

科学技术成果选编

1982年



北京市化学工业局

科学技术成果选编

1982年

前 言

一九八二年我局继续贯彻中央关于国民经济调整、改革、整顿、提高的方针，按照振兴经济要靠科学技术的精神，进一步加强了科技工作，广大工程技术人员和工人共同努力并与国内有关单位密切协作，在新产品开发和老产品工艺改进，技术革新等方面都做出了新的成绩。

为了总结交流经验，互通情报，促进化工科技工作更好地开展，我们选择了一部分已通过小试，中间试验或生产试验取得显著效果的科技成果 27 项汇编成册。本选编中还收集了我局近二、三年来经化工部科技情报所和本局评选获奖的情报成果 16 项，供有关方面参考。

由于我们资料搜集不够全，并限于水平，选编中会有遗漏和错误之处，请予批评指正。

一九八三年八月

目 录

一、合成树脂

1. 新型避孕药膜用树脂—药膜树脂-04..... (1)

二、精细化工产品

2. 有机硅 28^{*} 消泡剂的研制..... (3)
3. 锦纶-6 透明综丝用添加剂..... (6)
4. 锦纶-6 透明综丝用透明剂 TM-1..... (9)
5. 乙炔、醋酸气相合成醋酸乙烯用新型催化剂
—1 号触媒..... (11)
6. 加连二亚硫酸钠改进 PAM 上浆剂 (12)
7. 聚氯乙烯加工助剂京-4432..... (13)
8. 聚酯稳定剂 DW-2 的研制及中间试验 (16)

三、染料

9. 提高靛兰总收率..... (21)
10. 中温型分散染料—分散兰 KR-FS, 分散兰 SE-2R,
分散紫 SE-R, 分散大红 SE-BR..... (22)

四、塗料

11. ABS 塑料表面用塗料..... (25)

五、橡胶制品

- 12. 超级防缩整理机橡胶毯..... (27)
- 13. 硅橡胶优生型节育器..... (29)
- 14. 胶套硫化工艺及设备研制..... (31)

六、分析方法

- 15. 除草醚色谱分析方法..... (35)

七、新工艺、新技术、新设备、新材料

- 16. 重度调节系统改革..... (37)
- 17. 回收工序 DT-608 塔气相采出甲醇..... (39)
- 18. 成色剂 5383 黄二当量工艺改进 (40)
- 19. 干燥机喷水工艺革新..... (42)
- 20. 季戊四醇低温缩合新工艺..... (43)
- 21. 粗甲醇回收..... (47)
- 22. ZDK-3 型交流电焊机自动开关 (48)
- 23. 大气中氟化氢 (HF) 自动测定装置 (51)
- 24. 低压聚乙烯生产装置沸腾床改造..... (54)
- 25. 加压碳化塔改用铝水箱..... (56)
- 26. 光电液位计..... (57)
- 27. 蛇管新材质..... (59)

八、情报调研

- 28. 国内外主要特种合成纤维的发展概况与技术动向
..... (63)

29. 国外特种纤维 (手册)	(56)
30. 仪器分析试剂国内外发展概况	(64)
31. 用于电子工业的高纯试剂调研报告	(64)
32. 《化学试剂》	(65)
33. 北京市化工局主要化工产品手册	(66)
34. 临床诊断试剂调查	(67)
35. PBT 工程塑料的技术情报和市场调查研究	(67)
36. 工程塑料改性聚苯醚 (MPPO) 的调查及可行性研究	(68)
37. 中 VAc 含量 (40~70%) EVA 树脂国外情况调查	(69)
38. 丙烯酸酯产品市场及应用开发资料	(70)
39. 关于屏蔽泵及粘度泵的调查报告	(70)
40. 关于生产氯纶的几点建议	(71)
41. 国内外力车胎及帘子布调查报告	(71)
42. 季戊四醇文献调研	(72)
43. 过氧化钠造粒技术	(72)

新型避孕药膜用树脂

—药膜树脂—04

研究单位：北京有机化工厂

药膜树脂-04，即平均聚合度400~500，醇解度86%（分子百分数）的聚乙烯醇（PVA），也可叫做聚乙烯醇0486。该树脂制成避孕药膜后药效高，使用方便，深受使用者欢迎。

