

中国科学院
第一次高分子化学会议刊

中国科学院編輯

(内部資料·注意保存)

科学出版社

中国科学院
第一次高分子化学会议刊

1954

科学出版社

1957年

中国科学院
第一次高分子化学会议会刊

編輯者 中 国 科 学 院

出版者 科 学 出 版 社

北京朝陽門大街117號
北京市書刊出版業營業許可證出字第061號

印刷者 北 京 东 單 印 刷 廠

發行者 科 学 出 版 社

1957年2月第 一 版 書号:0678 字數:280,000

1957年2月第一次印刷 開本:787×1092 1/16

(京)0001—1,370 印張:15 1/2 插頁:3

定價:(11) 道林本5.40元
報紙本4.20元

前 言

中國科學院和中國化學會於一九五四年十月十三日至十九日在北京召開了第一次高分子化學會議，參加會議的有科學研究機構、高等學校和產業部門共四十三單位的代表九十三人。

這次會議主要是宣讀論文，交流經驗，展開學術討論，同時根據我國化學工業建設的需要以及高分子化學發展的情況，商討了今後工作方向，並交換了今後分工合作的意見。

會上宣讀並討論了三十一篇論文，爲了更廣泛地交流經驗，將上述論文收集印成本會刊，以供有關方面參考。

目 錄

前言

由乙炔與氯化氫氣相合成氯乙烯試驗報告·····	陳建侯 王乃緒 麻懋奮 李植實等(1)
聚氯乙烯製造試驗報告:以皂片爲乳化劑乳液聚合試驗·····	陳建侯 賈翠玲 陳桂英 李春旭(9)
氯乙烯之乳液聚合: 聚氯乙烯的製備 ·····	張慶餘 孫家珍 高國經(15)
甲基丙烯酸甲酯的本體聚合·····	田遇霖 閔嗣桂 孫樹門 凌育宸等(29)
甲基丙烯酸十六酯聚合作用的研究·····	田遇霖 路之康 葛增蓓 樂嘉偉(40)
甲基丙烯酸甲酯與丁酯在共聚作用中的競聚率·····	閔嗣桂 鄭友菊(44)
滲透壓法測定高分子化合物分子量的初步報告·····	錢人元 秦 汶 莊亞輝(49)
甲基丙烯酸甲酯與一些烯酯共聚物的性能·····	凌育宸 黃壽齡 閔嗣桂(57)
有機玻璃的透光度測量·····	錢人元 吳人潔 沈壽彭(63)
苯二酸二丁酯對於聚甲基丙烯酸甲酯的軟化溫度影響·····	朱秀昌 曹家楨(67)
聚甲基丙烯酸甲酯的苯溶液粘度對切變速度的依賴性·····	錢人元 史觀一(73)
氯乙烯聚合反應的初步研究(摘要)·····	馮新德 湯心頤(92)
原料及製造條件對於酚醛層壓品性能的影響·····	徐世燾(93)
醇酸塑膠(摘要)·····	陳調甫(106)
五倍子塑料·····	徐 偉(108)
桐油與焦倍酸作用製塑膠(摘要)·····	重慶科學研究所(114)
桐油焦倍酸製烤漆試驗(摘要)·····	重慶科學研究所(117)
關於原矽酸乙酯的製備·····	王葆仁 黃志鏜 孫樹門 呂繩青(120)
八甲基圓四矽氧烷·····	黃志鏜 王葆仁 孫樹門(123)
用連續法製備正矽酸乙酯·····	江英彥(126)
矽有機醇的製造 I. ·····	江英彥(130)
聚矽酸乙酯的製造 ·····	江英彥(132)
丁二烯苯乙烯的共聚合: 丁苯橡膠的製備 ·····	高國經 任守經 陳 捷(136)
丁苯橡膠的分子量分佈測定·····	錢人元 賀智端 程鏞時(151)
天然橡膠的粘-彈性質 I. 在中溫時的本體粘性流動·····	錢保功 余賦生(159)
己內醯胺及其聚合·····	王葆仁 楊承淑 王有槐 陸仁榮等(176)
己內醯胺的聚合 I. 6-氨基己酸對於己內醯胺聚合反應的催化作用·····	王葆仁 王有槐 寶淨生(189)

