

日本高分子代表团在北京期間 的学术交流报告 及座談記錄

(內部資料・注意保存)

中国科学技术情报研究所

一九六五年三月

日本高分子代表团在北京 期間的学术交流报 告及座談記錄

前 言

1963年10月日本高分子代表团应中国科学院郭沫若院长的邀请前来我国进行访问，他们在北京停留期间作了学术报告，进行了座谈，参观了我国的一些科学研究机构与工厂企业部门，与我国有关科学技术人员进行了广泛的接触及交谈，现将日本高分子代表团在北京期间所作的学术报告及座谈会记录整理出版，供国内有关部门参考。其中櫻田一郎的合成纤维学术报告与有关尼龙问题座谈记录（均已刊载于1964年高分子通讯上），结晶高分子弹性弹量，荒井溪吉的日本高分子工业现状及纺织机械的应用，渡边茂的高分子材料的特性与试验方法与表示粘弹性的一种方法，井本立也的高压下的聚合反应等由于内容一般，不予一併刊印。

上述资料由中国科学院化学研究所、应用化学研究所，化工部北京化工研究院和纺织部纺织科学研究院等单位有关人员根据记录稿整理而成，未经报告人审查，缺点错误在所难免。又因故拖延交付出版，祈请读者鉴谅。

中国科学院化学所

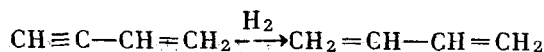
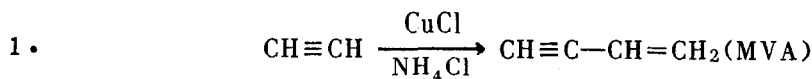
1965年2月

說 明

日本高分子代表团曾于1963年10月来我国訪問，我們把訪問期間所作的学术报告和座談記錄汇集出版，供有关部門参考。

目 录

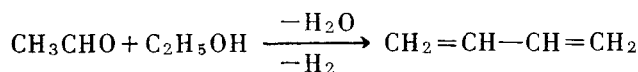
前言	(I)
日本橡膠工业現狀和发展	神原 周 (1)
日本的石油化学与石油化学工业	神原 周 (9)
无机高分子化合物的研究趋势	大河原六郎 (15)
有机金屬化合物的現狀	熊田 誠 (28)
粘合問題	井本立也 (41)
与櫻田一郎教授座談有关高分子輻射化学的記錄	(50)
与神原周教授座談的記錄 (一)	(54)
与神原周教授座談的記錄 (二)	(58)
与大河原六郎及熊田誠兩教授座談記錄	(65)
与井本立也教授座談的記錄 (一)	(68)
与井本立也教授座談的記錄 (二)	(73)



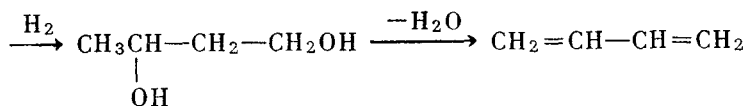
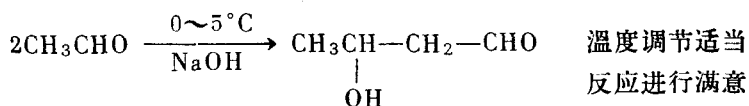
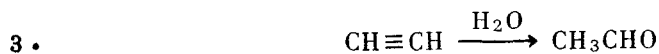
过去大量使用的是此法, MVA经还原后得到丁二烯。第一步用CuCl, NH₄Cl 催化剂, 是采用湿式法进行的, 而第二步则用过很多方法, 工业化的方法是使用ZnO-NaOH作催化剂, 在高压下并加入少量的[Hg]离子以提高活性。作为小规模生产丁二烯, 这个方法很好。为了扩大生产, 对催化剂进行了深入研究, 用醋酸铅毒化Pd后的Pd-Pb催化剂再来进行加氢, 对还原三键成双键有很好的选择性。这种催化剂可溶在CH₃OH中, CH₃OH可溶解少量含[N]的化合物, 如喹啉、三烷基胺化合物, 如所用条件适当, 反应能100%进行, 且反应时间很短, 如能工业化则非常方便。

在此反应中, 与MVA同时生成了DVA, 而使主反应收率下降, 现在实验室中, 正在改进催化剂系统, 以减少副产物DVA的生成。

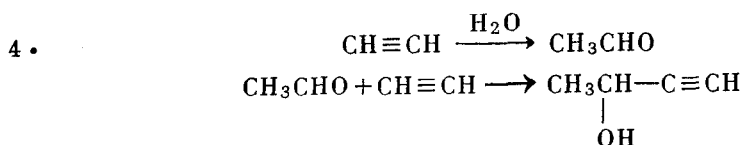
目前虽未能完全抑制DVA的生成, 但已能大大降低DVA生成的量。制备氯丁二烯, 在工业上已经成功, 规模达到月产400吨(这种催化剂的改进工作是在神原先生的研究室中进行的)。

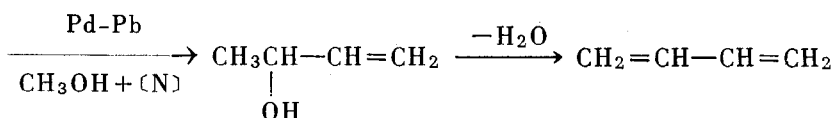


在高温下脱水脱氢得到丁二烯, 20年前我作为合成橡胶调查团去美国, 曾见到有此法生产, 在美国Keutury Lowile生产, 生产量9万吨/年, 回国不久, 此厂就倒闭了, 可能这种方法不好。

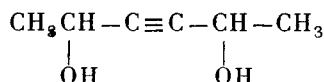


表面看来过程多, 且复杂, 实际上每一过程收率都很高, 1,3-丁二醇在其它工业上用途也很多, 可与二元酸合成聚酯。上述三阶段中, 以第三步收率差, 因为反应纯为脱水阶段, 所以催化剂大有研究的余地, 如CH≡CH在中国很便宜, 用此法是有希望的。目前, 日本正在研究这方面的改良方法。



