

科学技术成果选编

1980年



北京市化学工业局

410

科学技术成果选編

1980年

2007369

北京市化学工业局



合成材料

目 录

一、合 成 材 料

1. 超高分子量聚乙烯..... (1)
2. 阻燃增强 PBT 工程塑料..... (2)
3. “纺连法”制造丙纶吸油毡..... (4)
4. 固体氨基胍媒染剂..... (8)

二、三 废 治 理

5. 季戊四醇生产废液的综合利用..... (11)
6. 硝基氯苯工业废水治理试验..... (15)
7. 氯化苄生产过程中尾气氯的治理研究..... (18)
8. 从废水中回收己内酰胺单体..... (20)

三、助 剂

9. T-804 柴油流动改进剂中间试验..... (23)
10. 新型光稳定剂—京研 6 号..... (24)
11. 丙纶短纤维油剂 344-3 (25)
12. 京研 C-102 有机锡稳定剂的研制..... (27)

四、油 漆

13. 氨基酸固化清漆..... (31)
14. 苯-丙有光乳胶漆 (35)

五、分析 方 法

- 15. 未知物剖析····· (41)
- 16. 高纯分析手段应用研究····· (42)

六、新技术、新设备、新材料、新工艺

- 17. 焦炉 γ 射线三车联锁装置····· (45)
- 18. 应用废液蒸发塔处理醇解废液····· (47)
- 19. 酞菁酮吹蒸工艺改革····· (48)
- 20. 全油浴法生产锦纶透明棕丝····· (49)
- 21. 不导电基体二氧化铅电解溴化钠制备溴酸钾····· (50)
- 22. 解决出口氢氧化钠 (LR) 颜色问题····· (52)
- 23. 53加仑大桶镀锌挂里····· (52)
- 24. B-7902 联苯液晶显示材料····· (53)
- 25. 高反差 x 线显影剂 (GX 型) ····· (55)
- 26. SXD-1000 三足式全自动下部卸料发电制动式离心机 (56)
- 27. SH-240 实验室用小型台式离心机 ····· (59)
- 28. 凉水塔应用及革新····· (61)
- 29. 聚四氟乙烯成品自动分装····· (62)
- 30. 两种高速泵试制成功····· (63)
- 31. 五种户外隔爆屏蔽泵研制成功····· (64)
- 32. 大容量交流无触点开关····· (67)
- 33. 醇解釜手动柱塞阀改为气动阀····· (69)
- 34. 平面磨床电磁吸盘····· (70)
- 35. 冷激一冷管型甲醇合成塔····· (70)

36. 加压碳化塔阴极保护.....	(73)
37. 三位托盘式液体自动计量装置.....	(74)
38. 液氨施肥流量计.....	(78)
39. 蒸汽回水余热利用—热水采暖.....	(82)
40. $\phi 1600\text{mm}$ 甲醇精馏塔的改造.....	(83)
41. 改革熔盐炉.....	(86)
42. 玻璃设备在试剂生产中的应用.....	(88)

超 高 分 子 量 聚 乙 烯

研究单位：北京助剂二厂

超高分子量聚乙烯是分子量高达 50~500 万的高密度聚乙烯。由于它的分子量大大超过普通的聚乙烯，因此它的许多性能远较通用聚乙烯优越。它具有突出的耐磨性、很低的摩擦系数、自润滑性，极高的耐冲击性和优良的耐化学稳定性。因此，超高分子量聚乙烯是一种很有前途的热塑性工程塑料。

超高分子量聚乙烯在纺织、造纸、医药等工业部门被广泛地用于制造耐磨、耐冲击、耐腐蚀的机械零件。为发展我国超高分子量聚乙烯生产，满足国内各工业部门对各种规格超高分子量聚乙烯的需要，助剂二厂选定了这一课题，并开展研究工作，于一九八〇年进行技术鉴定。

为了制取分子量为 100~400 万和表观密度较大的超高分子量聚乙烯，我们考察了催化剂类型、催化剂络合条件、乙烯聚合的工艺条件等方面对聚合物分子量的影响。结果表明：催化剂种类、催化剂浓度、催化剂络合和聚合条件等均对聚合物的分子量有较大的影响，而催化剂种类对聚合物的表观密度有较明显的影响。

