

(63) 出国参观考察报告之21

参加1963年民主德国高分子化学与 工艺报告会的技术专题报告

(内部资料·注意保存)

中华人民共和国科学技术委员会情报局编印

一九六三年五月

說 明

今年4月初中国科学院派四人专业組参加了4月8日—10日民主德国技术协会举办的高分子化学与工艺报告会，并借参加会议之便在柏林、萊比錫和德累斯頓参观了高分子研究所、硅氟研究所、輕结构經濟使用材料研究所、高分子物理化学所和塑料加工所。現將参加这次会议的主要收获汇编成册，仅供参考。

目 录

一、玻璃纖維增强塑料（玻璃鋼）	(1)
1. 低压酚醛玻璃纖維增强塑料	(1)
2. 玻璃纖維增强塑料用聚酯树脂	(1)
3. 耐燃性聚酯玻璃纖維塑料	(2)
4. 玻璃纖維增强塑料制成型材	(2)
二、玻璃纖維增强塑料用处理剂	(3)
三、环氧树脂	(5)
1. 三聚氰酸环氧树脂	(5)
2. 含硅环氧树脂	(6)
3. 含磷环氧树脂	(8)
四、硅有机化合物	(8)
1. 有机硅单体的合成	(8)
2. 硅油	(9)
3. 硅橡胶	(10)
4. 硅粘合剂	(10)
五、氟塑料	(11)
1. 四氟乙烯单体	(11)
2. 聚四氟乙烯的加工	(11)

36H013
C63/a

参加1963年民主德国高分子化学与 工艺报告会的技术专题报告

錢人元 范 棠 孙树門 沈嗣唐

一、玻璃纖維增强塑料（玻璃鋼）

1. 低压酚醛玻璃纖維增强塑料

低压酚醛玻璃纖維增强塑料是采用特种制备的低压酚醛树脂浸渍玻璃纖維制品制成，供尖端产品制造整流罩、壳体等耐热大型部件所用。目前英美生产的低压酚醛树脂为 91 LD (Milp-25515) plyophen 6101, Bakelite 17065 等及苏联生产的 BФТ 均对其配制成分極為保密，民主德国近年来也仿制成功 plyophen 6101 低压酚醛树脂，在 Reichhold 化学工厂生产、用 Styl 143 玻璃布浸渍这种树脂制成浸胶布，可供低压下成型。成型工艺条件是在溫度 120°C ，压力为 10 kg/cm^2 以下經 80 分鐘后再在 150°C 热处理 2 小时使完全硬化，其主要数据如下：

比重	1.94
玻璃布含量	74%
抗弯强度，經向	70.7 kg/mm^2
緯向	11.8 kg/mm^2

抗弯强度，浸在沸水中 2 小时后，經向， 70.1 kg/cm^2

我們除了在报告会上了解到这些低压酚醛玻璃纖維塑料的情况外，还到柏林高分子研究所的 Erckner 扩大試驗工厂参观时根据 Stolze 工程师的介紹，这种低压酚醛树脂是用酚醛树脂（一般制成聚合時間較短的）加入聚酰胺或聚乙烯醇縮醛改性制成，他送給我們一块浸胶布，其中树脂顏色呈深檸檬黃色，含量不多，用卷纏法卷成圓管狀，再用玻璃紙帶卷紮好后在 120°C 硬化，在硬化过程中由于塑料受收縮时的压力即行成型，制成了棕色的塑料管。

2. 玻璃纖維增强塑料用聚酯树脂

民主德国柏林高分子研究所研究成功好几种聚酯树脂，其中最通用的是 Schkopau G (PE-4) 已在 Buna 化学工厂正式生产，其配方成份如下：

順丁烯二酐	8 克分子
邻苯二甲酐	2 克分子
乙二醇	9 克分子
丁二醇 1,3	1 克分子

产品规格如下:

粘度, 在20°C时, 700~1300厘泊

胶凝时间, 不大于 20分钟

(在80°C时加1%过氧化苯甲酰)

此外该所还研究成功并准备在 Buna 厂生产的三种新型聚酯树脂, 其配方成分如下:

PE-5是一种耐水解的树脂, 准备在1963~1965年生产

顺丁烯二酐 8 克分子

邻苯二甲酐 2 克分子

一缩乙二醇 6 克分子

丁二醇1,3; 4 克分子

PE-356 是一种耐水解性更好的树脂, 准备在1966年生产

顺丁烯二酐 8 克分子

邻苯二甲酐 2 克分子

一缩乙二醇 3.3克分子

丁二醇1,3 3.3克分子

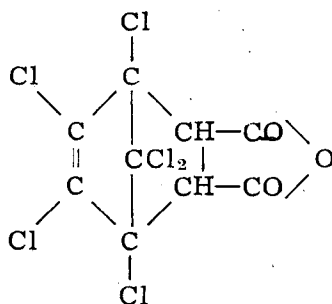
己三醇 3.3克分子

聚酯LP是一种与PE-4成分相同的聚酯树脂中加入适量石蜡制成。

上述四种聚酯树脂在使用时均须加入30%苯乙烯单体。

3. 耐燃性聚酯玻璃纤维塑料

柏林高分子研究所 Dr. H. Schulze 实验室研究了一种用耐燃性聚酯树脂制成的玻璃纤维塑料, 树脂的原料是用 HET 酸即 Hexachloro Endomethylenebicycloheptan dicarboxylic anhydride



与顺丁烯二酐、及乙二醇、丁二醇缩合而成, 用这种树脂浸渍的玻璃纤维压制成瓦楞板呈半透明色, 在 Schram 耐燃试验器上试验时塑料与炽热电热棒接触时着火, 一旦移开时即行自灭。这种塑料在二年后即将正式生产, 目前因制造 HET 用的原料六氯环戊二烯尚未能生产。

4. 玻璃纤维增强塑料制成型材

用聚酯玻璃纤维增强塑料连续式制材机可以制成长达数米的型材, 这种型材的制法是将玻璃纤维束 (Roving) 浸渍树脂后使通过一个圆筒状制材机, 浸胶的玻璃纤维束在其中汇集成管状或棒状塑料经另一端电加热体加热硬化后拉出, 这样可以制成各种棒材或型材,

在德累斯頓工業大學的塑料加工專業的實驗室中曾看到用這種加工方法制成一種壁厚約 0.5mm 以下的薄壁玻璃纖維增強塑料管。

二、玻璃纖維增強塑料用處理劑

民主德國用於制造玻璃纖維增強塑料的玻璃布主要有下列數種：Styl 143 是用無碱玻璃纖維織成的³/₁緞紋布(西德制)，K 1800 Kreutzkörper 是一種用無碱玻璃纖維織成的³/₁緞紋布，11D 是一種用含碱玻璃纖維織成的平紋布，前二種織得比較光潔細致，後一種就很粗糙，制造玻璃纖維所用玻璃的成分如下：

	無碱玻璃“E”	含碱玻璃Thüringen Sparrnglas
SiO ₂	54%	68%
Al ₂ O ₃	18%	3.5%
B ₂ O ₃	10%	1.5%
CaO	13%	6.0%
MgO	3.5%	3.5%
Na ₂ O + K ₂ O	1.5%	17.5%

我們還看到另一種西德制造的玻璃布樣品，是一種由未經加撚的玻璃纖維束織成的平紋布，每一股纖維束比一般無碱玻璃布的經綫或緯綫要粗得多，這種布的強度特別大，浸膠后制成玻璃纖維增強塑料可供制造葉片一類高強度塑料之用。