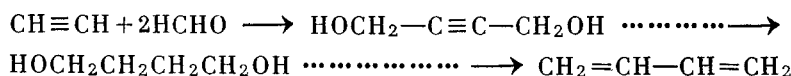


乙炔与乙醛作用，要选用适当的碱性触媒。在这方面，苏联进行过详细研究。在整个反应系统中，对收率影响最大的是第二步，在此反应中发生副反应，生成

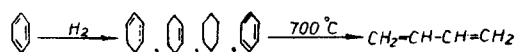


为使副产物减少，日本、苏联对催化剂进行了不少研究，如果能达到较好的收率，倒是个很好的方法。

5. Dr. W. Reppe的方法：这是德国早已工业化的方法，曾发表了不少报告，即：



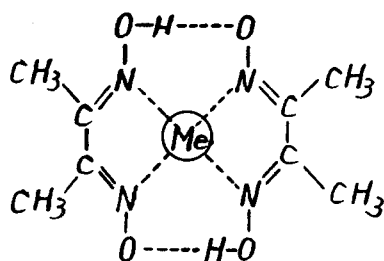
关于此法，我们也进行过大规模的研究。在第一阶段，此法进行连续生产有很多困难，只能间歇生产，三键化合物还原加 H_2 时由于反应热而生成各种副产品，故不能直接得到丁二醇，而用 $\cdots\cdots\cdots\longrightarrow$ 表示，由丁二醇进行脱水也是有困难的，有时脱水情况不同，而副产物多，给产品提纯造成困难，经我们研究认为此法不很经济，此外，制备丁二烯还有许多研究，其中举一个例子说明：



6. 从煤中得到大量的苯，纯制成不含S的化合物。在苯的精制研究中，发现使用 $[\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}_2]$ （其中 H_2O_2 35%）洗涤苯时，效果最好，形成过氧化醋酸，使苯中S化物，杂质，成为可溶性的。洗涤后，经水蒸汽蒸馏，得到纯净苯，然后在高压下加氢，由于采用条件不同而得到加 H_2 程度不同的混合物，将此种混合物在 700°C 用 Al_2O_3 作催化剂，可得高收率的丁二烯，如中国苯多，采用此法也是有趣的，但是此法所得的 C_4H_6 异构物多，产物提纯需经很大努力。

以上各种方法希结合中国具体情况研究采用。如不久中国石油工业发展达到一定水平，利用石油制备丁二烯是有利的，得到了大量丁二烯，则聚丁二烯问题就提到日程上来了。下面介绍一下日本在聚丁二烯方面的制法：

- (1) $\text{AlEt}_3-\text{TiI}_4$
- (2) $\text{AlEt}_2\text{Cl}-\text{CoCl}_2 + \text{Py}$
- (3) $[\text{AlCl}_3 + \text{AlEt}_3] + \text{VOCl}_3, \text{VCl}_4$



(4) $\text{AlEt}_3 + \text{Ni}$ 或 Co , 环烷酸盐 + BF_3

(5) $\text{AlEt}_2\text{Cl} + \text{Co}$ 或 Mo 或 Fe 、 Ni 螯合物 (见上页图)。

1. $\text{AlEt}_3 - \text{TiI}_4$ 催化剂是美国 Phillips 公司所采用, 我认为这种催化剂不是很好的。

2. $\text{AlEt}_2\text{Cl} - \text{CoCl}_2 + \text{Py}$: 此催化系统, 是含 N 化合物, 除 Py 外, 其它含 N 化合物也可使用, 是比较好的一种催化剂。此系统中如用烷氧基取代生成的

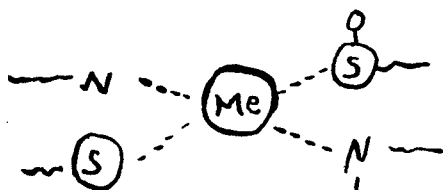
$\text{Al} \begin{matrix} \nearrow \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{---} \text{OR} \\ \searrow \text{Cl} \end{matrix}$, 进行研究是很有趣的。R 基有甲基、乙基、环己烷基等不同, 可使催化系统起调节作用。这种催化系统聚合丁二烯, 已从美国 Goodrich-Gulf 公司买到专利, 建设工厂。

3. 第三种催化剂是一种有趣的催化剂, 为美国橡胶公司所采用, 是可溶性催化剂。虽然它是可溶性的, 但制得的橡胶仍有 VOCl_3 , VCl_4 残渣存在。制备丁二烯橡胶最重要的因素: (1) 高活性催化剂; (2) 可溶性催化剂; (3) 所制得橡胶不掺杂催化剂。此三点非常重要, 如要通过洗涤去掉催化剂, 在工业上是不经济的。要求催化剂用量最少, 制备时形成均一的系统。橡胶中催化剂杂质不应超过 0.01%。如残存催化剂杂质 > 0.5%, 则对橡胶性能影响很大, 因此为寻求使用微量活性高的催化剂进行了许多试探工作。

4. 第四种催化系统, 除 Ni , Co 外, 属第八族金属均能使用。为得可溶性的 Ni , 不是非采用环烷酸盐不可。对其它酸类也研究过, 但以环烷酸较好。

5. AlEt_2Cl 与 Co , Mo , Fe , Ni 等的螯合物。 Fe 螯合物不稳定。现在, 我正在研究世界上尚未发表的这种含 Fe 的不稳定的螯合物。

以上螯合物式中 4 个 N 也可以是 4 个 O, 或 4 个 NO, 可得各种不同的螯合物, 如图:



