同牌号的树脂，要求的比重也不同，如果比重低于要求的值，必须延长反应物料沸腾时间，一直达到规定值为止，树脂生成过程即告结束。

树脂生成过程结束后，即改换冷凝器装置，使冷凝液流往槽中而不返回反应釜。

在回流冷凝器中，冷凝液除水外，还有一定量的苯酚和甲醛，甲醛是易挥发的组份，所以在冷凝液中含量较多。冷凝液经冷却后流回釜中，可以保持原来规定的物料比例。

对于反应过程现象的观察，可通过观察孔(13)，如果反应釜照明情况良好，可以观察到反应物料状态的沸腾现象。

由开始加热至沸腾时间内，反应物比重及粘度的变化并不显著，最初的缩聚产物，具有较低分子量，并易溶于甲醛溶液中。随着缩聚反应的进行，将逐渐形成分子量较高，难溶于水的产物。反应物分为树脂层，沉于釜底部，水层在上部。水层内含有未起反应的酚与甲醛。

缩聚反应过程速度是逐渐减慢的，放出的热量将逐渐减少，也可能使沸腾停止。为了不发生此现象，须及时将蒸汽通入夹套，保持混合物沸腾，树脂缩聚过程可根据操作温度曲线加以控制，操作曲线如图 90 所示。

树脂干燥 干燥树脂的目的是为了除去树脂中所含的水、未反应的甲醛、酚、甲醇（原料甲醛中带入的），催化剂及某些副反应产品。

树脂干燥应在缩聚反应完毕后立即进行。开始进行干燥时，通常采用 410 毫米水银柱的真空(余压350毫米)，并以 6~8 大气压的蒸气通入反应釜夹套内。热塑酚醛树脂在干燥时易起泡，树脂粘度愈高，起泡趋势愈大。起泡是因为树脂内含有水蒸汽而使树脂内的体积增大所致。放料阀不严密也会使树脂起泡。泡沫能充满反应釜内整个空间，甚至冲入冷凝器内。如果冷凝器没有倾度，树脂会遗留在管道里凝附在壁上而造成冷凝管道的堵塞现象。产生堵塞现象是很危险的。

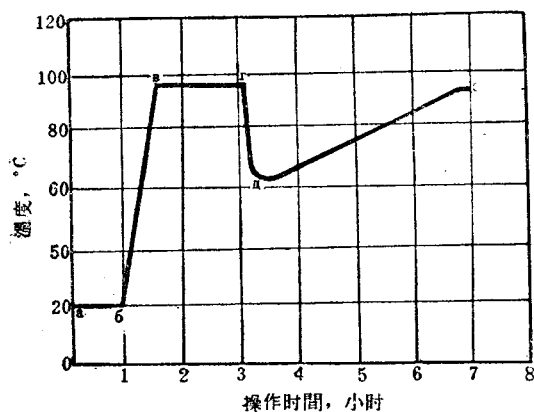


图 90 热塑酚醛树脂的缩聚与干燥温度曲线

аб—装入原料，加催化剂及搅拌阶段；бв—加热反应混合物至沸腾阶段；вг—沸腾阶段；гд—在真空中冷却树脂阶段；де—树脂干燥阶段；е—树脂的卸出

开始抽真空起，在 10~15 分钟内，由于挥发物强烈挥发，树脂温度将降至 65~75°C。在干燥(抽真空)初期有大量水蒸汽形成，为使水蒸汽全部凝成液体，可调整冷却器操作条件，并采用有相当大的冷凝面积的冷却器。此后，蒸发强度(即生成蒸汽量)随着树脂的脱水而逐渐减小，而树脂温度逐渐升高。在不超过三小时内，把大部分水蒸汽除去后，取样测定滴点，如符合规定的值时，干燥(真空脱水)便告结束。然后解除反应釜真空，将夹套

中蒸汽压力减低一半，并停止冷凝器供水，开始卸出树脂。树脂的产率为酚量的 105~110%。

若树脂的加工工艺过程需要采用润滑剂，则润滑剂可在干燥过程終了时加入。并须搅拌二十分钟以使其均匀分布于树脂中。润滑剂常采用油酸，其用量是树脂重量的 1.5%，加入润滑剂后，软化温度可降低 2~4°C。对某些牌号的树脂规格要求如表 39 所示：