该厂不仅研制了分子量为 150 万的超高分子量聚乙烯，而且也可以制备分子量高达 400 万的产品。从而满足各部门的需要。

当使用 II D₁—型催化剂 (Ti-Mg-Al-Si 四组份催化剂)，聚合温度为 60~90°C；催化剂浓度为 0.2~0.07mg_{li}/i 以及助催化

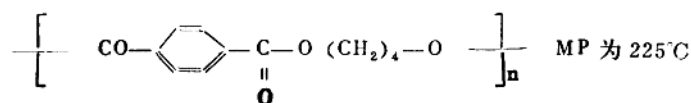
剂($\text{Al}i\text{Bu}_3$)浓度为 $5\sim 6\text{mol/l}$ 时, 就可以得到不同分子量 ($100\sim 250$ 万) 的超高分子量聚乙烯。如果想得到分子量为 $250\sim 400$ 万以及 > 400 万的超高分子量聚乙烯, 则需要 在 催化 剂 中 添 加 入 适 量 的 有 机 镁 化 合 物 (为 $\text{MgC}_4\text{H}_9\text{Cl}$ 或 $\text{MgC}_2\text{H}_5\text{OCl}$ 等), 加入的有机镁化合物与催化剂中的 TiCl_4 之比为 $\text{MgRCl}/\text{TiCl}_4 = 0.5\sim 1.5$ (R 为 C_4H_9- 或 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-$), 加入的有机镁化合物不仅能提高聚合物的分子量, 而且使催化剂效率也有所提高。用上述催化剂制取超高分子量聚乙烯时, 催化剂效率极高, 一般可达 $50\sim 100$ 万 g.PE/gTi , 树脂表观密度较高 ($\text{Bd} > 0.37\text{g/cm}^3$), 流动性较好, 可以满足模压、烧结加工成型的要求。

目前, 这一研究成果已用于生产。

阻燃增强 PBT 工程塑料

研制单位: 北京市化工研究院

PBT (聚对苯二甲酸丁二醇酯) 是国外七十年代发展起来的一种新型工程塑料, 其分子主链结构为:



目前世界总产量为四万多吨, 是工程塑料中发展速度最快的一种。PBT 本身耐热性并不好 (热变形温度为 60°C 左右), 机械强度也不显著。但一经增强, 则各种性能大为提高。耐热性超过增强尼龙, 聚碳酸酯, 聚甲醛和 PPO (聚苯醚), 可在 $140\sim 150^\circ\text{C}$ 下

长期使用，其它性能也有显著提高。加工时结晶速度快，流动性好，因此制品表面光亮，是快速注射各种复杂电器，机械零件的优良材料。北京市化工研究院针对电视行业的需求，完成了以下三方面的研制工作：

1. 采用扭转流变仪 (Plastograph) 和高化式流变仪配合热老化烘箱为测试手段，研究了 PBT 树脂的加工稳定性和热老化性能。测定了单元，双元和多元添加剂对 PBT 加工和热老化性能的影响，筛选出优良配方。其加工稳定性，热老化稳定性和变色稳定性性能都达到日本同类产品水平。

2. 以十溴联苯醚为阻燃剂，研究了热稳定性优良的阻燃体系。筛选出阻燃配方其阻燃效果达到了 VL94 规格的 V-0 级，并研究了阻燃剂及其它加工工艺，确定了计量准确，使用方便和分散均匀的母粒制造工艺。

3. 研制成功以玻璃纤维为增强剂的增强 PBT 生产工艺，使 PBT 的耐热性由 60°C 左右提高到 200°C 以上，抗拉强度由 $550\text{kg}/\text{cm}^2$ 提高到 $1000\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上。采用设备简单，工艺简便易行，制品含玻璃纤维 5~25%。

经过阻燃增强的 PBT 工程塑料其主要性能指标接近国外同类产品水平，完全满足电视元件材料的要求。在国营 712 厂等单位进行长时间的加工成型和制成电视机新输变压器等元件，经性能考核，满足使用要求。一九八〇年十二月，在国家电视总局，化工部，北京市科委等十九个单位参加的鉴定会上一致认为，该阻燃增强 PBT 新材料综合性能优良，主要性能指标基本上达到了国外同类产品指标，为我国填补了一项新材料空白。且该产品价格低廉，是一种有发展前途的新型材料。

阻 燃 增 强 PBT 性 能 表

性能	单位	牌 号			日本东丽公司
		FR—27	FR—28	FR—29	1104C30
抗拉强度	Kg/cm ²	1034	1014	999	—
抗弯强度	Kg/cm ²	1656	1413	1512	1983
抗冲击强度	Kg-cm/Cm ² (缺口)	15.4	12.7	17.5	13.18
	(无缺口)	32.2	27.6	36.9	35.5
体积电阻系数	Ω -cm	2.4×10^{18}	1.0×10^{18}	3.4×10^{18}	3.5×10^{18}
表面电阻系数	Ω	5.9×10^{13}	3.2×10^{16}	3.5×10^{16}	4.9×10^{16}
介电常数	10^8 Hg	2.05	2.6	2.5	4.0
介电损耗正切	10^8 Hg	0.019	0.018	0.020	0.016
热变形温度 (18.6Kg/Cm ²)	°C	211	210	214	210
阻燃性	0.1	28.9	33.3	29.4	—
	UL94	V—0	V—0	V—0	V—0
收缩率 % (纵向)		0.35	0.26	0.35	—
M1	g/10min	9.6	—	10.3	—