粘度法測定高聚物的分子量·····	錢人元 張德懌 施良和(199)
聚己內醯胺沉澱度的測定·····	王有槐 王葆仁(219)
聚己內醯胺的分子量分佈測定·····	張德懌 陳 康 錢人元(224)
聚己內醯胺的特性粘數·····	錢人元 施良和 史觀一(230)
葛草製成人造纖維原料的利用價值初步研究報告·····	方柏容(241)

由乙炔與氯化氫氣相合成氯乙烯試驗報告*

陳建侯 王乃緒 麻懋奮 李植寰 虞紐安

(化學工業管理局化學工業綜合研究所)

一、序 言

氯乙烯(或氯代乙烯)分子式爲 CH_2CHCl , 分子量爲 62.50, 沸點爲 -13.9°C , 凝固點爲 -159.7°C , 在室溫時爲無色氣體。

氯乙烯可由二氯乙烷液相反應脫氯化氫^[1, 2]或氣相反應脫氯化氫^[3], 亦可由乙炔與鹽酸液相反應^[4-6]或與氯化氫氣相反應^[7-14], 此外尚可用三氯乙烷脫氯化氫^[15]、二氯乙炔加氫脫氯化氫^[15]、乙炔與二氯乙烷作用^[15]和乙炔或乙烯氯化^[15]等方法製造。我們根據反應控制難易、副產物多少、可否連續操作、原料供應情況、設備繁簡等原則選擇, 決定採用乙炔與氯化氫氣相反應來製造。正如蘇聯專家阿·阿·別什霍諾夫所說^[16], 此法是久經考驗的。

乙炔供應的方法, 可用電石亦可用天然氣裂解^[17], 惟後者國內條件目前尚未掌握, 以用前者較便。不過乙炔氣中一般含有 PH_3 , H_2S , NH_3 , SiH_4 等雜質^[18], 必須清淨, 清淨方法可用氯水^[19]或次氯酸鈉溶液, 也可用三氯化鐵或重鉻酸鈉等固體清淨劑^[20, 21], 本試驗因乙炔用量少, 所以採用後者, 我們所用清淨劑的成分如下:

砂藻土	60.6%(重量比)
三氯化鐵	36.3
二氯化汞	0.7
醋酸鈉	2.4

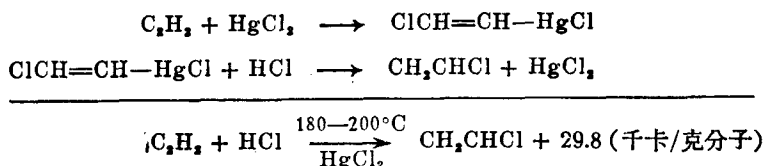
氯化氫供應方法, 可用壓縮氯化氫氣、合成氯化氫氣或由二氯乙烷氣相反應製氯乙烯時的副產、由四氯乙烷製三氯乙烯時的副產、製造氯化苯或氯化石蠟時的副產以及用食鹽加濃硫酸或濃鹽酸以濃硫酸脫水所得的氯化氫; 工業上以前數法爲宜, 在實驗室則以後法爲便^[22, 23]。

乙炔與氯化氫氣相反應所用催化劑有 HgCl_2 , BaCl_2 , ZnCl_2 , FeCl_3 , Hg_2Cl_2 , BiCl_3

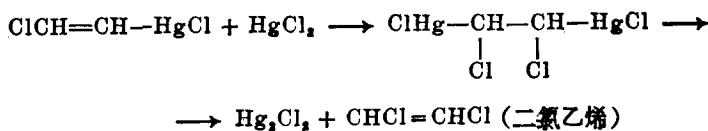
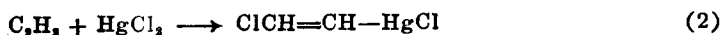
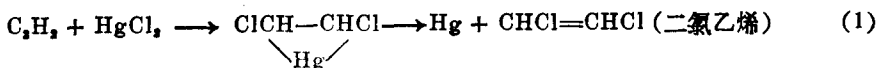
* 此報告係根據化學工業綜合研究所 1954 年 10 月 7 日提出的原報告編寫, 參加部分工作者有張樹政、陳演漢、徐澄宇、呂烈文、楊穆笙、沈禮和等。