民主德國所用玻璃纖維的油劑一般是下列二種成份：

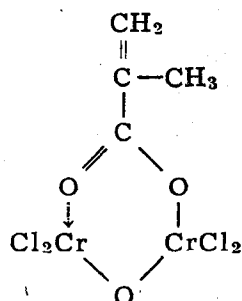
(1) hydriertes Leinöl 氫化亞麻油	2%
Dextrinierte Stärke 糊精淀粉	8%
gelatin 白明膠	0.06%
polyvinylalkohol 聚乙烯醇	0.13%
Fettsäure Ester des Heritanhydride	0.20%
Fettsäure-Imidazolin	0.4%
H ₂ O	89.21%
(2) gelbes Dextrin 黃糊精	5—10%
flanzenöl 植物油	3—5%
Fettsäuresulfonat 磺化脂肪酸	3—5%
H ₂ O	80—90%

在制造玻璃布增強塑料時必須首先將玻璃布上的油劑除去，脫除油劑的方法一般采用熱燒法，連續式熱燒法是使玻璃布在 600°C 時以每分鐘 10 米的速度通過，間隙操作法是在 300°C 處理 1 小時后再在 350°C 處理 1 小時。處理后油劑殘余約 0.17%。

玻璃布在脫油劑后為了使樹脂能夠與玻璃布粘附得更牢，因而使制成的增強塑料具有更好的強度和電絕緣性，往往在玻璃布浸漬樹脂前先浸漬一種處理劑 (Haftmittel)。民主德國柏林高分子研究所 Dr. W. Moebes 領導的一個實驗室專門從事於處理劑的研究，他們向

我們介紹了下列各种处理剂:

1. MCK 甲基丙烯酸氯化铬(III)絡合盐,

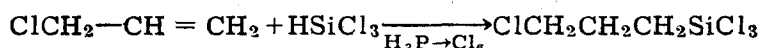


相当于 Volan A, 使用时配成 1% 水溶液, 加碱使呈弱碱性 pH 約 10~11。

2. VAS 乙烯基三乙氧硅烷 Vinyltriäthoxy-silan, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 相当于 Garan, 使用时配成弱酸性水乳浊液 (pH=4~5)。

3. A172 乙烯基三(甲氧基乙氧)硅烷 Vinyl tri(methoxy äthoxy) Silan $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ 使用时配成 1% 水溶液 (弱碱性 pH=10~11), 以上三种处理剂均适用于聚酯树脂的玻璃纤维增强塑料。

4. A1100 γ -氨基丙基三乙氧硅烷, γ -aminopropyl triäthoxysilan $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, 使用时配成碱性水溶液。相当于美国 Dow Corning 公司的 A-1100 (OCF) 处理剂, 适用于酚醛树脂或环氧树脂增强塑料。这种处理剂的制造原料这次在我們参观柏林 Erckner 扩大試驗工厂时看到是用 γ -氯丙基三氯硅烷, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$, 而这种原料是由 Dresden 硅氟研究所用下述方法制成供应的,



在 Dr. Moebes 的实验室中曾試制了上述各种处理剂, 其中制造 MCK (即 Volan A) 的配方工艺据了解是这样的:

溶液 1:

浓盐酸	600克
冰	530克
三氧化铬 CrO_3	670克

將三氧化铬少量分批地加在含冰的浓盐酸中, 盛浓盐酸的器皿須放在冰浴中, 加入三氧化铬时須加攪拌。(注意防止反应过猛, 发生危险, 在反应过程中有氯逸出, 須在通风柜中进行!)