表 39 某些牌号酚醛树脂的规格

树脂牌号	乌比洛德滴点, °C	50%酒精溶液的粘度, 厘泊	含酚量, %
15	95~105	70~160	不大于9
17	95~105	70~160	不大于9
18	95~105	不大于160	不大于9
20	95~105	70~160	不大于9

树脂干燥也可在常压下进行，或仅在干燥最后阶段应用真空。在这种情况下，加热用蒸汽压力应逐渐加大，最高增至 10 大气压或更高。

树脂的脱酚 脱酚是为了提高树脂的滴点和可塑性；如果在干燥的过程中，以直接蒸汽蒸出苯酚，可以制得游离酚含量小的热塑酚醛树脂。在进行干燥的初期，部分苯酚在真空下能与水蒸汽一起被除去，但是在大部分水除去后，苯酚不易蒸出，此时采用一般方法不能再减少树脂中游离酚的含量。除了经真空干燥 1.5~2.0 小时，解除真空后，还须要通过鼓泡器(装于反应釜下部)吹送直接蒸汽 2.5~3 小时。然后再抽真空，并继续吹送蒸汽直到树脂滴点达到规定值时为止。通入的蒸汽量须加控制。

上述树脂脱酚的方法，可用来制备含酚量不大于3%的，供油漆工业用的热塑酚醛树脂。

树脂的卸出、冷却和破碎 树脂从反应釜中卸出，冷却与粉碎工作是相当繁重的，而且是难以机械化的工序。用来卸出树脂的方法如图91的装置。

将已进行干燥的树脂卸于铁盘中。树脂由反应釜卸出后，通过以蒸汽加热的放料管（1）流入卸料室（4）内相互迭置在一起的铁盘子上，所有铁盘除最下层处都装有溢流管，高度不大于80~120毫米，以保证树脂中所含水蒸汽与气体易于逸出，以及树脂能由上一盘流到下一盘内。当盘装满后，转动管（2）的活动部分，将树脂装入第二列最上一层的盘内。卸料室应与排气装置相连接，室内有照明装置，前壁上装有用以观察树脂的卸出情况的观察镜。

倾入盘内的树脂在室内完全冷却后，用电动小车运往粉碎工段。为此，铁盘须用电动滑车提高至附有格栅的料斗上，然后将盘翻转使底向上并用铁锤敲击焊接在盘底上的铁板，使树脂破碎成块落于格栅上。然后再将落于格栅上的树脂再破碎成小的块粒落于料斗中，将落入料斗的树脂装入袋或其它容器中并送去进行细粉碎。

除上述外还有其它方法。如树脂从反应釜中卸出，冷却和粉碎同时进行等。

热塑酚醛树脂由于本身具有脆性，在冲击和粉碎装置（破碎机与研磨机）中很容易被破碎。

用以制备压塑粉的树脂，经粉碎后应有30%能通过025号筛（540孔/厘米²）。较粗颗粒的树脂不能制成均匀的压塑粉，不能与六亚甲基四胺很好的作用，并且在熔融状态时容易从塑模中流出。如粉碎过细，在辊筒机上进行加工时将产生困难。

第五节 聚乙 烯

聚乙烯的性能良好，生产它的原料来源丰富、价廉，因此，已成为近年来发展得最迅速的一种塑料。它的产量在逐年迅速增加，将跃居所有塑料产品的第一位。加以近年来在制造方法上不断出现了新的改革，使产品性能不断得到改善；而且它的应用范围也在不断扩大，使它成为了极受人们重视的一种塑料。

聚乙烯的性能随所采用的制造方法而不同。在高压下（1000大气压以上）制得的聚乙烯分子带支链较多，使线型分子排列不易整齐，只有65%具有结晶结构。而在70大气压以下聚合得的聚乙烯则支链很少，因而分子容易互相靠紧，形成高结晶结构，密度亦相应增加，从而影响到它的物理机械性能。