CaCl_2 , AuCl_3 , NH_4VO_3 等, 其中已工業化的有 HgCl_2 及 BaCl_2 加少量 HgCl_2 兩種^[14,24], 前者催化作用強, 單程反應轉化率即達 95%, 後者催化力弱, 轉化率只 25%, 未反應的乙炔必須循環使用; 試驗時採用前者。其載體可用矽膠^[25], 亦可用活性炭; 為取得方便計, 試驗時使用撫順廠出品的活性炭。催化劑的製法係將稱重的活性炭洗滌, 乾燥至恆重, 浸入 4% 左右氯化汞水溶液中, 微熱至 40—50°, 攪拌 3 小時, 過濾, 乾燥至恆重即得。

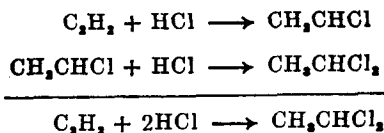
至於乙炔和氯化汞合成反應的機理, 文獻曾做一些解釋可供參考^[9], 在正常反應時乙炔與氯化汞作用得中間生成物 ($\text{ClCH}=\text{CH}-\text{HgCl}$), 此物極不穩定, 30° 時即分解, 其反應式如下:



當 $\text{C}_2\text{H}_2/\text{HCl}$ 分子比大時, 即乙炔過量, 則乙炔能將氯化汞催化劑還原為 Hg 或 Hg_2Cl_2 , 其反應式如下:

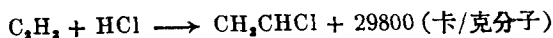


反之, 當 $\text{C}_2\text{H}_2/\text{HCl}$ 分子比小時, 即氯化氫過量, 則生成的氯乙烯再與氯化氫起添加反應而得 1,1-二氯乙烷, 其反應式如下:



由上述情況, 可以說明氣相反應必須適當控制 $\text{C}_2\text{H}_2/\text{HCl}$ 分子比。

至於氯乙烯合成反應的可能性, 可從其反應過程熱力學特性考察之。



以 ΔH 表示反應熱函數; ΔZ_{T° 表示等壓等溫位變化; S_{T° 表示標準熵; ΔS_{T° 表示標準熵變化。

已知 $S_{298}^\circ (\text{C}_2\text{H}_2 \text{ 氣}) = 47.997 \text{ 卡/毫克分子}^{[26]}$

$$S_{298}^{\circ} (\text{HCl 氣}) = 44.66 \text{ 卡/毫克分子}^{[26]}$$

$$S_{298}^{\circ} (\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl 氣}) = 61.68 \text{ 卡/毫克分子}^{[27]}$$

標準熵變化如下式：

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 61.68 - (48 + 44.66) = -30.98 \text{ 卡/度} \cdot \text{克分子}$$

代入等壓位標準方程：

$$\Delta Z_{298}^{\circ} = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298}^{\circ}$$

在 T, P 等於常數時，進行的不可逆過程中，等壓位減小，在達到平衡時減為極小。

設 $\Delta Z_{298}^{\circ} = 0$

$$T = \frac{\Delta H_{298}}{\Delta S_{298}^{\circ}} = \frac{-29800}{-30.98} = 961^{\circ}\text{A (即 } 688^{\circ}\text{)}$$

由上可知在 688° 以下任何溫度反應均能進行。

可由等壓等溫位變化計算氯乙烯合成反應的平衡常數：

$$RT \ln K_p = -\Delta Z_T^{\circ}$$

設 ΔH 為常數 ($\Delta C_p = 0$, 熱容因反應發生的變化不計)。反應溫度 25° 時其平衡常數計算如下：

$$\begin{aligned} \ln K_p &= -\frac{\Delta Z_T^{\circ}}{RT} \\ \log K_p &= -\frac{\Delta Z_T^{\circ}}{4.57T} = -\frac{\Delta H_{298} - T\Delta S_{298}^{\circ}}{4.57T} \\ &= -\frac{-29800 - 298(-30.98)}{298 \times 4.57} = 15.12 \end{aligned}$$