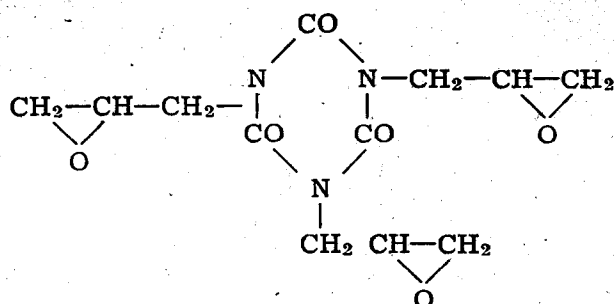
其他組成:

甲基丙烯酸, 純	300克
浓盐酸	708克
異丙醇	1892克

在溶液 1 中加入 1892 克異丙醇后, 在冰浴上再漸漸滴入 708 克浓盐酸, 并时时攪拌, 然后再加入 300 克甲基丙烯酸, 在迴流下蒸餾 1 小时。最后用 50% 異丙醇和水的混合液稀釋至 5 Kg, 分析結果:

含铬量約 7%

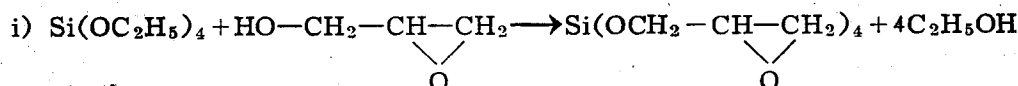
含氯量約 9%。



这种树脂称为 Ios-tri-tri 熔点 $115 \sim 120^\circ\text{C}$ ，由于在硬化时交联度很高，耐热性很好（ 200°C 左右）树脂合成中所用接触剂一般为二甲基苯胺或其他叔胺，弱碱性离子交换树脂。美国和苏联有些专利介绍是用二氯丙醇，反应分二步，第一步缩合，第二步脱 HCl 使成环氧基。在反应完毕后滤去二甲苯胺盐酸盐及蒸去过量环氧氯丙烷后用乙醚重结晶，可制得白色结晶，现在该所正用乙醇试验重结晶。

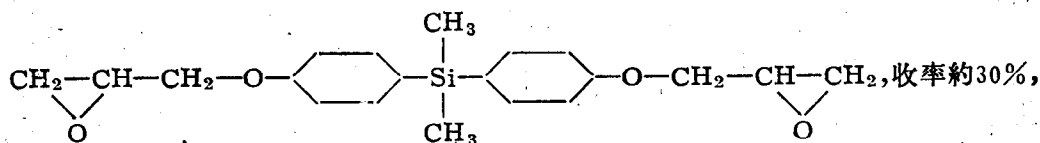
2. 含硅环氧树脂

柏林高分子研究所曾在含硅环氧树脂方面进行过不少工作，据该所 Dr. H. Raubach 和 Dr. A. Gesierich 介绍下列几种含硅环氧树脂：



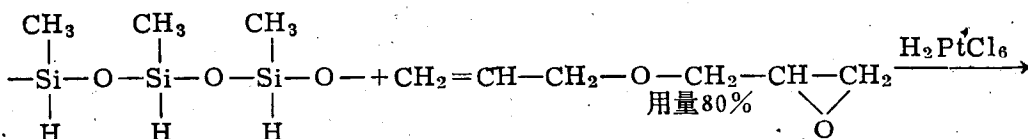
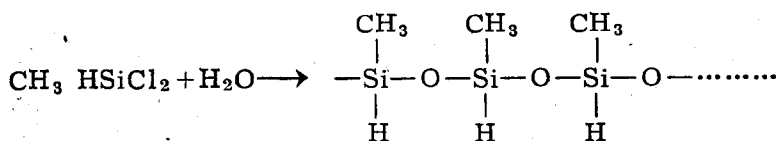
这种环氧化合物可以缩合成耐热环氧树脂，供绝缘浇铸料用。由于该所人力有限没有深入研究下去。