现在研究如何用 S 代进去, 这种复杂的化合物对合成聚丁二烯的效果尚不清楚。

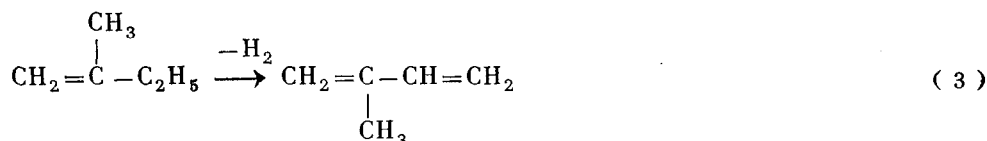
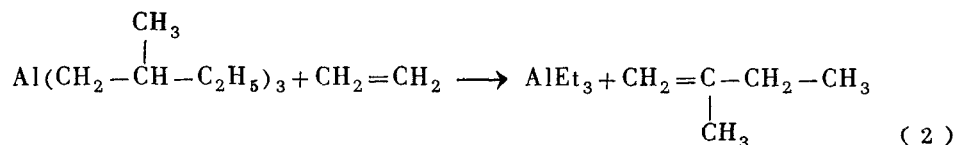
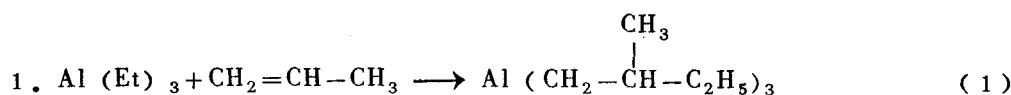
进一步连结其它基团, 在合成酵素中进行了研究。由于人体酵素的作用在常温常压下可合成许多物质而想到是否在化学工业中使用这酵素, 如血色素的合成。这方面的工作在我的研究室中正在进行。

另一种是 R-Li 催化系统, 所得丁二烯 Trans 40%, Cis 60%, 所以得到的橡胶有很好的弹性。美国 Firestone 橡胶公司进行了生产, 日本现在正建年产 2 万吨的工厂。这种橡胶与其说是纯橡胶, 还不如说是橡胶与塑料的混合物。它与顺式聚丁二烯不同, 用于其它方面用途, 例如可涂于织物表面, 得到性能良好的胶布, 可以在很短时间压铸成型。但困难的问题是冷流, 所以这种胶不能在库内堆积起来, 如改变端基结构, 可防止冷流现象。

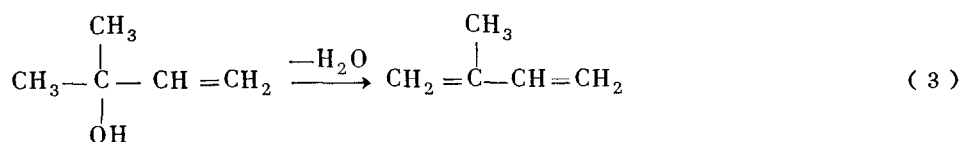
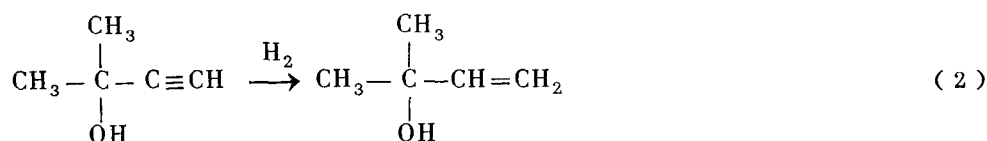
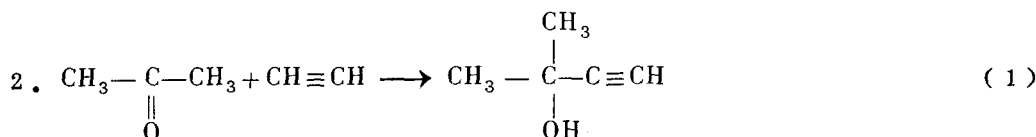
聚异戊二烯橡胶

由异戊二烯制得的 Cis 1, 4 聚异戊二烯和天然胶性能相同。首先的问题, 是如何制备便宜的异戊二烯。

异戊二烯的合成:



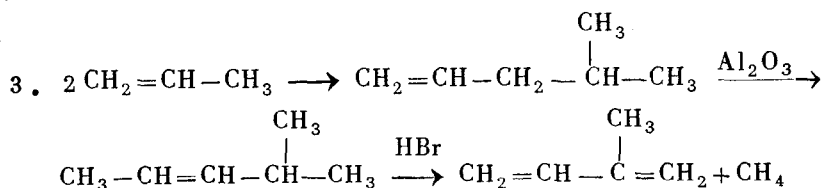
丙烯在高压下打入，除压后，再打入乙烯， AlEt_3 还原出来，然后在高压下脱氢。现在，已有小规模中间工厂利用此法进行生产。由于 AlEt_3 易燃，故在防止燃烧方面，花费了很多精力。脱 H_2 在高温下进行，除生成主要产物外，还有异构物产生，各种异构物沸点均在30—40℃之间，故分离是非常复杂的。这方法有前途，日本正采用此法。



(在神原先生的研究室中进行这种合成)于丙酮中溶解 NaOH ，由于溶解不好而用正丁醇、二甲苯混合溶剂，使其加热到120℃， NaOH 能很好溶解，迅速冷却到-5℃， NaOH 形成极微

细的粉末析出，然后再通入乙炔，得收率90%的 $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{C}\equiv\text{CH}$ 。

从三键变双键仍用 Pd-Pb 系统催化剂，加 H_2 ，反应能百分之百完成。第三步脱水，产物较纯。此法制得的产品比第一法容易精制。如原料易得，此法也很有前途。由于第一步 NaOH 从120℃冷至-5℃不易，连续生产就比较麻烦，从而需寻求更好的催化剂。在日本，此法正处于中间试验研究阶段。