再由下式計算反應溫度為 200° 時的平衡常數：

$$\begin{aligned} \log K_{p_{473^{\circ}}} - \log K_{p_{298^{\circ}}} &= \frac{\Delta H}{4.57} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{473} \right) \\ \log K_{p_{473^{\circ}}} &= 7.11 \\ K_{p_{473^{\circ}}} &= 1.289 \times 10^7 \end{aligned}$$

試驗時 $\text{C}_2\text{H}_2/\text{HCl}$ 分子比為 1:1.1, 反應溫度 200° , 乙炔轉化率為 99.4%, 其平衡常數可計算如下：

$$K_p = \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}}}{p_{\text{C}_2\text{H}_2} \times p_{\text{HCl}}}$$

已反應的乙炔體積 % = 99.4

未反應的乙炔體積 % = 0.6

未反應的氯化氫氣體積 % = 10.6

$$p_{C_2H_2Cl} = \frac{99.4}{110.6} = 0.89$$

$$p_{C_2H_2} = \frac{0.6}{110.6} = 0.0054$$

$$p_{HCl} = \frac{10.6}{110.6} = 0.0958$$

$$\therefore K_p = \frac{0.98}{0.0054 \times 0.0958} = 1720 = 1.72 \times 10^3$$

上述計算證明：200° 時單程反應即使在較短的接觸時間，反應進行也很完全。

二、試驗裝置及操作手續

試驗時乙炔發生採用浮蓋式發生器，發生的乙炔經清淨後貯入氣櫃中，再經乾燥，送入混合器及合成反應器。

氯化氫氣係以鹽酸滴入濃硫酸中脫水所得，儲入另一氣櫃中，再經乾燥送入同上之混合器中。

合成反應器曾用兩種，一種為內徑 28 毫米、長 1050 毫米的瓷管，以電爐絲加熱；另一種為內徑 55 毫米、長 960 毫米的鐵管，有循環熱油外套。

反應所得之合成氣，經水洗塔除去剩餘的氯化氫氣，再經乾燥，冷至 -40° 到 -45°，收集為粗氯乙炔液。

粗氯乙炔液再經分餾，除去高沸點物及溶解之乙炔，得純氯乙炔成品。

試驗時所用玻璃分餾柱，內徑 10 毫米、高 1000 毫米，外有真空套管，以 #30 鎳鉻絲螺旋鏈為填充物，塔底有氯化瓶，塔頂有盛冷凍液（乾冰與酒精混合液）的杯形冷凝器。間歇分餾時以粗氯乙炔液置汽化瓶中先餾出乙炔，試驗至無乙炔時即收集純氯乙炔；連續分餾時由上述分餾柱兩支串連使用，第一塔底收集高沸點物，第二塔底收集純氯乙炔成品，溶解之乙炔由第二塔頂逸出，試驗必須控制各塔上下的溫度。

至於乙炔分析方法，合成氣中乙炔含量用銀鹽沉澱法^[28]，



沉澱濾出後使成為酸性，以標準硫氰化銨（ NH_4SCN ）溶液滴定剩餘的銀離子，以鐵明礬為指示劑，滴至紅棕色為止。

測量成品中的乙炔用比色法測定，加 Ilosavy 試劑（硝酸銅液與鹽酸脛胺液混合液）使生紅色，再與標準液（硝酸鉻與硝酸鈷混合液）進行比色^[29]。

三、試驗結果與結論

(一) 催化劑氯化汞含量對於乙炔轉化率的影響

試驗時用瓷管反應器，混合氣空間流速 150 升/升催化劑小時，反應溫度 175°， C_2H_2/HCl 分子比為 1:1.1。其結果如下：

試驗編號	催化劑氯化汞含量 ($HgCl_2$ 克/100 克活性炭)	乙炔轉化率 (%)
A—21	5	69.6
A—22	10	86.7
A—23	20	92.3
A—24	40	95.4
A—25	60	96.8