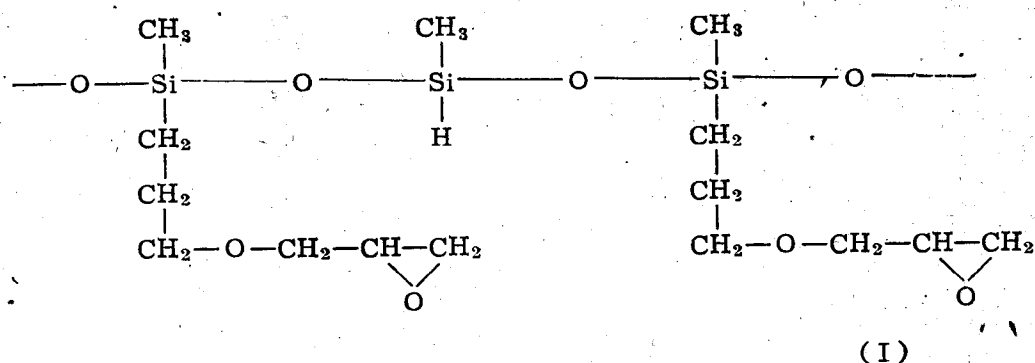
ii) 用含硅双酚与过量环氧氯丙烷及 NaOH 反应可以制成二甲基式（4(2'3'环氧丙基)-苯基）硅烷：



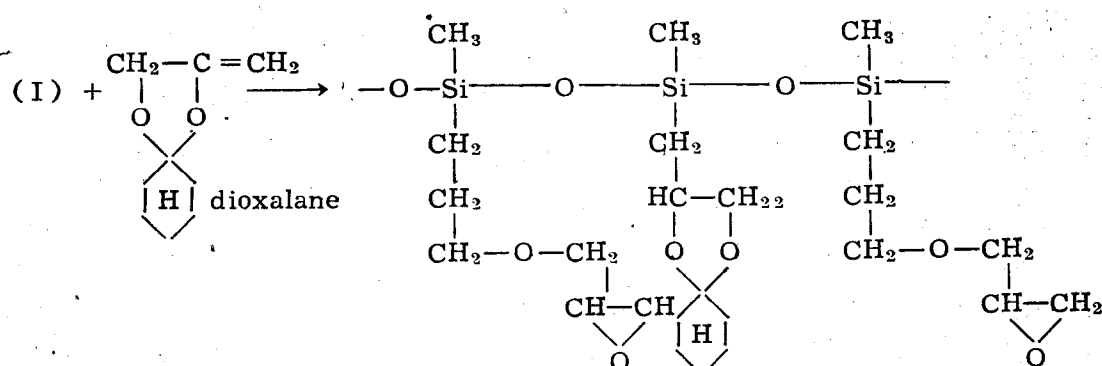
针状结晶，熔点约 58°C ，制成的含硅环氧低分子量树脂比一般双酚环氧树脂的粘度低4倍，这种树脂用二乙烯三胺交联后耐热性稍有提高。

iii) 有机硅改性的环氧树脂：

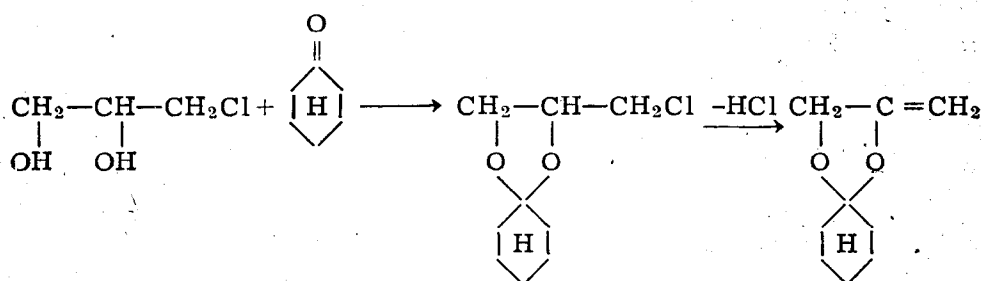




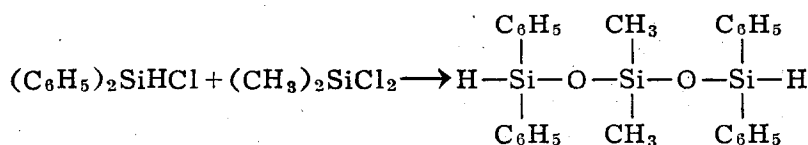
上述化合物再与20% dioxalane 加成:



其中环己基dioxalane的制法如下



有机硅部分也可以采用下列化合物:

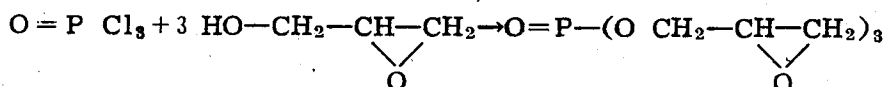


据Dr. A. Gisierich介绍这种改性环氧树脂可以用于电阻绝缘, 漆膜在180°C可经受3000小时。

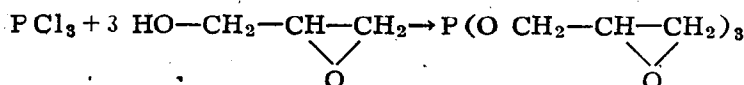
上述这几种含硅环氧树脂还没有正式生产。

3. 含磷环氧树脂

A. Conrad介绍了二种含磷的环氧树脂，由三氯化磷或三氯氧化磷与环氧丙醇作用制成：



这种环氧化合物制成的树脂可以用酸酐硬化，不能用胺类硬化剂，可以掺在普通环氧树脂中使具有自熄性。



这种亚磷酸环氧树脂亦已制备，用 $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 在低温反应亦可得环氧树脂，产率可达80%以上。这二种含磷环氧树脂尚未正式生产。

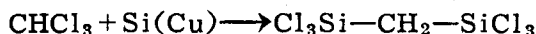
磷酸环氧树脂所用硬化剂是苯二甲酐、苯四甲酐或这二种酐的混合物(1:1)。硬化条件为80°C 16小时，150°C 24小时或200°C 2小时。硬化后的主要性能如下：

冲击强度10~12kgcm/cm²，抗弯强度1000~1200kg/cm²，马丁耐热性110~120°C。

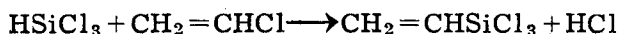
四、硅有机化合物

1. 有机硅单体的合成

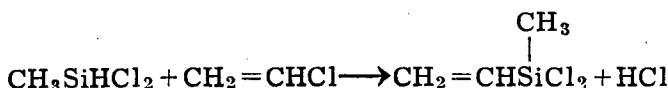
直接法合成甲基或苯基氯硅烷等单体，是采用卧式搅拌爐，用油加热，以齒輪泵作循环，管内放入純度为98%以上硅粉和純度为99.5%銅粉，銅粉系由氧化銅还原得到，装入粉量，为管的2/3，搅拌很慢，象鐘摆一样，往复进行，这种合成爐，与我們国内所采用的立式搅拌爐，有根本区别，甲基直接法中，二甲基二氯硅烷的含量占粗单体60—70%，苯基直接法中，二苯基二氯硅烷的含量为5—10%。甲基单体的分餾塔，塔高約七米，塔内用拉須环填充，塔柱也用电热絲保温，塔頂餾出部份，有测单体比重装置，可以在蒸餾过程中，直接测得餾出物的比重，釜底与塔頂的温差为10°C。苯基单体的分餾，先用連續法回收氯苯后，再行減压分餾。正在进行中的直接法尚有六氯二硅烷，用氯仿为原料制得



乙烯基三氯硅烷系由氯乙炔与硅氯仿通过能耐1000°C以上高硅質玻璃空管内进行反应得到，管长150厘米，直径2.5厘米，平放，分三段加热，第一段为150°C，第二段为580—610°C，是主要反应区，第三段为400°C，乙烯基三氯硅烷的产率为60%。