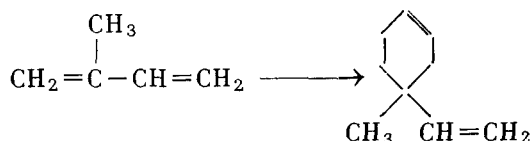


若采用此法，首先制备丙烯二聚体，用 Al_2O_3 使双键转位，两种双键位置不同的化 合

物分离困难，但在不断反应后最终得到后一种，然后用HBr做催化剂，使H转移脱去CH₄。美国利用此法以数万吨规模进行生产。

至于用哪种方法制得异戊二烯最好，要根据各国的具体情况。最近在德国*召开的石油化学会议上，有人提出：用异戊烷制异戊二烯是较好的。德国*Frankfurt就是用此法制备异戊二烯。这种方法要求石油工业提供大量轻油。日本也想用此法，但轻油少，不合算，只以500吨/年中间规模进行试验。异戊二烯亦用作合成香料的原料。

用AlEt₂Cl + Ti(O-n-C₄H₉)₄。作催化剂，经异戊二烯的二聚化反应得到下列物质：



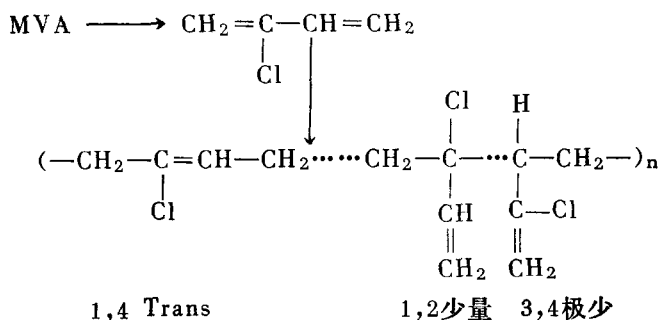
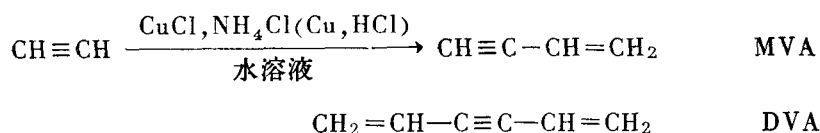
可以作为乙丙橡胶中的第三组份，也可从这种化合物出发，制备萜类化合物作为合成香料。

用异戊二烯制得的聚异戊二烯和天然橡胶性能一样。我们在这方面进行了许多工作，因异戊二烯较贵，故采用异戊二烯、乙烯、丙烯共聚，但得到这种共聚体是困难的，主要原因是具有共轭双键的异戊二烯和双键的乙烯、丙烯聚合速度不同。我本人进行这种共聚机构的研究，得到了有趣的结果，例如异戊二烯与丙烯共聚，开始异戊二烯先发生聚合，丙烯很难参与聚合。如果改用在丙烯中制备催化剂，再进行共聚，就能得到很好的共聚体。这种说法可能过于粗暴，可说成是在丙烯中制备的催化剂由于有丙烯孔隙，致使共聚易于进行。这些是非均相催化剂，不能很好用来工业化。目前对异戊二烯与单烯类进行共聚还未得到可溶性催化剂。经许多研究，发现了异戊二烯与丁二烯共聚的催化剂。如此得到的共聚体产物是有价值的工业材料，对其特殊的性能正在研究，看来比聚异戊二烯橡胶的耐寒性能要好些。纯异戊二烯聚合体在空气中易老化。天然橡胶中含异戊二烯90%，其余10%是蛋白质和酯等杂质，均匀地分布在天然橡胶中而防止了老化。我们目前正在研究聚异戊二烯橡胶的防老剂，如果其溶解度不好就很难均匀分布在胶中，如果橡胶一处破裂，就很容易撕裂，同时其它的物理性能也不好。所以，防老剂的研究对合成聚异戊二烯是很重要的。这种困难对聚丁二烯橡胶是不大的，这可以从它的立体结构研究中解决。对老化比较稳定的是乙丙橡胶。这是由于它全部是饱和的缘故。因此，这种橡胶可使用于室外，如用在电线包皮上。同时，乙烯、丙烯来源方便，正如大家对乙丙橡胶发生兴趣一样，它是很有前途的。乙丙胶不能用硫磺硫化，不能和其它胶混炼，而要用过氧化物硫化。由于过氧化物价贵，成型也有困难，所以不能固定地、只把乙丙胶作橡胶的用途来考虑。如同聚氯乙烯已发展成塑料、橡胶的中间物一样，乙丙胶也同样可朝此方向发展。如果把乙丙胶仅做橡胶考虑，采用硫磺硫化，则需考虑三元组份的问题。采用何物质做第三组份，已成为世界各国研究的中心问题。在日本，对乙丙胶及三元组成的中间规模研究已经开始。

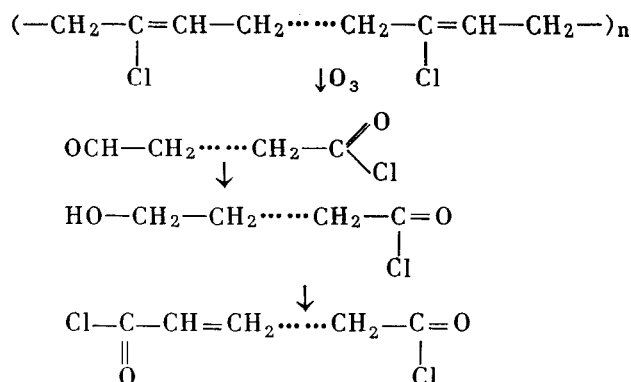
不论是聚丁二烯，聚异戊二烯，还是乙丙、三元乙丙胶，它们工业化问题都是比较困难的。困难的焦点在于解决聚合反应器。从实验室来看，用10%浓度的单体聚合，其中90%的溶剂必须回收。这样一来，溶剂回收对机械设备就要花很大力量来解决。现在，日本能顺利地采用40%浓度单体来聚合，但仍有60%的溶剂要回收。所以，目前要进一步研究降低溶剂的使用