由上述結果得知：催化劑氯化汞含量高者乙炔轉化率亦高，但過高則易昇華，且發生局部過熱；是以為正常反應及經濟核算計，以用 10 克氯化汞/100 克活性炭為宜。

(二) 空間流速對乙炔轉化率的影響

試驗時用鐵反應管，固定原料氣流量，變更觸媒體積以變更空間流速，氯化汞含量 10 克/100 克活性炭， C_2H_2/HCl 分子比為 1:1.05，反應溫度 200°。其結果如下：

試驗編號	催化劑用量 (毫升)	乙炔氣空間流速 (升/升催化劑小時)	乙炔轉化率 (%)
44	300	125	93.66
45	375	100	94.55
46	500	75	96.06
47	750	50	97.40
48	1500	25	97.46

由上述結果得知：當乙炔氣空間流速為 125 時，乙炔轉化率為 93.66%，當其降低為 25 時，乙炔轉化率可達 97.46%；為增加乙炔轉化率計，空間流速以採用 50 左右為宜。

(三) 反應溫度對於乙炔轉化率的影響

試驗時用鐵反應管，催化劑氯化汞含量 10 克/100 克活性炭， C_2H_2/HCl 分子比為 1:1.1。其結果如下：

試驗編號	乙炔氣空間流速 (升/升催化劑小時)	反應溫度 (°C)	乙炔轉化率 (%)
22	25	130	87.20
25	25	155	92.87
26	25	180	97.60
32	50	160	85.60
33	50	180	93.68
34	50	200	98.83
35	50	205	98.90

由上述結果得知：反應溫度在 140° 以下時乙炔轉化率較低， $140-190^{\circ}$ 間增加較大， 190° 以上無顯著增加；因此，為避免催化劑昇華而得到高轉化率計，反應溫度採用 $195-205^{\circ}$ 是適當的。

(四) 乙炔對氯化氫分子比對於乙炔轉化率的影響

試驗時用鐵反應管，催化劑氯化汞含量 10 克/100 克活性炭。

試驗編號	乙炔氣空間流速 (升/升催化劑小時)	反應溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	$\text{C}_2\text{H}_2/\text{HCl}$ 分子比	乙炔轉化率 (%)
11	28	184	1:1	88.40
12	28	184	1:1.1	89.70
13	28	184	1:1.2	93.30
14	28	184	1:1.3	95.20
84	40	200	1:0.9	92.05
85	40	200	1:1.0	93.90
86	40	200	1:1.1	95.95
89	40	200	1:1.2	97.75

由上述結果得知：乙炔對氯化氫分子比較小時乙炔轉化率較高，但過小則生成副產物的可能性亦高；是以乙炔對氯化氫分子比以 1:1.1 為宜。

至於連續合成試驗、分餾試驗、反應器中反應帶測定試驗、成品冷凍溫度試驗等，均得到一定的結論，此報告中從略。

四、對於一些存在問題的意見

1. 合成反應器問題：氯乙烯合成係發熱反應，為控制反應溫度必須有效的散出反應熱。試驗中證明 $\phi 28$ 毫米瓷管較 $\phi 55$ 毫米鐵管容易散熱，在 $\phi 55$ 毫米管中加小管可減少催化劑厚度，並可預熱氣體，再於催化劑中加入 20~40% 鐵屑，可以使反應熱散佈均勻，傳出較易，且轉化率可稍提高。再通過擴大試驗取得經驗，對於大廠設計當有裨益。

加熱方法——瓷管用電熱，反應溫度可控制到 $\pm 3^{\circ}$ ，鐵管用循環油熱外套，只能控制到 $\pm 5^{\circ}$ ，油循環冷卻慢且冷時粘度大，循環不便而影響傳熱效能，必須改進。

2. 催化劑壽命及其物理性質問題：催化劑是合成中的關鍵問題，雖曾作 125.5 小時連續合成試驗，轉化率沒有顯著降低現象，但其使用壽命究竟如何，應深入研究。另外催化劑中含汞量測定尚不夠準確，催化劑中氯化汞回收、浸漬液中氯化汞回收以及乙炔炭化等問題均應加以注意。