此避孕药膜树脂是1975年化工部，国家医药管理局、国家计划生育委员会正式下达给北京有机化工厂的新产品研制任务。该厂在查阅了大量国外技术专利资料的基础上，研究了油相造粒技术，包括醇解反应釜的构造，分散剂的选择，带油PVA的洗涤、过滤、干燥、废液回收、分析等工艺方法。研究了用过氧化二碳酸二环己酯代替偶氮二异丁腈作引发剂，解决了含氰根的问题，使产品无毒。通过调节聚合度、醇解度而提高了膜的溶解性能，经测定在37℃温水中一般10—20秒溶解，满足了避孕药膜的要求，达到了经北京市卫生局批复的（80）京卫药检字第3号规定的药膜树脂-04的质量指标。完成小试，经中试装置并设计、设备制造、安装、试车，试产及多次改进完成了中间试验，于1982年7月通过中试技术鉴定。1982年本产品获市级优质产品称号。

参加鉴定会代表一致认为：

1. 药膜树脂-04是北京有机化工厂结合我国实际情况，研制开发的新产品。经过三年多的试生产实践和多次改进，目前的工艺流

程可行，工艺条件稳定，产品质量合格，装置达设计能力（50 吨/年），每年可得经济效益 25 万元，填补了我国的一项空白。

2. 作为避孕薄膜用的聚乙烯醇，要求无毒，溶解性能优良。该厂通过几年的研究工作使产品符合使用要求，质量稳定，用户基本满意，达到预期研究目的。

3. 药膜树脂-04 制造技术内容包括反应釜的构造、分散剂的选择、过滤、干燥、废液回收、分析等技术。该项新技术具有设备结构简单，厂内可自行制造，原料价廉易得，产品较致密，易于包装等优点，基本符合工业生产要求，为我国多品种聚乙烯醇的生产创出了一条路子。

目前，药膜树脂-04 的生产技术，已具备了投产的条件。

由于目前中间试验装置的各工序生产能力尚不平衡，原料消耗还比较高，有些设备不够合理，废气废水尚有污染，建议北京有机化工厂继续完善、改进。另外产品质量还需与使用单位配合继续提高。

有机硅 28[#] 消泡剂的研制

研究单位：北京化工二厂研究所

随着生产的不断发展，在工业部门的众多领域中，经常遇到液体产生泡沫的问题。严重时甚至使生产无法进行。因此，防止和消除产生的泡沫就成为现代化工业生产必须解决的重要问题之一。

近年来发展了有机硅型消泡剂。美国、西德和日本一些公司，已有许多不同品种的消泡剂用于食品加工和其它部门。我国主要有四川晨光化工研究院及上海助剂厂研制和生产几种有机硅消泡剂。

按物理形态来分，有机硅消泡剂有硅油、硅油溶液、硅脂和硅油水乳液四种。在用途上有水相消泡和非水相消泡之分。其中硅油水乳液是广泛用于水相的消泡剂，它是各类有机硅消泡剂中使用面最广且用量最大的一种。北京化工二厂研究所根据用户的希望和要求，选择使用量大的，以硅油、硅系低沸液为基础，配以硅脂，用非离子型乳化剂进行机械乳化，制成包油型（O/W）28号消泡剂。由于乳化剂是非离子型的，因此在应用上具有广泛的适应性。

（一）配方试验：

1. 探索试验：根据消泡机理和配制消泡剂的一般原则，硅油和硅脂是水乳液消泡剂的主要成分，因此首先需要确定它们的规格和用量。在探索实验中先将硅油的规格定为100CS，使用含 SiO_2 为8%的硅脂，对乳化剂的HLB值和化学类型进行初步筛选。通过