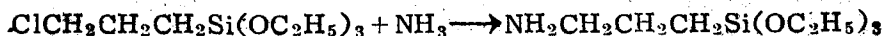
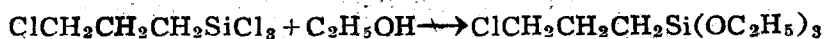
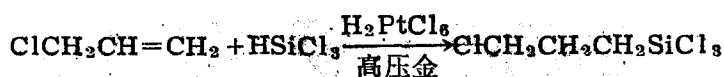


同样用氯乙炔及甲基二氯硅烷，可以制备甲基乙烯基二氯硅烷，产率50%左右，



管材亦可改用V₂A鋼。

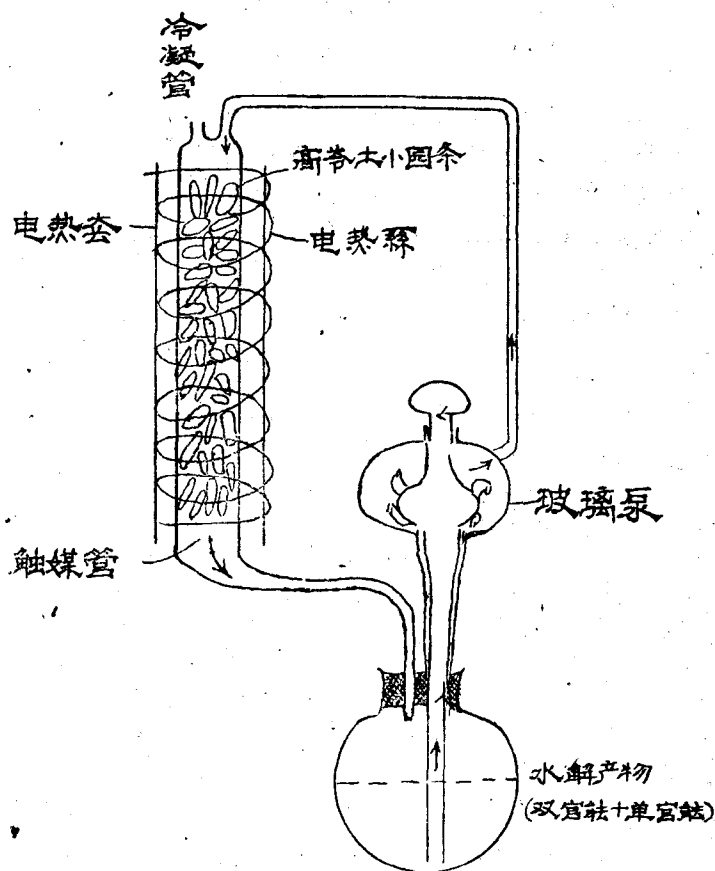
7. 氨基丙基三乙氧基硅烷的合成，系由下列路线制备：



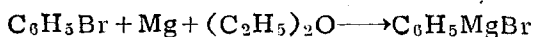
不同于肟硅还原方法。

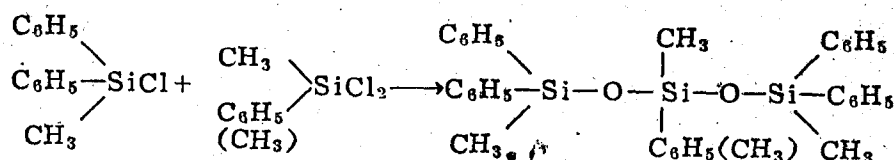
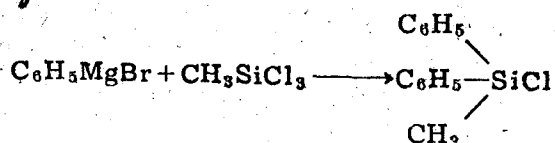
2. 硅 油