“紡连法” 制造丙纶吸油毡

研制单位：北京合成纤维实验厂研究所

丙纶吸油毡亦称聚丙烯纤维吸油毡，是用聚丙烯树脂为原料，采用“纺连法”新工艺制成的长纤维成网毡。

丙纶吸油毡具有优良的亲油疏水等性能。

随着石油工业及其它工业的发展，相应带来工业“三废”处理的问题，特别是油类对水质的污染尤为严重，丙纶吸油毡是一种处理含油污水的良好材料之一。为了适应工业发展的需要，1977年化工部“910”会议，下达研制任务。1978年初到1979年7月份经过多次

反复试验，终于研制成功。又经过一年多的推广应用，证明丙纶吸油毡是一种新型的油污水处理材料，并在工业上可以大量推广应用。其工艺技术条件及其应用情况简述如下。

一、“纺连法”丙纶吸油毡的制造

1. 原料规格

原料：纤维级聚丙烯树脂

降温母粒：中国科学院化学所和岳阳化工总厂研究院均能提供。

2. 主要设备

“纺连法”制造丙纶吸油毡的主要设备有

(1)加料斗 (2)螺杆挤压机 (3)抽烟雾风机 (4)喷丝板
(5)中空板 (6)侧吹风装置 (7)气流牵伸装置 (8)成网接收机
(9)摆动装置 (10)针刺机 (11)空调机 (12)吸风机

3. 工艺流程

工艺流程：聚丙烯切片加料→挤压熔融纺丝→侧吹风冷却→气流牵伸→摆动接收成网→针刺成毡→成品包装。

4. 产品指标及性能

产品技术指标

名称：聚丙烯纤维吸油毡，简称为丙纶吸油毡，代号 PP-F。

组成：单一组分聚丙烯

厚度范围：2~5 毫米

规格：700×700×5 毫米/块

700×700×2 毫米/块

重量：PP-F-5 重 5 公斤/卷，长约 12 米

PP-F-5 重 5 公斤/卷，长约 24 米

吸油量：以20° 机油为准约 10 克/克以上。

吸水量：1.5克/克以下。

产品的物理性能：

熔点：160~170°C

软化点：158~160°C

分解点：310°C

吸水性：相对湿度65%，温度20~22°C吸水率为零，丙纶吸油毡具有疏水的特性。

比重：聚丙烯纤维的比重在纤维中是最轻的，其值为0.91。

吸油性：丙纶毡的吸油性能良好，特别是成品油类，吸油速度快，吸取水面浮油饱和后也不沉于水中。如用中空纤维毡吸油量更高。

丙纶吸油毡的化学性能

耐药品性见下表

药 品	处 理 条 件		时 间	变 化 情 况
	温度	浓度		
硫 酸	27°C	98%	七天	变黄色
盐 酸	27°C	浓	七天	不变
氢 氧 化 钠	27°C	40%	七天	不变
醋 酸	27°C	工业品	七天	不变
甲 苯	27°C	工业品	七天	不变
四 氯 化 碳	27°C	工业品	七天	不变

试验结果表明丙纶毡耐酸耐碱，不受虫蛀，耐霉菌侵蚀。

二、丙纶吸油毡的应用

1. 吸取水面浮油，在海洋、港湾和河川运输中，遇有溢油，漏油或意外跑油等情况时，用此吸油毡作为应急补救材料，效果良好。

2. 丙纶毡作为“粗粒化”油水处理材料。目前把聚丙烯纤维吸油毡作为含微量油水处理的“粗粒化”材料比较普遍，即是将吸油毡填装在油水分离器内，含微量油的污水通过油水分离器，使小油珠聚集成大油珠，从而得到油水分离的目的。应用单位如上海求新造船厂，长航上海分局和上海延安油脂化工厂等单位，利用PP-F毡：作为“粗粒化”材料，经过两级分离后均可达到10ppm以下。上海黄岛号把丙纶毡作为油污水的过滤吸附材料，二机部第二研究设计院对丙纶毡进行了空气过滤性能的测定，其效果也较好，湖南冶金防护防治研究所同冶金部安全技术研究所共同协作，把丙纶毡作为防尘口罩滤材，效果也较好，目前正在试验中。