3. 分析方法問題：關於氯乙烯合成分析方法曾作專題研究^[30]，但合成氣的全分析尚未作出最後結論，高沸點物的分析方法也未確定，這些都應進一步努力。

4. 分餾問題：試驗時所用玻璃填充式分餾塔未經化工計算設計，也沒有平衡曲線可供參考，所以(1)柱高相當於多少理論板，(2)回流比，(3)填充，(4)絕熱等問題，均需通過擴大試驗進一步研究。

5. 技術安全與勞動保護問題：乙炔、氯化氫、氯化汞、氯乙烯，有些易爆炸，有些有劇毒，設備裝置、操作手續均應特別注意，以防意外。

五、摘 要

本試驗是以乙炔、氯化氫氣為原料，經清淨後，再在盛有以活性炭為載體、以氯化汞為催化劑的反應器中，進行氯乙烯氣相合成反應。

其中進行了如下的一些條件試驗，並通過這些試驗基本上掌握了這個合成的一般規律，其中主要的如下：

1. 催化劑中的氯化汞含量，試驗證明其含量高者，乙炔轉化率亦高，但過高則易昇華且發生局部過熱；是以為正常反應及經濟核算計，以用 10 克氯化汞/100 克活性炭為宜。

2. 乙炔空間流速試驗證明當其為 125(升/升催化劑小時)時乙炔轉化率為 93.66%，當其降低到 25 時乙炔轉化率可達 97.46%；為增加乙炔轉化率計，空間流速採用 50 左右為宜。

3. 反應溫度在 140° 以下時乙炔轉化率較低，140—190° 間增加較大，190° 以上無顯著增加；因此為避免催化劑昇華而得到高轉化率計，反應溫度採用 195—205° 是適當的。

4. 乙炔對氯化氫分子比較小時乙炔轉化率較高，但過小則生成副產物的可能性亦高；是以乙炔對氯化氫分子比 1:1.1 為宜。

在試驗中得到蘇聯專家阿·阿·別什霍諾夫的一些具體指示幫助，使試驗在短期間告一段落，提供了氯乙烯擴大試驗的基本數據。

參 考 文 獻

- [1] Т. С. Петров, Б. Н. Рутковский и И. П. Лосев, Технология синтетических смол и пластических масс (1946).
- [2] Blaut, Monomers (1951).
- [3] 羽生龍郎, 合成塑料.
- [4] 阿部忍, 日本工化, 45, 106.
- [5] 中谷信吉, 日本工化, 46, 409.
- [6] F. I. A. T. Final Report, 1199.

- [7] T. P. Wibaut, *Res. Trav. Chim.*, **51**, 636 (1932). *C. A.*, **26**, 4580 (1932).
- [8] 古河電氣, 日本特許, **146**, 761, 昭和 16 年.
- [9] 櫻田一郎、祖父江寬、杉田辰男, 高分子合成論; 水谷丸一, 氯乙烯樹脂.
- [10] 山下申, 佐倉榮次郎, 東工試報 7 報(昭和 25 年).
- [11] 杉田辰男, 塑料工業通論(1950).
- [12] 大島敬治, 最新合成樹脂(1950).
- [13] 大泉正雄, 乙烯樹脂工業.
- [14] B. I. O. S., Item. No. 22, Report No. 1290.
- [15] Kainer, Polyvinylchlorid und Vinylchlorid. Mischpolymerisation.
- [16] 阿·阿·別什霍諾夫, 1954 年 1 月在化學工業綜合研究所報告.
- [17] R. E. Lynn and K. A. Kobe, Vinyl chloride from Dilute Acetylene Gases, *I. E. C.* (1954), **46**, 663.
- [18] И. И. Стрижевский и А. С. Фалькевич, Производство ацетилена из карбыда кальция.
- [19] 化學工業綜合研究所, 乙炔清淨劑試驗報告.
- [20] 冉谷清明, 山田昌, 乙炔清淨劑之研究, 日本工化, **33**, 1448, 1451.
- [21] 李斌才, 乙炔精製研究, 東北科研彙報, 1 卷 3 期(1950).
- [22] Sreenly, An Improved Hydrogen Chloride Generator, *J. A. C. S.*, **39**, 2186 (1917).
- [23] 余孟傑, 無機化學製備.
- [24] F. I. A. T. Final Report, No. 867.
- [25] J. V. Daysen and J. P. Wipant, *Rec. Trav. Chim.*, **53**, 489—496 (1934).
- [26] В. А. Киреев, Курс физической химии.
- [27] *C. A.* 3645 (1948); *Вестник МГУ*, 365—383 (1947).
- [28] М. И. Дементьева, Анализ углеводородных газов.
- [29] М. Б. Алексеева 等, Определение вредных веществ в воздухе производственных помещений. ст. 170.
- [30] 化學工業綜合研究所, 氯乙烯單體合成有關分析方法的研究.

