

环氧化物合成聚醚

南京塑料厂编

石油化学工业出版社

环氧化物合成聚醚

南京塑料厂 编

石油化学工业出版社

全书共分七章。主要叙述了环氧化物合成聚醚的概况；所用单体环氧乙烷、环氧丙烷和四氢呋喃的制法和性质；环氧化物聚合机理，所用助剂的影响因素，环氧化物共聚物、均聚物以及含元素有机化合物聚醚的制备，生产方法工艺流程和主要设备；原料及成品分析检验安全技术等问题；对聚醚树脂在工业各部门的应用也作了介绍。

本书可供从事环氧化物合成聚醚生产、科研及应用部门的工作人员，高等院校师生参考。

本书由顾友鸿同志执笔编写。

环氧化物合成聚醚

南京塑料厂 编

*

石油化学工业出版社 出版

(北京和平里七区十六号楼)

燃料化学工业出版社印刷二厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

*

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ 印张 $5 \frac{5}{8}$

字数 121 千字 印数 1—6,500

1976年4月第1版 1976年4月第1次印刷

书号15063·化78 定价 0.46 元

只限国内发行

毛主席语录

思想上政治上的路线正确与否是决定一切的。

鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义。

社会的财富是工人、农民和劳动知识分子自己创造的。只要这些人掌握了自己的命运，又有一条马克思列宁主义的路线，不是回避问题，而是用积极的态度去解决问题，任何人间的困难总是可以解决的。

编 者 的 话

环氧化物合成聚醚，是近年来新发展起来的高分子化合物。

无产阶级文化大革命中，化工战线上的广大革命职工，在毛主席无产阶级革命路线指引下，坚持“自力更生”，“艰苦奋斗”的方针，走自己工业发展的道路，以敢闯、敢干的革命精神，大搞科学实验，研制出大量的新产品，应用于国民经济各个领域。随着石油化学工业的迅速发展，环氧化物合成聚醚，必将成为高聚物中的一个重要系列。

本书以目前现有生产品种为基础，密切结合生产实际，叙述了有关环氧化物合成聚醚的基本原理、生产工艺、主要设备、分析检验及产品的应用。也介绍了国外该品种的部分情况及发展动向。

本书能有这样一个雏型是与各兄弟单位的大力支持和帮助分不开的，浙江大学化工化学系对初稿提出了修改意见在此表示感谢。

由于我们马列主义、毛泽东思想水平不高，实践经验和理论知识都较浅薄，编写中的缺点和错误在所难免，诚恳地希望读者批评指正。

编者

一九七四年十二月

目 录

第一章 结论	1
第一节 聚醚生产发展概况	1
第二节 聚醚树脂的分类	2
第三节 聚醚树脂的性质	3
第四节 聚醚树脂的用途	4
第二章 单体	6
第一节 环氧乙烷的制法和性质	6
一、制法	6
二、性质	8
第二节 环氧丙烷的制法和性质	10
一、制法	10
二、性质	13
第三节 四氢呋喃的制法和性质	16
一、制法	16
二、性质	17
第三章 环氧化物的聚合	19
第一节 聚合机理	19
一、环氧乙烷和环氧丙烷的开环机理	19
二、四氢呋喃开环机理	23
第二节 聚合用助剂	25
一、起始剂	25
二、催化剂	29
三、单体规格	31
第三节 影响因素	31

一、水	31
二、醛	33
三、影响聚合速度的因素	34
四、影响分子量的因素	36
五、影响不饱和双键的因素	37
六、聚合过程讨论	39
第四节 环氧化物的均聚	44
一、环氧乙烷均聚	44
二、环氧丙烷均聚	53
三、四氢呋喃均聚	66
第五节 环氧化物的共聚	67
一、环氧丙烷和环氧乙烷共聚	67
二、环氧丙烷和四氢呋喃共聚	90
第六节 含元素有机化合物聚醚	97
一、阻燃剂	98
二、含磷、氯聚醚制备	99
三、含其他元素聚醚	103
第四章 工艺流程和设备	104
第一节 工艺流程	104
一、聚合	104
二、后处理	108
第二节 设备	109
一、聚合设备	109
二、后处理设备	111
第五章 聚醚生产分析	113
第一节 原料分析	113
一、环氧丙(乙)烷	113
二、其他原料分析	116
第二节 中间控制	117
一、粗制聚醚	117

