

910/
173
21484

氯化聚醚

晨光化工厂 编写

燃料化学工业出版社

氯 化 聚 醚

— 晨光化工厂 编写

燃料化学工业出版社

本书阐述了生产氯化聚醚的原料3,3-双(氯甲基)丁氧环的制备,开环聚合的机理、影响因素、氯化聚醚的工业生产,聚合物的后处理以及聚合物性能、加工及其应用,还包括3,3-双(氯甲基)丁氧环的共聚物,内容比较全面。

本书可作为从事生产氯化聚醚的工人、技术人员使用,也可供干部参考。

氯化聚醚

只限国内发行

晨光化工厂 编写

*

燃料化学工业出版社出版(北京安定门外和平北路16号)

燃料化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本: 787×1092毫米 ^{1/32}	1972年1月北京第1版
印张: 5 ^{10/16}	1972年1月北京第1版第1次印刷
字数: 128,000	印数: 1—7,800
定价: 0.45	书号: 15063·内(425)

前 言

氯化聚醚是国际上六十年代初出现的一种新型热塑性高分子材料。它是由3,3-双(氯甲基)丁氧环单体,在阳离子型催化剂的作用下开环聚合生产的高聚物。它具有较高的熔点(180°C),热稳定性好,具有良好的机械性能、介电性能和独特的耐化学腐蚀性,它能在一定的温度下耐多种酸、碱、有机溶剂的腐蚀作用。因此,在化学工业上广泛用于制造各种贮槽、容器、反应器、管道的衬里、涂层以及做成阀门、泵件、填料函、法兰等制件,还可以用它的纤维编织成耐腐蚀性的绳索及滤布。此外,由于氯化聚醚有较高的耐磨性,形状稳定性和较低的蠕变值,适于制造精密的仪器、仪表的部件和转动机件,是一种很好的有色金属和合金的代用材料。它的长期允许工作温度为 $120\sim 130^{\circ}\text{C}$,它的吸水性极小。因此,氯化聚醚是一种性能较优越的新型高分子材料。

随着我国社会主义建设事业的飞速发展,以及防备帝、修、反可能发动的侵略战争,国民经济各部门,特别是国防工业部门,越来越需要各种性能优越的具有特殊性能的高分子合成材料,氯化聚醚就是其中之一。合成这种材料,当时摆在我们面前的困难是:离子型聚合反应技术条件要求比较严格,反应不易掌握,我们又缺少这方面的经验,基础较差,资料介绍的反应条件又比较笼统。但是我国工人阶级和

工程技术人员，在战无不胜的毛泽东思想指引下，并没有被这些困难所吓倒。为了国家的需要，为了打击帝、修、反可能发动的侵略，我们“下定决心，不怕牺牲，排除万难，去争取胜利。”并以“鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义”的总路线为纲，遵循伟大领袖毛主席的“独立自主、自力更生”，“艰苦奋斗，勤俭建国”的方针以及“中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。”的伟大教导，坚持群众路线，大搞技术革新，发扬了敢想、敢干与科学分析相结合的精神，树雄心，立壮志，敢于走前人所没有走过的道路，敢于攀登前人所没有攀登过的高峰，一定要制造出中国的氯化聚醚。我国于1960年开始了氯化聚醚的研究工作，在短短的几年中，先后完成了氯化聚醚的单体合成及其聚合的实验研究和中间扩大试验工作。为氯化聚醚工业生产提供了技术上比较先进，经济上比较合理，能保证产品质量，适于工业生产的工艺条件、工艺流程、操作规程、分析规程、以及可供设计部门参考的各项经济基础数据。1967年已推广生产。其生产方法，聚合反应由间歇生产发展到连续生产，单体合成也实现了连续化，现已推广生产。

毛泽东思想是我们一切工作的指导方针。氯化聚醚探索试验初期，单体仅能得到焦油状物，聚合反应十分不稳定，时而聚合，时而不聚合，每当工作中遇到困难或曲折的时候，我们就反复学习毛主席著作以“完全”，“彻底”两把尺子对照要求自己，以老愚公的光辉形象鼓舞我们去战胜困难，经过反复地进行科学实验不断地总结经验，逐步掌握了单体合成和聚合反应的规律性，从而完成了中间扩大试