15 次的实验，HLB 值在 10~13 的范围内较好，化学类型以脂肪醇型和烷基酚型较适合。

为了进一步提高乳液的稳定性，可以加入添加剂和分散剂，认为聚乙烯醇效果较好。

2. 消泡剂乳液的配制方法：

实验室配制消泡剂乳液是通过机械乳化方法配制的。

把称好的硅脂在搅拌下加入到预先加有硅油、硅系低沸物和添加剂的容器中，再在搅拌下缓慢加入 PVA 水溶液和乳化剂，搅拌一定时间。将粗制水乳液用胶体磨进行研磨乳化，调节磨速为慢速，反复五遍，即制得消泡剂乳液。

（二）条件试验：

根据探索试验设计的 28 号消泡剂采用的主要原料有硅油、硅系低沸物、硅脂、添加剂 N 及乳化剂等。为了进一步探索乳液的成份、规格和用量所起的作用及对消泡剂性能的影响，对主要原料进行条件试验。

1. 硅油粘度的选择：

硅油是 28 号消泡剂的主体，选择消泡率强，粘度适合的硅油是至关重要的。通过试验，选择采用既易乳化又能保证一定消泡效果的 100~1000cs 的硅油较为适宜。

2. 硅系低沸液的用量

硅系低沸液是 28 号消泡剂的另一主要成份，硅油与硅系低沸液以适当的比例相匹配可获得乳液相对稳定性好及更佳的消泡效果。

3. 硅脂用量：

硅脂是硅油与气相法二氧化硅的混合物。加到消泡剂体系后，可改进硅油、硅系低沸液的分散性，从而提高消泡剂的消泡能力。

在消泡剂体系中，硅脂用量太少，硅油和硅系低沸液在生泡液中不能得到充分地分散，导致消泡效果不佳。用量过大，胶体磨不能将粘稠状的硅脂打散，不但消泡效果不好，而且漂浮到消泡剂表面。用量适当可得到较好的效果。

4. 乳化剂的选择及用量：

制取有机硅乳液型消泡剂，选择乳化剂类型及其用量无疑是产品性能好坏的重要环节。经验表明：在使用条件下，乳液破乳成硅油膜，才能起消泡作用。相反，乳液太稳定，不易破乳，不能形成硅油膜，也就不易起消泡作用。这样就必须在乳液活性和稳定性之间取得平衡，这种平衡主要由乳化剂和乳化工工艺来控制。选择乳化剂的 HLB 值为 10.5 时，可取得良好的效果。另外，使用两种乳化剂复合要比使用单一乳化剂效果好。

乳化剂用量在 1%~8% 的范围内，消泡效果无多大影响。用量 6% 以上时，乳液稳定性明显提高，但消泡速效性下降。

28 号消泡剂许多行业使用，普遍认为它具有用途广、消泡快速、抑泡能力强、分散性好和适应性强等优点。

锦纶-6透明综丝用添加剂

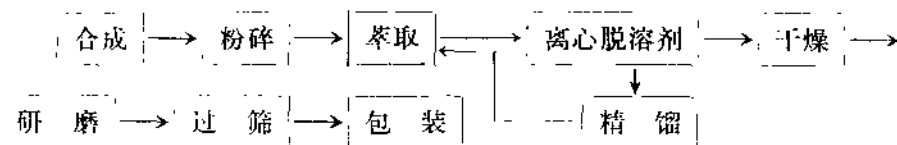
研制单位：北京合成纤维实验厂
北京化工学院

锦纶-6综丝是一种理想的渔具材料，用它编织的渔网除具有耐腐蚀、强力高、轻、不需要晒的优点外，还具有较好的耐冲击性和耐磨性等优点。根据对鱼、虾视觉的研究，用户提出生产高质量透明综丝。为此一九八一年北京合成纤维实验厂将任务下达给本厂研究所，为了加快研究速度，该所与北京化工学院二系合作完成了此项任务。