*那个德国不詳。

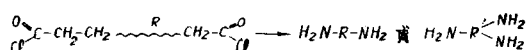
量,如可将乙烯、丙烯加压液化做溶剂,采用挤压方法连续聚合。现在日本正在自己研究反应器。此外,日本也买美国Craford Rusel和德国Höchst的技术条件来进行研究。希望大家除研究聚丁二烯、乙丙胶的催化系统外,对机械设备的问题也要特别引起重视。此外,对橡胶的加工性能的改进的研究,也是非常重要的。在日本制造汽车轮胎橡胶工厂中,采用了密闭式混合机,小厂象中国一样,采用开放式混合机。使用开放式混合机必须研究在开放式情况下易混合的橡胶,如聚丁二烯、乙丙橡胶可采取加油的方法改进加工性能,因为油的性能对橡胶的性能影响很大。石油化学中的聚合油用于加油橡胶是很好的,也是一种废物利用。如中国今后石油化学工业发展,也会得到许多聚合油。聚合油有臭味,经化学处理可得清淨的聚合油。这种油用作橡胶填充剂的研究很有价值。



从氯丁二烯出发，还可做许多东西：

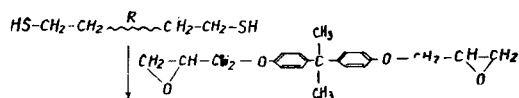


由于1,2, 3,4结构量少, 全当做1,4结构, 用O₃氧化最终可得最后的产物:



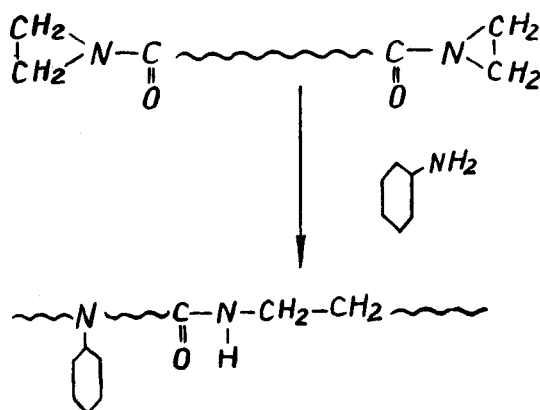
调节中间链长, 得粘接性好的聚合物, 然后加二胺或三胺基化合物进行挤压, 因有一NH₂存在与Cl作用, 形成分子量更大的化合物。

目前, 在橡胶工业上用密闭机混炼很硬的原材料还有些困难。上述化合物是液状的, 成型方便, 所需能量减少。通常, 把这类橡胶称液状橡胶, 在世界上很受重视, 日本在这方面研究很多, 一旦成功, 橡胶工业将起一个革命。此外, 关于液状橡胶再介绍两个:



末端是硫醇基, 适当调节R可得1000—2000分子量的化合物, 与上边的环氧基为末端基的化合物混合, 压铸。这时, 环氧键打开, 形成大分子, 这类物质在日本大量用于电视和无线电方面, 因其绝缘, 粘结性好。

另一种液状橡胶:



选R大小适当、粘度适宜的液体聚合物与苯胺一起搅拌, 便可制得上述化合物。这在日本已经工业化。

在生产液态橡胶过程中, 要特别注意: 在成型时产生气泡。因此, 必须研究机械设备。

日本的石油化学与石油化学工业*

神 原 周

(日本东京工业大学教授)

今天講有关石油化学方面的问题, 想就近年来发展得很快石油化学工业及其原料加以介绍。

日本在最近十年中, 对这方面的研究进展很快, 工业化的也很多。日本每年生产几百万吨石油化学工业产品。我们在这方面有成功的地方, 也有失败的地方, 遇到的困难也很多。失败的经验也想介绍一下, 給中国作参考。

石油化学的方法很多, 今天講用什么方法较合适。由原油中的石蜡油 (Naphtha) 裂解可以生成很多产品, 在日本有年产10万吨的这种工业装置, 今后还要建立比这更大的装置, 年产10万吨乙烯的计划也要实现, 苯、甲苯等芳香烃都要有。石油与氧气混合裂解的方法, 可以从石油烃制取乙炔, 中国现在是从电石制取乙炔。究竟是以石油为原料好? 还是以电石为原料好? 这是个重大的问题。

用石蜡油与氧混合裂解生成的CO和H₂的利用也是很重要的。CO与H₂要同时利用才好, 用它们制造氨、尿素、甲醇。如果不利用CO与H₂, 则是很大的损失。图1是 BASF 法 制造

的乙炔的价格与废气利用率的关系。如果废气利用率高, 则乙炔的价格可以降低得很低, 关于 CO 和 H₂ 的利用是一个非常重要的问题。中国从CO 和 NH₃ 制造尿素一定很快能实现, 如果电石的价格降低了, 则也是很有发展前途的。

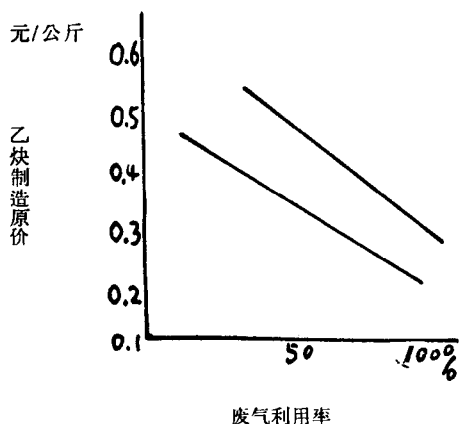


图1 废气利用率与乙炔制造价格的关系
(乙炔生产能力13,200T/年)

表 1		
— 废 气	116,000吨	
— 乙 烯	110,000吨	
— 丙 烯	90,000吨	
— C ₄ , C ₅	79,000吨	
— 分解汽油	110,000吨	
— 分解重油	21,000吨	
— 残 渣 油	11,000吨	