验，使之得到推广生产，所得产品达到国外同类产品的水平。

用毛主席的哲学思想指导我们的工作，毛主席的“两论”是指引我们研究工作前进的灯塔。我们为获得适于金属表面喷涂的粉状氯化聚醚树脂，选择了溶液聚合路线。初时认为此法既能克服本体聚合的爆发性聚合现象，又能得到易于处理的粉状树脂，而国外采用溶液聚合都使用数倍于单体量的溶剂。但是由于使用大量的溶剂，聚合单体浓度低，聚合速度慢，聚合时间长，收率低，分子量低，特别是溶剂杂质多时，聚合反应更难掌握，重复性差，可是减少溶剂用量又会造成散热困难而引起爆发性聚合。如何认识 and 解决这一矛盾，已成为我们在溶液聚合领域里能否前进进一步的问题。由于叛徒、内奸、工贼刘少奇的“爬行主义”、“洋奴哲学”对我们的毒害，使我们只能片面的，孤立的看问题。认为溶液聚合即在加大量溶剂下聚合，本体聚合是不加溶剂或加少量溶剂下聚合，界限分明，不能超越。尽管在实践中也见到减少溶剂用量的可能性，但由于洋框框的束缚，迟迟不敢冲破这一界限。带着这一问题，我们学习了毛主席的著作，毛主席教导我们：“人类认识的历史告诉我们，许多理论的真理是不完全的，经过实践的检验而纠正了它们的不完全性。许多理论是错误的，经过实践的检验而纠正其错误。”毛主席的思想武装了我们，要检验真理必须通过实践。在实践中我们抓住了反应速度这一主要矛盾，大胆的冲破了资料的界限，选用了溶剂比单体少的聚合条件，在较低的温度下进行聚合，反应时间大大缩短，聚合物的分子量较为稳定，重复性较好。通过实践我们初步认识了聚合的内部规律性，

掌握了聚合的条件，有效的克服了因溶剂少而引起爆发性聚合的危险，实现了氯化聚醚浓溶液聚合法。

“打破洋框框，走自己工业发展道路”。革命就是解放生产力，革命就是促进生产力的发展。在史无前例的无产阶级文化大革命运动中，特别是通过批判叛徒、内奸、工贼刘少奇的“洋奴哲学”、“爬行主义”、“专家治厂”等修正主义黑货，使广大群众提高了觉悟，解放了思想，破除了对“专家”、“技术权威”的迷信和他们的束缚，坚持群众路线，打人民战争，充分调动了群众的积极性，很快突破了氯化聚醚聚合反应实现连续化的二道难关（即管式聚合反应器的管路堵塞使过程不能连续进行和溶剂量大不能连续出条的两大难关），使氯化聚醚实现连续生产，把我国氯化聚醚工业生产提高到一个新水平。

我们遵照伟大领袖毛主席的教导，在氯化聚醚方面赶上和超过了世界先进水平。目前，我国制得的氯化聚醚高聚物的性能，已达到国外同类产品的水平，单体合成间歇法酯化、酯交换及闭环两步的总收率为80%，据美国大力神火药公司报导此两步反应总收率为68~69%，其酯化、酯交换一步连续化转化率为83~85%，我们的连续化实验结果转化率为90%。

“中国应当对于人类有较大的贡献。”我们的工作虽然取得了一定成绩。但是，由于我们在工作中学习毛主席著作还不够，工作水平也较低，使工作距离党和人民的要求还相差较远，产品产量远远不能满足国家的需要，要进一步扩大生产或在全国各地普遍开花，工艺流程及主体设备也有待于进一步改进和完善。总之，我们的工作还有这样或那样