聚 氯 乙 烯 製 造 試 驗 報 告*

以皂片爲乳化劑乳液聚合試驗

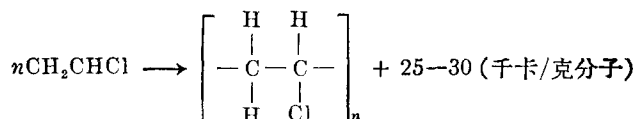
陳建侯 賈翠玲 陳桂英 李春旭

(化學工業管理局化學工業綜合研究所)

一、序 言

聚氯乙烯爲白色或淡黃色的粉末，無臭無味無毒，是熱熔性樹脂的一種。其塑料製品能耐酸、鹼以及氯、臭氧、鉻酸等氧化劑的浸蝕，能耐氣候變化特別是能耐寒，吸水率低，並有相當的機械強度及電氣絕緣性能。所以在工業上及國防上供爲結構材料、設備襯裏、電工絕緣器材或防潮外套，應用極爲廣泛，已成爲塑料工業上生產量最大的一種。

氯乙烯聚合爲一種發熱反應，其反應式如下：



其聚合方法^[2, 3]有光聚合、無溶劑聚合、溶液聚合^[4]、乳液聚合^[5-11]及懸浮聚合等，其中乳液聚合的聚合速度較快，聚合溫度易於調節，出料方便，以水爲介質，成本低廉，易得高聚合物，其聚合容易，所得成品爲粉狀，精製、加工、溶解都方便，是以採用此法。

聚合用乳化劑^[12-19]的性質及用量對聚合速度有極大影響。Лосев^[3]及 Юрженко^[5]曾作若干說明，具有指導意義。一般應用的乳化劑有皂片、白明膠、拉開粉(2-丁基萘磺酸鈉)、十二烷基或十六烷基硫酸鈉、C₁₂-C₁₈ 烷烴硫酸鈉等，本報告係以皂片爲乳化劑。

聚合用激發劑一般應用過氧化氫、過硫酸鉀、過氧化二苯甲醯等，本試驗係以過硫酸鉀爲激發劑。

氯乙烯聚合反應的機構^[20, 21]爲一種基式聚合反應，詳細說明從略。

* 此報告係根據化學工業綜合研究所 1954 年 10 月 7 日提出的原報告編寫。參加部分工作的有徐澄宇、沈禮和等。

二、試驗裝置及操作手續

玻璃封管試驗所用聚合管用硬製玻璃管製造，容量約 50 毫升，洗淨後先裝入一定量一定濃度的皂片溶液，再加入一定量一定濃度的緩衝鹽溶液及過硫酸鉀溶液，稱量後浸入 -30° 至 -40° 冷凍液中，加入氯乙烯液體，稱量後即以煤氣噴燈熔封管口。

繼置於聚合槽中搖動架上，搖動偏心輪，每分鐘 40—60 轉，槽內盛水，用電熱保持一定溫度聚合，每次可放置 20—30 支聚合管。聚合時間到達時，取出聚合管稱量，冷凍開管傾出聚合液，加 10% 硫酸鋁溶液攪拌，使乳液膠態破壞，聚氯乙烯沉下，繼過濾用熱水洗滌，洗至無硫酸根為止。