石蜡油 527,000吨
(750,000千升)

现在谈谈石蜡油不加氧的裂解问题, (表1)

这是日本的标准规模, 大概也是世界上的标准规模。在日本, 象这样规模的有4~5套装置。乙烯年产100,000吨, 需要527,000吨石蜡油。随着原油来源的不同, 石蜡油质量多少也有些区别。热裂解生成的废气有116,000吨。其次是乙烯和丙烯, C₄, C₅留在以后再讲, 分解汽

* 1963年10月17日在北京所作的学术报告记录稿, 未經报告人审查。

油是制取芳香烃的原料，残渣油有其特殊用途。

下面介绍一下乙烯的利用（表2）：

表 2

乙 烯 100,000吨	45,000吨	聚 乙 烯	45,000吨
	10,000吨	环 氧 乙 烷	10,000吨
	10,000吨	乙 二 醇	10,000吨
		二 乙 二 醇	27,000吨
		三 乙 二 醇	500吨
	14,000吨	乙 醇	20,000吨
	10,400吨	聚 苯 乙 烯	30,000吨
	6,100吨	苯乙烯单体 (Styrene monomer)	18,500吨
		乙醛 (Acetaldehyde)、二氯乙烷、高级醇	

聚乙烯 日本制聚乙烯有高压、中压、低压三种方法。最初用高压法，高压法聚乙烯加工容易，可制成薄膜等，用途也广。

环氧乙烷与己二胺可以制造聚氨基甲酸酯的泡沫塑料。

乙二醇为合成纤维及合成橡胶的原料，目前生产的乙二醇不大够用。

二乙二醇与三乙二醇用作溶剂。

乙醇在日本是专卖的。有十几个工厂从薯类和糖蜜中制取乙醇。以石油为原料制取乙醇肯定要比发酵法便宜得多，象这样的工厂日本也有十几个，而且这二、三年发展很快，由乙烯制造乙醇有硫酸法和直接法两个途径。

聚苯乙烯 现在的生产量还不够用，需要量比生产量多好几倍。

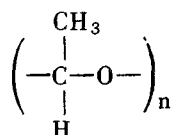
苯乙烯是由苯和乙烯制成的，它是丁苯橡胶的原料。

ABS是丙烯腈、丁二烯、苯乙烯三元共聚物，耐冲击性很强，可以单独用，也可以掺加在聚氯乙烯中，增加后者的韧性。

乙醛 最近用氯化钯为催化剂由乙烯直接合成乙醛。用此法制出的乙醛价格很便宜，这样的工厂日本有三个，也可以将乙醛还原制造乙醇。

乙醛可以制成醋酸，也可以制成辛醇，将来乙醛的价格将会很便宜的。

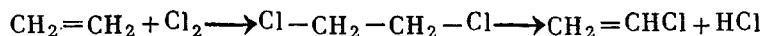
乙醛经定向聚合可以制成聚乙醛，是很好的弹性体。目前制出的聚乙醛由于端基关系，热稳定性很差，很快就分解了。现在在我的实验室已研究出热稳定性很好的聚乙醛



用同样的原料，也可以得到另一类聚合物。井本先生研究了碳链聚合物，具有聚乙烯醇

型结构 $\left(-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}- \right)_n$ 已经成功，但存在的问题是聚合度太低。

二氯乙烷 (E. D. C) 系由乙烯加氯制成，是氯乙烯的原料：



由于乙烯比乙炔便宜得多，故在日本正在大力开展由乙烯制氯乙烯的方法，但若不能充分利用副产的氯化氢，此法生产的氯乙烯价格就不会便宜。

我可以介绍一个有趣的经验，利用上述副产的氯化氢，和乙炔加成制造氯乙烯，这种联合方法制造氯乙烯是很经济的。

这种生产可以用电子计算机来控制，出来的各种气体经过色谱分析与电子计算机相联以控制生产。生产是高度自动化的，日产200吨氯乙烯只要17个工作人员，这在日本还是个试验，经济与否尚待研究。

生产是否经济要由生产规模来决定，用二氯乙烷法制氯乙烯，年产在20,000吨以上是合算的，否则还是用电石法合算。我主张并不急于采用这种方法。用电石法制得乙炔还是很重要的。

高级醇是合成洗涤剂很好的原料，由芳香烃制成的洗涤剂，放入下水道后，生化处理很难破坏，起很多泡沫，不能排出去，成为城市中的问题。为了得到脂肪族洗涤剂，可以从乙烯出发，现在日本已开始用5—6个乙烯聚合制造高级醇，但究竟这条路线是否合适还需要研究。乙烯聚合用的是 Ziegler 法，在破坏烷基铝过程中生成的氧化铝若不加利用，就会影响成本。

下面谈谈丙烯问题：

表 3

丙烯	20,600吨	液化丙烯	20,600吨
	32,600吨	聚 丙 烯	25,000吨
		无规聚丙烯	1,200吨
	18,800吨	丙 酮	25,000吨
	18,000吨	辛 醇	15,200吨
		异 丁 醇	4,800吨
90,000吨		丙烯醇、甘油、丙烯腈	

聚丙烯，在日本有四个规模相同的厂。聚丙烯制成纤维及成型是困难的问题，原来以为丙烯便宜，制出的聚丙烯也会很便宜，但实际上，由于丙烯的提纯以及催化剂等成本加起来就不便宜，估计纺成丝后也不会便宜。聚丙烯纤维的缺点为染色性及耐光性不好，为了改善染色性采用了各种方法，更增加了成本。聚丙烯主要特点为强度大，工业上使用的皮带中的纤维需要很大的强度，聚丙烯虽然强度大，但与橡皮的粘结性差，要解决这个问题也是比较困难的。为了改善染色性，现在比较现实的方法是将聚丙烯纤维与棉纱混纺。