的缺点，为了使氯化聚醚在我国各地推广生产，更好的满足国家需要，望广大读者提出宝贵意见，以便改进我们的工作。

毛主席语录

领导我们事业的核心力量是中国共产党。
指导我们思想的理论基础是马克思列宁主义。

人民，只有人民，才是创造世界历史的动力。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

马克思主义的哲学认为十分重要的问题，不在于懂得了客观世界的规律性，因而能够解释世界，而在于拿了这种对于客观规律性的认识去能动地改造世界。

团结起来，争取更大的胜利。

目 录

前 言

第一章	3,3-双(氯甲基)丁氧环的制备	1
第一节	概述	1
第二节	合成工艺条件的选择	4
第三节	生产工艺流程,主要设备与操作	14
第四节	3,3-双(氯甲基)丁氧环的连续化合成 工艺简介	25
第五节	3,3-双(氯甲基)丁氧环的精制	29
第六节	原料及产品的分析	37
	参考资料	45
第二章	3,3-双(氯甲基)丁氧环的开环聚合	47
第一节	概述	47
第二节	3,3-双(氯甲基)丁氧环的聚合反应机理	51
第三节	3,3-双(氯甲基)丁氧环开环聚合的各 影响因素	53
第四节	氯化聚醚树脂的工业生产	67
第五节	聚合物的后处理	83
第六节	原料和成品的检验项目与分析方法	90
第七节	技术安全	99
	参考资料	100

第三章	氯化聚醚的结构与性能	104
第一节	氯化聚醚在溶液中的分子量测定	104
第二节	氯化聚醚的玻璃化温度,熔点和熔融特性	107
第三节	氯化聚醚的结晶构型及其转变	112
第四节	氯化聚醚的机械性能与热性能	119
第五节	氯化聚醚的电性能	124
第六节	氯化聚醚的吸水率与透气性	126
第七节	氯化聚醚的耐化学腐蚀性	127
第八节	氯化聚醚的降解与老化	131
	参考资料	135
第四章	氯化聚醚的成型加工与应用	137
第一节	氯化聚醚的注射成型	137
第二节	氯化聚醚的挤压成型	142
第三节	氯化聚醚的压制成型	144
第四节	氯化聚醚的机械加工与粘接、焊接	146
第五节	氯化聚醚的喷涂	147
第六节	氯化聚醚的各种添加剂	153
第七节	氯化聚醚在化学工业中的应用	155
第八节	氯化聚醚在机、电等工业中的应用	157
	参考资料	158
第五章	3,3-双(氯甲基)丁氧环的共聚物	159
第一节	3,3-双(氯甲基)丁氧环与环氧化合物的共聚	159

第二节	3,3-双(氯甲基)丁氧环与烯烃的共聚	…168
第三节	3,3-双(氯甲基)丁氧环与有机硅等化 合物的共聚或改性	……………169
第四节	其它取代环氧丁烷共聚物的制备	……………170
	参考资料	……………171

第一章 3,3-双(氯甲基) 丁氧环的制备

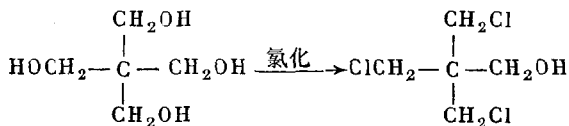
第一节 概述

3,3-双(氯甲基)丁氧环系合成氯化聚醚树脂的单体(简称“单体”)。

3,3-双(氯甲基)丁氧环可由季戊四醇经氯化、环化而制得。但季戊四醇系多元伯醇,卤化颇为困难,虽然早在1907年就已开始进行研究^[4],但直至五十年代中后期,才使它的合成具有工业生产的意义^[3,12~17]。

我国的工人阶级和工程技术人员遵循伟大领袖毛主席关于“独立自主”,“自力更生”,“奋发图强”的教导,坚决执行洋为中用、走自己工业发展道路的方针,“鼓足干劲,力争上游,多快好省地建设社会主义”。因此,从1960年开始进行研制工作,在短时期内完成了从研制到推广生产等一系列的工作,为合成氯化聚醚树脂提供了原料。

由季戊四醇合成3,3-双(氯甲基)丁氧环,可分二步进行:



二、三氯季戊醇单醋酸酯的环化

由三氯季戊醇单醋酸酯经环化制备3,3-双(氯甲基)丁氧环的主要方法有二种:

在碱的醇溶液或苯—水溶液中脱氯化氢闭环^[8,16,17];三氯季戊醇单醋酸酯悬浮于碱的水溶液中闭环^[16,20]。

前法操作繁杂,收率较低,且需解决大量溶剂的回收问题,经济上不合理;后法收率高,免除有机溶剂的回收,于工业化有利。

由以上分析比较可知,氯化亚砷法是应该摒弃的。因为它的产品质量差,成本高,操作困难,而且因其副产品多,势必遭致提纯麻烦,还将严重地损害树脂的性能。加压酯化法有一定的优越性当解决了反应器的材质问题之后,用它进行工业生产,是有其可取之处的。但是,就易于进行工业生产,生产成本低,便于生产操作等方面,常压酯化酯交换法最为合理。