二、丁醇钾溶液	118
三、游离异氰酸根的测定	118
第三节 成品分析	119
一、羟值测定	119
二、酸值测定	121
三、水分	122
四、双键值测定	122
五、分子量	123
六、灰分测定	124
七、凝固点测定	125
八、色度测定	125
九、伯羟基含量测定	126
十、浊点测定	128
十一、破乳效能试验	129
第六章 聚醚树脂的应用	134
第一节 塑料工业	134
一、软质聚氨酯泡沫塑料	134
二、硬质聚氨酯泡沫塑料	139
三、聚氨酯泡沫稳定剂	142
四、聚氨酯粘合剂	143
第二节 橡胶工业	146
一、聚氨酯弹性体	146
二、聚氨酯密封料	148
第三节 涂料工业	149
一、聚氨酯磁漆	149
二、食品罐头内涂料	154
第四节 石油工业	156
一、炼厂脱盐	156
二、原油破乳	158
第五节 造船、制药工业	159

一、木质捻缝	159
二、消泡剂	161
第六节 其他工业	162
一、隧道注浆堵水	162
二、淬火介质	164
三、泡沫人造革	167
四、耐磨布	167
五、地板	168
六、增强混凝土	168
第七章 安全与工业卫生	169
第一节 安全	169
一、防火防爆	169
二、防爆设施	170
第二节 工业卫生	171
一、毒物	171
二、急救措施	171
三、三废处理	172

第一章 绪 论

第一节 聚醚生产发展概况

聚醚树脂一般指主链上含有 $(-C-O-C-)$ 醚链的高聚物。按照这个定义,聚醚树脂可分为:环氧化合物高聚物、聚醛、聚酮、环氧树脂、聚酚、聚半缩醛、多糖等十多种。我们这里讨论的是以环氧乙烷、环氧丙烷和四氢呋喃开环均聚和共聚所合成的树脂。这类聚醚树脂是属于环氧化合物的高聚物。

以环氧乙烷或乙二醇制备高聚物的研究,已有 100 多年历史,第二次世界大战期间,有关国家为缓和脂肪与油脂的短缺,才开始有一定规模的环氧乙烷聚合物的生产。战后各种类型产品在美国获得迅速发展,直到本世纪六十年代,世界主要工业国方投入大规模工业化生产。环氧丙烷开环聚合的研究是本世纪四十年代初期才开始的,但发展很快,它的发展是与聚氨酯工业的迅速发展分不开的,因为它是聚氨酯的主要原料。四氢呋喃的均聚物和以环氧丙烷的共聚物研究,由于它们的原料来源丰富,成品性能优良,因而发展也很快。

聚醚树脂基本原料,环氧丙烷于 1860 年沃塞 (Oser) 首先合成,迄今已百余年,但其工业化却在七十年后方获实现。环氧乙烷工业化生产较环氧丙烷早。最初合成环氧乙烷、环氧丙烷和四氢呋喃原料,都是以农产品为基础,而后转入煤。本世纪五十年代,又由煤转为以石油为基础。六十年代,世

界几个工业发达的国家,基本上完成了上述原料路线的转变。随着石油化工的飞跃发展, C_2-C_4 烯烃分离技术的工业化, 为制取环氧乙烷、环氧丙烷、合成聚醚树脂, 提供了大量的廉价原料, 使聚醚生产发展十分迅速。同时, 也由于聚氨酯工业发展的迫切需要, 环氧乙烷、环氧丙烷的产量大大增加, 促使环氧化物的生产跃居为重要的石油化工二性产品行列。

由于环氧化物高聚物, 具有独特的性质, 赋予广泛的用途。近年来, 世界各国都对它进行更大量研究, 其势方兴未艾, 正向纵深发展, 越来越引人注目。目前, 工业化生产环氧化物高聚物多数是低聚合度, 超高分子量聚醚树脂开始问世。塑料工业发展较快的几个主要国家, 聚醚产量与六十年代初相比, 都成倍地增长。

我国聚醚树脂的合成, 在毛主席无产阶级革命路线指引下, 获得了可喜的成果。如对环氧丙烷的聚合研究, 六十年代中期就先后在一些地方展开, 并相继建厂生产。目前已投产的品种和生产能力在不断增加, 应用范围在不断扩大, 呈现一派欣欣向荣的景象。

第二节 聚醚树脂的分类

聚醚树脂的分类, 尚没有一个确切一致的分类法。按聚醚分子链上所含有的羟基数, 可分单羟基聚醚和多羟基聚醚两大类。

众所周知, 结构决定性质, 性质决定用途。工业上常见的聚醚, 按其结构和用途分, 主要有列五种:

1. 环氧乙烷均聚物 (聚氧化乙烯)