（一）主要工艺：

该添加剂（下称透明剂）是由18个C的脂肪酸和二胺合成制得，基本的结构为 $R_1CO-NH-R_2-NH-COR_1$ 。

流程示意：



锦纶-6透明综丝用透明剂的合成工艺过程包括两大部分：合成和后处理。后处理包括萃取、干燥和研磨。

（二）合成方法的条件试验

为了寻找一条质量好、工艺简单和成本低的工艺路线，通过小试加压、常压合成方法及不同碳链的原料进行比较，试制出如下不同原料组成的五种透明剂：

编 号	原 料 组 成
I	18 个 C 的脂肪酸与试剂乙二胺
II	18 个 C 的脂肪酸与工业乙二胺
III	18 个 C 的脂肪酸与试剂己二胺
IV	6 个 C 的二元酸与 12 个 C 的一元胺
V	17 个 C 的脂肪酸与二异氰酸酯

经过对油浴综练、水浴综练，西德透明切片纺制综练及 5 种透明剂纺制的透明综练从外观、手感、透明度几个方面综合评议，一致认为 I 透明剂纺制的透明综练为最佳。

采用常压，加压法均能得到合格产品，但常压法需要加冷凝和真空装置，常压反应不密闭，二胺有一些损耗，熔点和透明度较低。加压法主要要求合成釜必须承受 25 公斤/厘米² 的压力，不用冷凝等装置，操作简便，质量较好。根据质量评定的意见和扩大生产的要求，选定加压法做为中试扩大采用的合成方法。

经过两个月 40 余次中试扩大条件试验，综合考虑反应和设备使用寿命，总结出一套中试设备上比较适宜的工艺：

温度：180±5℃

压力：8±1 公斤/厘米²

时间：4.0 小时（升压至 6.0 公斤/厘米² 开始计）

搅拌速度：120 转/分

（三）后处理条件的优选：

1. 粉碎：通过采用气流粉碎和液流粉碎比较，气流粉碎效果非常好，但粉末飞扬，造成操作条件劣化。而液流粉碎方法，效果良好，避免了粉尘飞扬问题，成品颗粒适合萃取工艺的要求。最后选定液流粉碎作为粉碎工序的方法。

2. 萃取：通过多次试验，改掉了小试用苯萃取的方法，选用单一溶剂乙醇进行两次萃取，这样减少了中试生产需用的设备，也改善了操作环境。用乙醇萃取还可洗去未反应的脂肪酸，及消除产品色泽，提高产品白度和纯度。

通过对萃取时间、萃取温度等一系列试验，最后确定萃取工序的工艺参数如下：

透明剂与乙醇的浴比：1:4~5

温度： $45 \pm 5^{\circ}\text{C}$

时间：20分钟

在1982年底召开的鉴定会上，与会代表认为：

1. 用激光光散射，X-衍射，电镜等技术研究了锦纶-6 综丝透明机理，经中试实践，证明了这一理论的可靠性和科学性。

2. 透明剂合成工艺线路可行，原料易得，设备及操作简单，产品稳定，无环境污染，产品无色、无味、无毒、无腐蚀性。

3. 透明剂使用方法简单可靠，可适用于以螺杆挤压机为主的生产综丝装置。

4. 使用该透明剂生产的透明综丝织网性好，有弹性、疏水易干、透明度高达80%以上，色泽透亮，可达到西德透明树脂生产综丝及香港幸运牌透明综丝的水平。

5. 使用该透明剂生产的透明综丝可获得较好的经济效益，根据统计每公斤综丝增加生产成本费约0.07元，而捕获量（用 $\phi 0.20$ 透明丝）可增加30%以上。

锦纶-6 透明综丝透明剂 TM-1

研制单位. 北京市化工研究院

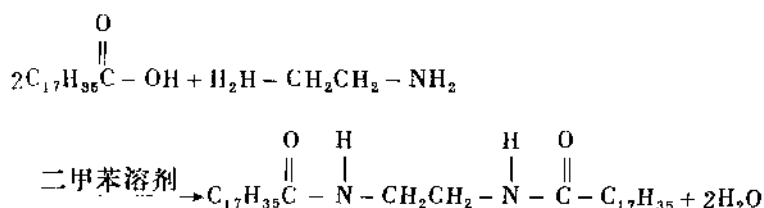
协作单位. 北京合成纤维实验厂

北京市化工研究院于 1982 年 6 月至 10 月用 50 升反应装置进行试验并生产 N, N'-乙撑双硬脂酰氨 (商品名称 TM-1) 共 210 次, 提供合格产品 1.4 吨用于纺制锦纶-6 透明综丝。证明用硬脂酸和乙二胺常压下合成 TM-1 的工艺合理, 条件稳定, 反应周期短, 设备简单, 成本低, 原料来源广泛, 三废易治理, 产率达 93% 以上, 产品质量达到国外一些公司如 Chemeton Corp. 等同类产品的指标。