我国在后法的基础上,进行了大量的研究工作,使其工艺方法进一步完善,并提高产品的收率,现产率已高达90%,质量优良,杂质少,使提纯工艺简化,从而保证了树脂的优良性能^[1,2,18,19]。

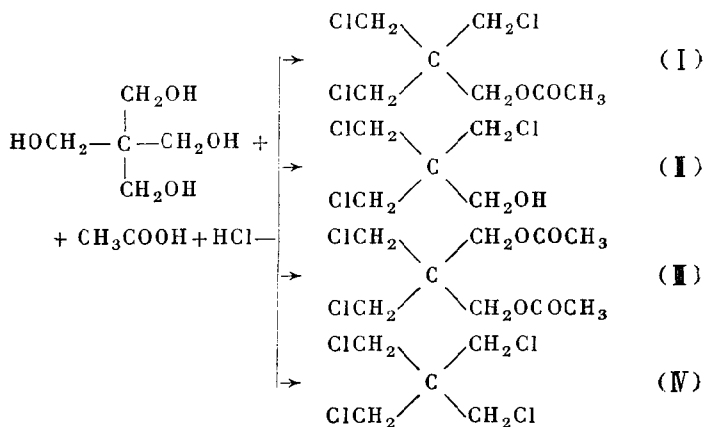
三氯季戊醇单醋酸酯的环化工艺,毫无疑问,以水悬浮法较为合理,这里无须说明了。

第二节 合成工艺条件的选择

一、合成三氯季戊醇单醋酸酯的工艺条件

毛主席教导我们说：“大家明白，不论做什么事，不懂得那件事的情形，它的性质，它和它以外的事情的关联，就不知道那件事的规律，就不知道如何去做，就不能做好那件事。”毛泽东思想指导我国的工人阶级和革命工程技术人员去进行科学实践，沿着实践——认识——再实践——再认识的途径，探索了3,3-双(氯甲基)丁氧环的生产工艺中的各种规律性，获得了认识这一自然现象的自由，从而确定了符合我国国情的工业生产的工艺条件。下面将分别叙述各种影响因素的作用。

醋酸、氯化氢与季戊四醇的化学反应，除了生成三氯季戊醇单醋酸酯之外，还将依各种不同的条件而伴随有其他副产物产生，其主要的副反应及各副产物的物理常数表示如下：



化 合 物	分子 量	熔 点 (°C)	沸 点(°C)	比 重
I	234	<20	277	1.3(25°C)
II	192	66	136/12毫米汞柱	—
III	257	—	182/25毫米汞柱	—
IV	210	97	196	—
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{HOCH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	136	260	—	1.4(25°C)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OCOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{OCOCH}_3-\text{C}-\text{CH}_2\text{OCOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{OCOCH}_3 \end{array}$	304	85	176/3毫米汞柱	1.1(100°C)

这一主反应和副反应的存在是事物内部的矛盾性，“任何事物内部都有这种矛盾性，因此引起了事物的运动和发展。”毫无疑问，只有很好地认识和抓住了这一内部的矛盾性，才能从根本上抓住了解决三氯季戊醇单醋酸酯的生产工艺问题。

毛主席教导我们说：“每一事物的运动都和它的周围其他事物互相联系着和互相影响着。”无疑，三氯季戊醇单醋酸酯的合成反应也必与它周围的各种因素互相联系着。

下面叙述的各种影响因素的效应是由以下方法求得的：将季戊四醇、冰醋酸及催化剂氯化锌加入反应器中，升温至120°C，开始通入干燥的氯化氢气，继续升温至预定的反应温度，调节氯化氢气通入量，反应过程有水—酸混合物（简称“混酸”）排出，直至反应结束，停止通入氯化氢气，用压缩空气赶出物料中的氯化氢，然后于减压下蒸馏，即得三氯季戊醇单醋酸酯（简称“单酯”）。