这类聚合物, 按分子量来分, 可以分成三类: 分子量低于700的, 为粘稠状液体; 分子量在1000~2000以上, 为脂

和蜡状体；分子量在70000或更高者，为蜡状热塑性高聚物。分子量低于10000的聚环氧乙烷可用路易氏酸或碱性催化聚合；分子量高于10000的聚合物用配位阳离子催化聚合系统。

2. 环氧丙烷均聚物（聚氧化丙烯）

这类聚合物和上述一样。碱性催化聚合得低聚合度聚合物，应用在聚氨酯生产较多。路易氏酸催化聚合，获得较高聚合度的聚环氧丙烷，适用于制备塑料、纤维、橡胶等制品。

3. 环氧乙烷和环氧丙烷共聚物

环氧化物共聚形式，分无规、有规、嵌段三种。在非离子表面活性剂中，聚环氧丙烷段属疏水基团，或称具有亲油性；聚环氧乙烷段属亲水基团，或称具有亲水性，是非离子型表面活性剂制造的重点系列。

4. 环氧丙烷和四氢呋喃共聚物

聚醚主链链节碳原子数增多，侧链上甲基数减少，用这种聚醚制成的橡胶，具有强度高，弹性好，耐低温等特点。

5. 含元素有机化合物聚醚

聚醚链上含卤素、磷、锑等元素。该聚醚制得聚氨酯泡沫塑料，具有阻燃性。

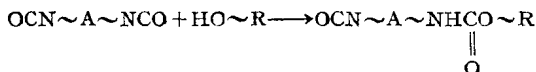
第三节 聚醚树脂的性质

一、物理性质

聚醚树脂由于结构，分子量的不同，物理性质也不一样。其聚集状态，可以是粘稠液体，蜡状体和固体。

二、羟基性质

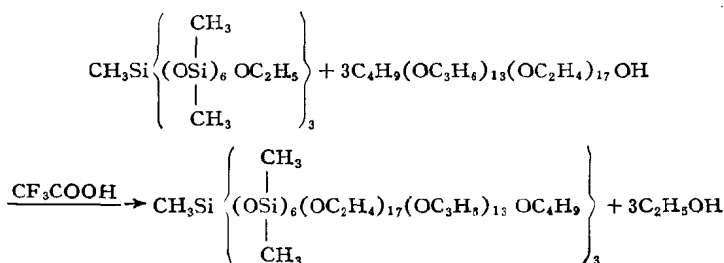
聚醚树脂末端基为羟基，因此，具有类似低分子化合物的羟基性质，它可以和其他试剂反应，如和异氰酸之间的反应：



该反应形成氨基甲酸酯，这也是聚氨酯类产品的起始反应。

三、大分子之间反应

由于聚醚树脂大分子端基为羟基，在一定条件下，有和其他大分子之活性基团的反应能力，例如：



四、界面性质

环氧丙烷和环氧乙烷嵌段共聚醚，聚环氧丙烷链节具有疏水性，聚环氧乙烷链节具有亲水性，只要有少量的这种共聚醚存在，就可能改变界面活性，导致其富有洗涤、乳化、浸透、消泡、湿润、破乳等特性。

五、逆溶性

环氧化物的共聚物，易溶于水。在水中溶解度，随着温度升高，共聚物则从水中呈油状物析出，发生相变化，称为逆溶性。这种性质是环氧化物的共聚物所特有的，利用这个性质，可以减少金属热处理时的淬火变形。

第四节 聚醚树脂的用途

环氧化物的聚合物是石油化工三性产品，它在国民经济中有着十分广阔的用途。主要用作聚氨酯、表面活性剂、淬

火介质的原料。就聚氨酯工业来说，它是聚氨酯泡沫塑料、橡胶、纤维、油漆、粘结剂的重要原料。就聚氨酯泡沫塑料而言，又可分软质、半硬质、硬质三种，广泛用于国民经济各个部门。随着石油化工飞速发展，用途的开辟，原料的廉价易得，使它们将成为一个重要的石油化工产品。

环氧化物聚合物，还具有界面之性质，它们可作为乳化剂、洗涤剂、破乳剂、润滑剂、渗透剂、防腐剂、消泡剂和泡沫稳定剂等。广泛用于农业、石油工业、机床制造业、建筑业、轻工业和制药等部门。