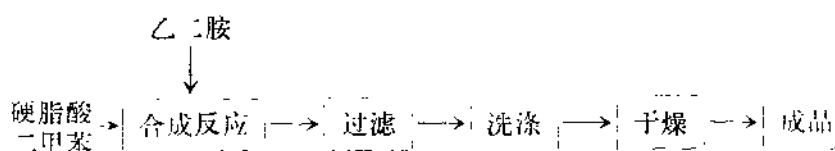
该院试制了五个不同的品种, 经筛选和通过在 100 立升聚合反应釜中试直接纺丝以及挤压纺丝表明: TM-1 能大大提高尼龙综丝的透明度, 由原来的 65.3% 提高至 81% 以上, 并使综丝表面平整、光滑、有亮光。其作用原理是此类酰胺化合物有疏水性, 能有效防止水诱导作用, 从而避免了聚合物内球晶的形成, 提高了综丝的透明度; 同时 TM-1 还有内润滑和外润滑作用, 使丝表面平整光滑。

(一) 主要反应

采用硬脂酸和乙二胺在溶剂二甲苯存在下脱水制备 TM-1。



(二) 工艺流程



TM-1 以 0.1~0.5% 的量 (尼龙-6 树脂为 100 份时) 加入, 不但可以用于综丝的挤压法纺丝, 也可以用于聚合直接法纺丝, 与现行的水浴法或油浴法纺丝相比, 具有省工、无污染等明显优点。

通过中试工作, 提出 10 吨/年的 TM-1 工业生产工艺流程和装置, 为扩大生产提供了设计依据和生产经验。

北京合成纤维实验厂以 TM-1 为透明添加剂在 100 升聚合设备及工业生产设备上连续聚合直接纺丝生产, 制得 $\phi 0.2 \sim \phi 1.5$ 十九种规格的透明综丝 200 余吨, 一等品率在 94.2% 以上, 透明度在 80% 以上, 达到香港幸运牌及西德透明切片纺丝的透明度。82 年为外贸提供透明综丝 134 吨。 $\phi 0.2$ 丝在蓬莱渔区捕虾, 虾获量提高 30%, 此外进行了制作透明切片, 并用切片进行挤压纺丝的试验及对锦纶-6 综丝透明机理作了探讨。

乙炔、醋酸气相合成醋酸乙烯用 新型催化剂—1号触媒

研究单位：北京有机化工厂

1号触媒为加有微量助催化剂次碳酸铋的醋酸锌-活性炭触媒。该触媒的研究是北京有机化工厂在查阅大量文献资料的基础上，借鉴了四川维尼纶厂固定床触媒的资料，结合本厂生产实际开展了如下工作取得的研究成果。

1. 通过小试以及生产试验取得了稳定的数据，肯定了1*触媒优于原触媒。

2. 对原触媒配制工序进行了少量改造，使之适合1*触媒的配制，经过一年多的运转考核，情况良好。

3. 利用1*触媒的特点，提高乙炔、醋酸克分子比，强化合成工艺条件，在质量合格的前提下提高了醋酸乙烯产量。

1981年5月至1982年11月配制了516批触媒，在生产装置上试验一年多，于同年11月鉴定，结论如下：

1. 该触媒活性、选择性均不低于原触媒，消耗定额不高于原触媒，在低温（175℃）反应生产中，乙炔：醋酸的克分子比由2.5~3提高到3.5，增加了空时收率7%以上，每年可增产醋酸乙烯600~1000吨，产品质量合格，能保持原来水平。

2. 1*触媒配制方法简单，原料易得且国内均有生产，原配制装置只需少量改造即可配制。配制过程中，三废污染在规定指标以