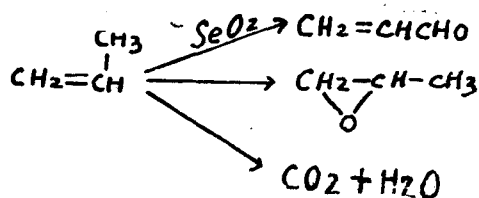
无规聚丙烯，产量虽不多，但有其特殊用途，加在橡胶里面当作塑化剂。

丙酮有很多用途，可作溶剂，由丙烯直接氧化制造丙酮，可使价格大大降低，现在日本已全部停止用发酵法制取丙酮，丙酮价格降低以后，可作为合成异戊二烯的原料。

丙烯腈为合成纤维的原料，日本有五个工厂自丙烯腈制造聚丙烯腈，每个厂的日产量为20—30吨，由丙烯制丙烯腈是通过氨氧化法。

由丙烯制成甘油，其价格在日本比从油脂制取要贵一些，因此日本不用丙烯制甘油。

丙烯醇的制造还有许多新问题有待解决。



丙烯氧化可以生成丙烯醛，但如氧化过于剧烈，则完全氧化成 CO_2 ，用适当的抑止剂 (SeO_2) 可使氧化停止在丙烯醛阶段。日本已进行了许多关于丙烯醛的研究工作，但在工业上尚无成功的例子，其中有很多细致问题，以后要详细讨论。

另外，丙烯在双键上直接氧化成环氧丙烷，工业上尚未成功。日本的大学及产业部门把它当作重要的研究课题。现在制取环氧丙烷是用氯化法（氯丙醇法），估计五年后直接氧化法可能成功，现在在研究用螯合物作催化剂，在酵素作用下进行反应也很有苗头，值得注意。不久以后，环氧丙烷在工业上将是很重要的原料，现在在研究开环聚合，将环氧氯丙烷和环氧丙烷共聚成一种新型高分子化合物。

由乙烯和丙烯共聚成乙丙橡胶，若不引入第三组份就很难硫化，引入什么双烯好，还要研究，或许可以与丁苯橡胶、天然橡胶等混用，以解决硫化问题。

表 4

C_4, C_5 79,000吨	— 丁二烯	15,800吨
	— 异丁烯	8,000吨
	— C_4, C_5	55,200吨

如何从丁二烯制顺式聚丁二烯是个大问题。制取丁二烯是用正构 C_4 ；异构 C_4 则制成异丁烯。由异丁烯制成橡胶需要很低温度，即 $-70 \sim -100^\circ\text{C}$ 的低温，制得的异丁橡胶成本较贵，如何在高温时也能得到好的

异丁橡胶，在日本是很受注意的问题。异丁烯单独在高温下聚合已经解决了，但异丁橡胶还要加少量双烯，这在高温下聚合尚未解决。

为了在高温下聚合，需要寻找一个在高温下能与异丁烯共聚的双烯单体，使用什么方法？采用什么引发剂？值得研究。但由于异丁烯产量不多，这问题也可以搁一搁。

表 5

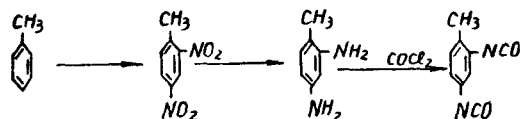
分解汽油 110,000吨	— 苯	34,000吨
	— 甲苯	30,000吨
	— 二甲苯	16,000吨
	— 残油	33,000吨

C_5 脱氢制异戊二烯在美国已研究成功。

美国Shell公司已利用它制成合成天然橡胶，在 C_5 中主要是利用异戊烷，其量也不多，可待以后考虑。

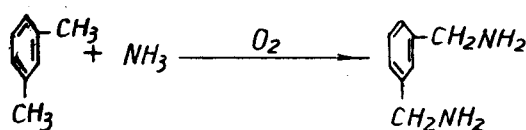
苯可与乙烯制苯乙烯及其他化合物。

甲苯可制成二异氰酸酯：



二异氰酸酯与乙二醇共聚可以制得聚氨基甲酸酯，它是一种弹性合成纤维的原料。这种纤维的强度为7克/袋，伸度为700%，可制皮带，易染色，也可以洗。

二甲苯有三种异构体，即邻位、间位和对位二甲苯。邻二甲苯可制邻苯二甲酸，对位的可以制对苯二甲酸，间二甲苯的新用途是经氨氧化法制造二胺。



有些公司已进行中间试验，正在使其工业化。这种二胺可与己二酸制成新的尼龙。这种纤维制成布很好，也可以做轮胎帘布，估计它比尼龙66还要便宜，性能也好，所以日本正在研究氨氧化法。

二甲苯中最重要的是对二甲苯。

使间位、邻位二甲苯转变为对二甲苯，在日本已研究成功，流程见图2。

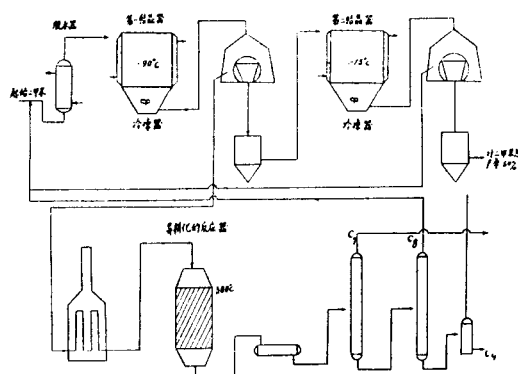


图2 制造对二甲苯的流程

以深冷盐水将粗二甲苯预冷后，进入第一结晶槽，是以经氨冷过的乙烯在夹层中直接膨胀而致冷的，待生成结晶后用离心机分离母液，母液送入异构化反应器，结晶则转入第二结晶槽，在第二次结晶后，析出的结晶是较纯的对二甲苯，母液则併入粗二甲苯循环利用。异构化反应器用 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 作催化剂。在这里一定量水份的存在很重要，如果没有水份则不能反应；水份太多则使催化剂软弱，在整个过程中结晶部份比较危险，由于结晶摩擦引起火花致易爆炸，日本曾发生过事故，所以应在氮气保护下进行操作。日本研究成功的方法，总收率达60%。对二甲苯用硝酸氧化产品颜色不好，这是因为含有微量硝酸酯，甚至用红外光谱都检查不出的量，对颜色已有影响，所以现在改用空气氧化。