由于环氧化物共聚物，具有逆溶性，它能改变金属热处理时的冷却速度，减少金属淬火变形，而不降低金属机械强度及不产生晶界腐蚀，这类聚合物可用于钢铁、有色金属淬火介质。

兹将聚醚树脂的主要用途以图1—1表示如下。

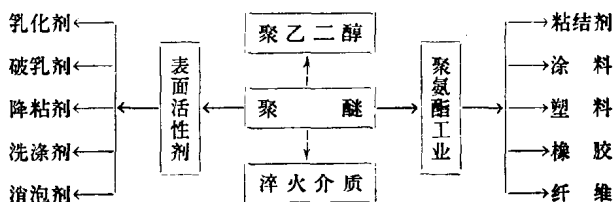


图 1—1 聚醚树脂的主要用途

第二章 单 体

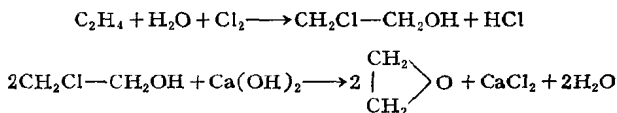
第一节 环氧乙烷的制法和性质

一、制法

环氧乙烷制法有两种，即氯乙醇法和直接氧化法。

1. 氯乙醇法

本法的反应分两步进行：



乙烯先经氯化生成氯乙醇，再用石灰乳液皂化而制得环氧乙烷。此法主要缺点是消耗大量氯气和石灰，又生成氯化钙污水，造成环境污染。目前在国外此法已处于被淘汰的地位，它的旧装置可改生产环氧丙烷。该法工艺流程可参阅氯醇法生产环氧丙烷流程图。

2. 直接氧化法

乙烯直接氧化制环氧乙烷流程如图2—1所示。经过净化后的空气或氧气与循环气体一并进入热交换器预热，在混合器内和乙烯混合，混合气的乙烯浓度控制在3%左右，然后把混合气送进直管式反应器，反应器的直管内装有以氧化铝为载体的银催化剂，温度控制在260~280℃，反应器用油浴加热，油用水冷却。混合气在银催化剂作用下，生成环氧乙

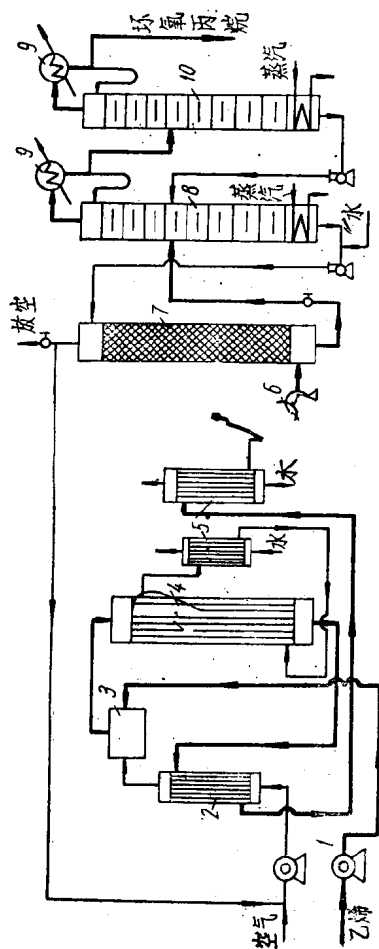
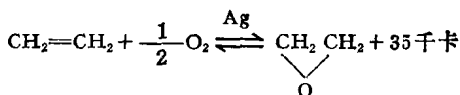


图 2-1 乙烯直接氧化制环氧乙烷工艺流程

1—原料鼓风机；2—热交换器；3—混合器；4—反应器；5—冷却器；6—压缩机；7—吸收塔；8—冷凝器；9—精馏塔；10—精馏塔

烷。

主要反应为：



其产率约为40~50%，含环氧乙烷约为1.5%（体积）。反应气从反应器底部出来，经冷却、压缩，送往吸收塔。

吸收塔顶部用水喷淋，环氧乙烷被吸收，含环氧乙烷的水溶液去蒸出塔，塔顶蒸出环氧乙烷蒸气，经冷凝后，送精馏塔提纯得成品。

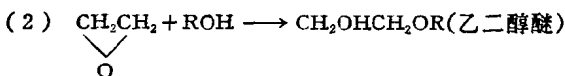
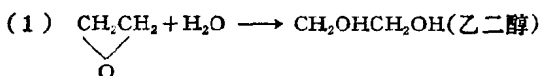
二、性质

1. 物理性质

环氧乙烷的物理性质如表2—1所示。

2. 化学性质

环氧乙烷的化学性质非常活泼，它是简单的内醚，可称乙二醇内醚和氧叁环，赋予该产品环易破裂，活泼性很高，能和各种试剂进行加成，现举例如下：



R = 烷基、芳基、环烷基或芳烷基