再置烘箱中 ($40-50^{\circ}$) 烘乾後，移入真空烘箱中 ($40-50^{\circ}$) 乾燥至恆量。

高壓釜聚合試驗：高壓釜材料為不銹鋼，內有鎳襯套，容積為 6.2 升，立式，攪拌器 60 轉/每分鐘，工作壓力 100 大氣壓，有夾套，內盛水用電加熱。

試驗時進料順序與封管試驗相同，聚合過程中溫度壓力變化可由溫度計壓力計讀出，聚合後凝聚、過濾、洗滌、乾燥等手續同前。

原料氯乙烯單體我們用乙炔氯化氫氣相合成再經分餾供應，其規格為分餾塔頂溫度不高於 -10° ，乙炔含量用比色法測定在 0.001% 以下。

皂片係上海裕華化學工業公司出品，其成分曾加以分析。

過硫酸鉀係北京昶明化學工廠出品。

成品性能檢驗國定全蘇標準 ГОСТ 3119—46 規定指標如下：

	ПБ-1	ПБ-2	ПБ-3	ПБ-4
(1) 1% 二氯乙烯溶液的絕對粘度(厘泊)不小於	2	1.8	1.28—1.35	1.6—1.8
(2) 灰分 % 不大於	0.2	0.3	0.4	0.3
(3) 含鐵量 % 不大於	0.02	0.03	0.03	0.03
(4) 水分及揮發物 % 不大於	0.3	0.5	0.6	0.5
(5) 篩子 0.300 毫米上殘留量不大於 %	1.0	1.0	1.0	1.0

雖然這個標準是以過氧化二苯甲醯為激發劑製造的聚氯乙烯粉製訂的，但皂片配方成品仍可用作主要參考。

三、實驗結果與結論

(一) 乳液 pH 值對於聚合作用的影響：試驗時皂片 2% (對單體重量)、過硫酸鉀 1.5%，用水量 1.5 倍，聚合溫度 45° ，聚合時間 24 小時。

以緩衝鹽磷酸及氫氧化鈉調節乳液 pH 值，其結果如下：

乳液 pH 值	聚合率(%)
5	8.99
6	25.57
7	32.75
8	83.76
9	92.55
10	98.22
12.2	99.10

由上述結果可知：pH 值低時聚合率低，pH 值在 10—12 時聚合率可達 98 % 以上，但 pH 值超過 12 時氯乙 烯 可與鹼作用而放出氯化氫，所以 pH 值以 10—12 之間較佳。

在聚合過程中 pH 值有逐漸降低的現象，可能因過硫酸鉀分解，生成硫酸所致。

同時 pH 值升高，則激發劑分解速度大，因而活動中心多，聚合速度也較快，並且 pH 值高則乳液亦較穩定。

(二) 乳化劑用量對於聚合的影響：試驗時過硫酸鉀用量 1.5%，以碳酸鈉做緩衝鹽，用量 2.0% (pH 值為 10.7)，用水量 2 倍，聚合溫度 45°。其結果如下：

皂片用量(%)	聚合時間 8 小時		聚合時間 12 小時	
	聚合率(%)	絕對粘度(厘泊)	聚合率(%)	絕對粘度(厘泊)
0.1	94.9	1.816	94.7	1.664
0.2	96.4	1.885	96.4	1.771
1.0	95.2	1.843	97.6	1.799
2.0	94.9	1.934	97.3	1.936
3.0	96.8	1.706	88.4	1.742
4.0	96.2	1.644	99.0	1.858

由上述結果能看出：皂片用量增加時聚合率能隨之增加，同時也可看出皂片用量 2.0% 時成品絕對粘度較高(1.936)，是以皂片用量 2.0% 較適當。

至於乳化劑在聚合中的作用，過去只謂在於保持乳液中單體乳膠粒，聚合體乳膠粒的穩定，現在已為尤仁科^[21]的新理論所代替了。乳化劑用量高時單體在乳液中溶解度大，單體滲入乳化劑膠束中，並在其中聚合，排出肥皂分子，它再溶解並為單體充實，促使單體轉入水相，導致聚合物膠粒進一步增長。

除此之外，乳化劑水溶液還可引致激發劑的加速分解。

(三) 激發劑用量對於聚合作用的影響：試驗時皂片 2.0%，碳酸鈉 2.0%，用水量 2 倍，聚合溫度 45°。