1980年12月通过了技术鉴定，与会代表一致认为工艺路线合理可行。特别是气流牵伸技术，目前国内尚无，该工艺路线的突出特点是工艺流程短，操作方便，占地面积小，产量大，产品成本低，优于采用丙纶短纤维气流成网及熔喷的方法。丙纶吸油毡各项指标超过了原设计水平，接近日本的“特富尼尔”。因此“纺连法”丙纶吸油毡的研制成功，不但增加了一种新品种，而且从合成纤维和“无纺布”工艺路线上来看，是一项新技术，填补了我国的空白，进一步发展了聚丙烯纤维生产技术，扩大了丙纶的应用范围。

固体氨基胍媒染剂

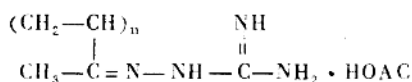
研制单位：北京市化工研究院

北京化工厂

北京化工学院

石油部第一胶片厂

媒染剂是染印法彩色电影空白片的重要原料，在选印过程中空白片依靠它吸附和固着染料，因此媒染剂对于影片的清晰度，层次和彩色还原等性能有很大影响。氨基胍媒染剂是目前媒染剂中质量最佳的品种之一。它是由聚甲基乙烯酮和胺基胍重碳酸盐缩合而成的聚合物胍脒盐，其结构为



为了赶超先进水平，一九七四年化工部下达任务，由北京市化工研究院，北京化工厂等单位组成协作组，研制优良的媒染剂。在剖析美国伊斯曼5307空白片的基础上，突破了技术上道道难关，确定了一条原料来源充裕，技术路线合理，简便，不要求特殊设备的工艺路线。经过两年试生产证明：工艺稳定，易于操作，切实可行。

本题主要成绩是：

1. 采用溶剂沉淀法制备出固体粒状氨基胍媒染剂。这是我国首创的工艺路线，国外未见报导。固体氨基胍媒染剂在影片的清晰度，层次，彩色还原性等性能上更优于干粉末状媒染剂。
2. 找出了媒染剂合成中发生交联的原因，保证了成品率。
3. 找出了影片清晰度和媒染剂结构和质量的关系，从而提

高了媒染剂的质量。

4. 建立了一套中间控制和成品分析方法。
5. 解决了三废治理问题。
6. 解决了沉淀剂丙酮的综合利用，降低了成本。
7. 解决了氨基胍媒染剂空白片银影密度低的问题。

一九七九年北京市化工局和化工部分别组织技术鉴定。会议一致认为，

本法研制的氨基胍媒染剂，原料立足国内，技术路线合理，简便，产品质量高，具备了投入生产的条件。经过中试生产 600kg 样品，在化工部第一胶片厂和上海胶片一厂进行应用试验，在无银空白片和有银空白片上涂布 100 万米胶片，用这些空白片制备的拷贝已发行国内外，受到好评。一九七九年美国电影电视工程师年会上氨基胍空白片的拷贝“在冰雪峡谷中”得到好评。目前美国，英国，印度均要求和我国订立合同，按氨基胍空白选出的水平为他们印片。

北京化工厂已建成年产八吨的生产车间。

季戊四醇生产废液的综合利用

研制单位：北京市化工研究院

协作单位：北京化工厂

季戊四醇是生产油漆和炸药的主要原料。二次世界大战后，季戊四醇的产量急剧增长。我国的季戊四醇生产是从五十年代开始的，目前全国已有十几个工厂进行生产，总产量有数千吨的规模。

工业上生产季戊四醇是用甲醛和乙醛在氢氧化钠存在下进行缩合反应，经浓缩、结晶和分离等工序得到产品，同时排放出大量含有甲酸钠、季戊四醇及其缩合物的分离废液。由于国内还没有处理这种废液的技术，因而生产厂把废液直接排入地沟，既污染水源又浪费化工原料。以年产一千吨季戊四醇的装置计算，每年排出的废液总量有三千吨左右，流失的甲酸钠在六百吨以上，季戊四醇在一百吨以上，季戊四醇缩合物约二百吨左右。

为回收季戊四醇废液中的化工原料，并解决它的污染问题，北京市化工局于1980年6月安排北京市化工研究院研究处理方案，并建立研究课题进行探索实验。翌年三月完成了主要工艺条件的实验。六月初，在化工局主持下通过了小试技术鉴定。这项科研成果在北京化工学会1980年的年会上公开宣读，得到了与会者的好评。年底，与湖南省衡阳第三化工厂签订了技术转让合同，决定在衡阳建设一套生产装置。

国外处理季戊四醇废液的方法很多，但在工业上应用的只有两