硅油的制备，系用活化高岭土作“平衡”触媒，将高岭土压成小圆条，直径3—4mm，长3—5cm，通氯化氢气活化后，装入垂直玻璃管内，外用电热套加热，将水解产物用玻璃泵打入触媒管，如此循环平衡，直接得到中性硅油，可以免去洗触媒及过滤二步，这个方法，较英美专利，更为简便，他们预备申请专利中，高粘度硅油，改用八甲基环四硅氧烷代水解产物以及齿轮泵代玻璃泵循环，可以制得。



仿DC703高真空扩散泵油系用葛氏法生产，以无水乙醚作溶剂，把苯基溴化镁或甲基溴化镁加入甲基三氯硅烷或苯基三氯硅烷中，等反应完成后，蒸去乙醚，加入甲苯和甲基苯基(二甲基)二氯硅烷进行共水解，得五(四)苯基三(四)甲基三硅氧烷，再行分馏得到。



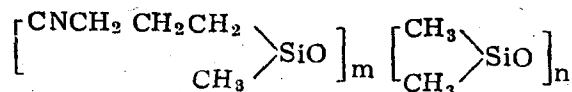


氯化苯基硅油的制备，系由苯基三氯硅烷经氯化后，得氯化苯基三氯硅烷，再与甲基溴化镁作用，然后进行水解得到，这种硅油，粘度在40—60厘泊之间，可以改进硅油的油性，作滚珠润滑。

3. 硅 橡 胶

已经研究过的硅橡胶品种，有下列9种：

- 1) 二甲基硅橡胶
- 2) 乙烯基硅橡胶…乙烯基含量为0.1—0.6克分子%，商品含0.2克分子%。
- 3) 甲基苯基耐塞硅橡胶…苯基含量为7克分子%时，脆性温度可降至-100°C。
- 4) 耐300°C的硅橡胶…系由二甲基硅生胶加氧化铁为补强剂做成。
- 5) 室温“硫化”硅橡胶…以二丁基二乙酰基锡为“硫化”触媒做成。
- 6) 泡沫硅橡胶…系用二亚硝基五亚甲基四胺 dinitrosopentamethylene tetraamine 为发泡剂做成。
- 7) 硅胶弹性体 bouncing putty
- 8) 耐油脂硅橡胶…各种含脂量不同的脂硅橡胶都曾试制。



- 9) 氟硅橡胶…在试制中，感到原料三氟丙烯制备困难。

以上各种硅橡胶的制备，都以碱为触媒，曾进行过暂时性触媒的研究，并认为四丁基氢氧化磷比四甲基氢氧化铵好，但还存在一些技术上问题，硅生胶的分子量系加链终止剂加以控制，碱触媒需要除去，方可应用。

4. 硅 粘 合 剂

硅粘合剂有三种，一种是有机硅生胶做成，胶合橡胶和橡胶之用；一种是有机硅生胶和有机硅树脂做成，胶合橡胶和塑料或橡胶和金属；一种是有机硅树脂做成，胶合塑料和塑料，塑料和金属或金属和金属，用来胶聚四氟乙烯薄膜时，强度每厘米宽可达300—400克。

五、氟 塑 料

1. 四氟乙烯单体

据他們說，氟利杭₂₂ CHClF_2 的热裂解反应，是在长 5 公尺，直径 2.5 厘米 (?) 白金管中进行，聞苏联系用石英管，但损坏很快，他們用白金管，一年才更换，白金沒有損失，只需要加工再用。

四氟乙烯单体的分餾，采用常压，受槽是搪玻璃的。

2. 聚四氟乙烯的加工

聚四氟乙烯的样品很白，試样系加压制成，在 375°C 半熔融处理后，迅速投入水中冷却做得，棒状試样，半熔融处理后，立即放入原模內加压冷却，模外可装置冷却套，通冷水冷却，因厚的試样，投入水中，就会开裂，带状制品，可以連續經過加热及冷却处理，以增加强度。

本所統一編號： 63—160

定 价： 0.15元