随聚乙烯密度和结晶度的增加，其坚韧度、软化点、张力强度、对溶剂的抵抗力等亦随之增加，而对潮气及气体渗透性，冲击强度及断裂时的伸长率却减低。

聚乙烯的密度常在0.915~0.970之间，软化点为140~150℃。其结晶度随温度的上升而减少，因此其某些性能也随温度上升而变差。

除硝酸外，聚乙烯能耐大多数酸碱的侵蚀，在60℃以下不溶于任何溶剂，超过此温度时

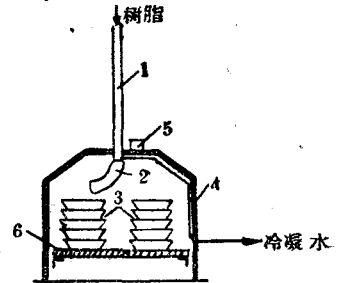


图 91 供卸出树脂于铁盘中的装置图

- 1—放料管；2—放料管的活动部分；
3—铁盘；4—卸料室；5—连接至排风装置的接管；6—活动装卸台

它在烴类及氯烴类溶剂中的溶解度則显著增加。存在內应力的聚乙烯制品与有机极性液体接触时会发生裂紋。

聚乙烯的分子量增高可使其某些性能（如冲击强度和断裂时的伸长率等）得到改善，但分子量过高时会使加工发生困难。

聚乙烯因为是純粹的烴类物质，所以电絕緣性能很高。但是，当其中含有无机物质（如反应过程中使用的催化剂）时，則其电絕緣性将会受到降低。

聚乙烯在空气或水中加热时易起氧化，引起变色、分解、机械性能与电气性能降低。降低的速度随温度的升高而加快。为了避免这一現象常在加工过程中加入約 0.1 % 的阻氧剂如苯基- α -萘胺和二苯基对苯二胺等。

聚乙烯与多数热塑性物质不能混合，但可与天然橡胶、合成橡胶、石蜡及聚异丁烯等相混合。可加入各种顏料，加入碳黑时可增加其坚韧度和防止紫外光綫的影响而发生老化。它的加工性能也很好，可用一般的成型加工方法加工成各种各样的制品：管、綫、带、棍、薄膜、瓶及盒等等。

聚乙烯最主要的用途是作为电气的絕緣材料，如作电綫或电纜的包皮。制成薄膜作为包装材料具有质輕、耐用、耐水、耐化学葯品等特点。用聚乙烯作容器的衬里可以具有很好的耐腐蝕和耐溶剂的性能。当然，它还可制成各式各样的美观耐用的日常生活用品。

目前，聚乙烯的生产在工业上有許多方法。例如它可以在高压下（1200~2000公斤/厘米²），也可以在低压下（5~70公斤/厘米²），甚至在常压下进行生产。不同的方法不仅在工艺組織上有很大差别，同时获得聚乙烯的性质也有很大不同。

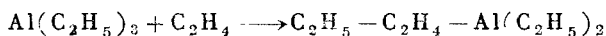
在工艺組織上低压法具有下列优点：1）不需要高压設備；2）工厂的投資和建設規模可比高压小；3）一次通过的聚合率几乎达到 100 %，而在高压法中乙烯一次通过的轉化率却不超过 25 %。可是，高压法却具有另外一些优点：1）不需要用制备起来很困难的催化剂（特別是烷基鋁）；2）反应不必象低压法那样在溶剂中进行，因而工艺过程可以簡化得多（不必回收溶剂）；3）在聚合物中不会含有影响性能的催化剂杂质（低压法使用的含有金属元素的催化剂会降低聚乙烯的电性能）；4）設備装置比低压法要紧凑得多。因此，这两种类型的方法在工业上都得到广泛的应用。但由于低压法发展得較晚，它的很多方面还正在日益改善之中。所以，在这里我們將主要介紹一下低压法聚乙烯的生产。

第六节 低压法聚乙烯

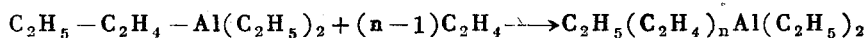
工 艺 原 理

低压法聚乙烯是近十多年来才发展起来的。反应在絡合催化剂（第一、第二或第三周期金属的烷基化合物与可变价金属的盐类的絡合物）的存在下于溶剂中进行的。通常使用三乙基鋁作为催化剂，四氯化鈦作为所謂“副催化剂”。使用汽油作为溶剂。这种絡合催化剂对乙烯的作用机理到現在还没有充分研究清楚，但是在这种催化剂存在下乙烯是按照阴离子过程机理进行聚合这一点，却是肯定的。按照这一机理，聚合作用可認為是按照下述过程进行的。