用Henkel法由磷苯二甲酸酐可转化成对苯二甲酸。磷苯二甲酸酐可由上述流程分离磷二甲苯氧化得到，也可以由萘氧化得到。从数量上来说，目前还是从磷二甲苯氧化得到的多，但用萘氧化的量正在增加。

残油最值得注意的是作洗涤剂用，用分子筛除去其中芳香族化合物后，残油可作洗涤剂原料，还有许多要研究的问题。日本也有公司把残油用作聚合反应的溶剂。

石油裂化气可利用来制成很多高分子化合物，可是如何使石油化学和高分子化学结合，其中有很复杂的问题，如果我们打算利用 C_2H_4 ，其他成份的利用也不能忽视，如急于要得到聚乙烯而不利用其他成份，则制出的聚乙烯成本很高，如图3根据利用率的大小，价格相差得很多，如全部利用，则每公斤仅0.2元左右；如不利用，价格增加一倍，这是根据年产100,000吨的规模计算的；年产

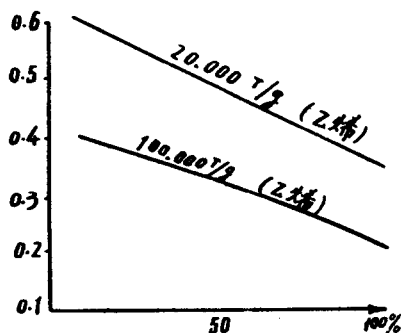


图 3

20,000吨的价格与利用率也成直线关系,如全部利用,价格为0.35元/公斤,如不利用,则为0.6元/公斤。

因此产品的价格高低涉及两个问题:

- 1) 提高 C_3-C_5 的利用率;
- 2) 增加生产规模。

中国将来考虑石油化学工业的规模时会遇到下列问题:如要年产10万吨乙烯,需要52.7万吨石蜡油,这又相应地需要300—400万吨原油(要看原油如何利用,是想要得汽油多还是石蜡油多来决定),将300—400万吨原油运到兰州,在运输上是个大问题,石蜡油裂解出来的气体利用需要复杂技术,不如在北京合适些,但把52.7万吨石蜡油运到北京、上海也是问题。

在日本,把工厂建在沿海大港用船来运输,因为船的运输量大,若使载重10万吨的油槽船靠岸,海水需很深,但在日本,这样的地方一般都有山。在山上盖工厂很困难,但无山的浅海地方船又进不来,故在日本选择建厂地址是很困难的,或者把山挖掉一部份填入海中,使工厂靠近更深的海,但其缺点是,这样的地基不坚固,石油加工设备很重,地基不固,日久有倾斜的危险,为了选择靠海又深,地基又坚固的厂址很伤脑筋。

石蜡油裂解必须全面综合利用产物,所以不能光靠石蜡油专家来解决,还需要由别的专家一起来解决:一方面需要研究裂解与研究利用的工程技术人员密切合作;另一方面,因为要制丙烯腈、苯乙烯等单体,需要化学化工各方面的工程技术人员来参加。要进行化学方面的研究,还需要研究耐酸、碱、CO等耐腐蚀的材料。不仅要研究材料,还要研究制造泵等的机械方面的问题。日本在10年前不锈钢焊接技术是从国外进口的,现在已经自己研究成功不锈钢的焊接技术,能做很多设备,当研究含氯化合物时,腐蚀问题尤为严重。最近在耐氯化氢、氯等的材料方面也有很大成就,有高分子材料,也有掺碳的塑料,尤其是含氟塑料,用于泵的隔膜和管垫圈等最为重要。这方面的研究亦需进行,由于这样的化学工业都是气体的操作,所以计量仪器也要跟上去,一般流量、温度都好测量,最困难的是流体床,气体中含催化剂粉末,计量就困难了。日本用砂子沸腾床进行石蜡油裂解,每日处理量为2万吨,砂子与金属摩擦,计量很困难。为了提高计量的精密度,是个复杂问题,用色谱来分析,入口处有时给砂子堵塞了,高分子的研究需更高度技术。所谓聚合是使低分子变成很长的高分子或粘弹性很好的东西。在实验室用玻璃仪器操作比较方便,放大到工业规模则较复杂,如很粘的流体如何测定其流量,日本向中国出口的维尼龙设备中有计量很粘的聚醋酸乙烯酯的流量计,这是经过很长时间研究才解决的。

要解决所有问题是不容易的,要各方面的专家密切结合,化工及聚合方面的研究人员密切配合,这方面我们有很多经验,如不与原料密切结合,则无法研究出很多有用的高分子来。日本因为是资本主义国家,有营利思想,挑赚钱的先去做,例如乙烯精制较容易,碳数增加精制就不容易了,结果关于 C_2H_4 的研究工作做得很多,大家都去做,而丙烯等碳数多的就研究得很少。希望中国注意这种情况,中国是社会主义计划经济,不存在这样的问题,所以希望单体及高分子的人员密切合作,研究的面也不要过份集中,此外,还需要很多其它原料如苛性钠等,也需要全盘考虑,同时可以考虑用废气发电,可以便宜的得到蒸汽和电力,这样也自己解决了需要的电力,日本也有把这些企业联成一气的发展趋势。

由此可见,要建立这样的联合企业就需要各行各业专家和技术人员来参加才行。