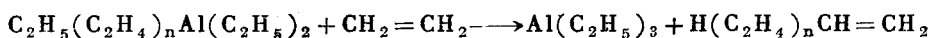
鏈的引发：乙烯双鍵中的 π 鍵断裂，插入三乙基鋁的鋁原子与烷基之間。



鏈的增長：乙烯逐步繼續插入鋁原子與乙基之間



鏈的終止：乙烯置換聚合鏈中的乙基，將三乙基鋁分出



影響乙烯聚合反應進行的主要因素是：

催化劑的組成 乙烯的聚合速度在很大程度上可以用四氯化鈦的濃度來調節，聚合物的分子量則可由三乙基鋁與四氯化鈦的分子比來進行調節。在工業和日用制品中最適宜的聚乙烯的分子量應該是 70,000~350,000，要得到這樣的分子量時，三乙基鋁與四氯化鈦的分子比應該是 1:1 到 1:1.2，這時三乙基鋁的濃度是 0.5~1 克/升。當這個比例提高到 2:1 時，得到聚合物的分子量超過 1,000,000，因而使得加工發生很大困難。當分子比降低到 1:2 時，分子量減少到 30,000 而獲得很脆的聚合物。

溫度和壓力 隨著反應溫度和壓力的增高，乙烯的聚合速度和聚合物的產率都將增高。但是，聚合物的分子量卻與溫度和壓力沒有關係。在乙烯與三乙基鋁結合的反應中，當溫度為 50~120°C 時，反應已進行得相當快了。在比較低的溫度則反應進行太慢，而當溫度過高時，聚合物與三乙基鋁之間生成不希望的副反應也將大大增加。通常聚合過程是在 50~60°C 的溫度下進行。過程可以在常壓下進行，但最近有人建議在 5~20 大氣壓下進行可獲得較好的結果。

雜質 三乙基鋁對含硫或含氧的雜質特別敏感。特別是有水或氧存在時，甚至會因分解而有引起爆炸的可能。因此所使用的原料（乙烯、溶劑等）應該特別注意將這些雜質除去。並且整個生產過程中，凡是有催化劑存在的地方，都應該絕對避免有水汽或空氣的存在。

溶劑 聚合反應是在低沸點溶劑中進行的。溶劑的作用是使催化劑分散容易與乙烯接觸，使反應熱容易發散。凡是與催化劑不起作用的溶劑如二甲苯、汽油等都可用作溶劑。溶劑用量過少將起不到應有的作用，而過多時將增加回收時的麻煩。通常使用催化劑在溶劑中的濃度為 1% 左右。

工 藝 流 程

低壓法聚乙烯的原則性工藝流程如圖 92 所示。

原料乙烯在除甲烷塔（1）中蒸餾以除去甲烷，然後再進入除乙烷塔（2）中蒸出精制乙烯使合乎于乙烯的純度要求後，貯存于精制乙烯氣柜（3）中。催化劑（三乙基鋁）和“副催化劑”（膠態的金屬鎳、四氯化鈦或其他）加入催化劑制備槽（4）中，用經干燥器（9）充分脫水的循環溶劑或

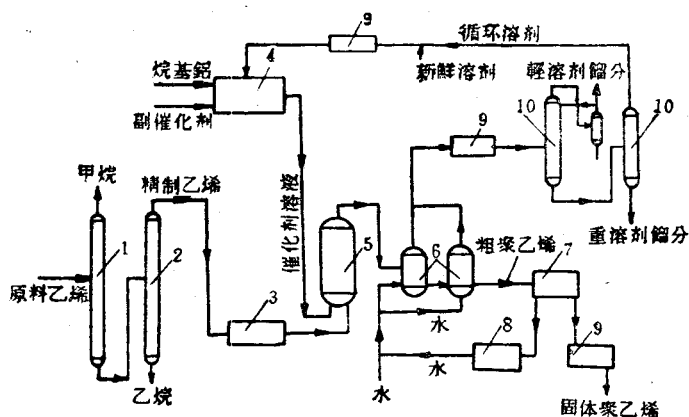


圖 92 低壓法聚乙烯的原則性工藝流程圖

1—除甲烷塔；2—除乙烷塔；3—精制乙烯氣柜；4—催化劑制備槽；5—反應器；6—蒸發器；7—過濾器；8—水處理器；9—干燥器；10—分餾塔