

增刊

古马隆树脂生产

李龙法 著

冶金部《炼焦化学》编辑部出版

古马隆树脂生产

李龙法 著

冶金部《炼焦化学》编辑部出版

一九七八年十二月

本书比较完整地叙述了古马隆树脂生产的工艺路线、设备结构、操作控制、安全技术及质量检验、副产品和废液的回收与处理,并附带介绍了苯渣树脂、酸焦油树脂和石油树脂的生产方法。

本书可供从事古马隆树脂生产的操作工人阅读,也可以作为技术人员和设计人员的参考。

在本书写作过程中,承蒙虞志伟、张云程、卢金寿、董忠杰、林素倩、韦裕国等同志的支持和帮助,仅在此表示谢意。

目 录

第一章 概 论	(1)
第一节 聚合反应及其分类	(2)
第二节 聚合物结构、用途和性质	(7)
第二章 古马隆及茛的聚合反应	(9)
第一节 古马隆的物理化学性质	(10)
第二节 茛的物理化学性质	(13)
第三节 古马隆及茛的共聚反应	(18)
第三章 古马隆树脂的生产	(19)
第一节 生产古马隆树脂的原料	(20)
第二节 古马隆树脂的生产操作	(21)
第三节 主要设备及其结构	(59)
第四章 生产故障的处理与成品质量控制	(65)
第一节 生产故障的处理	(65)
第二节 成品质量控制	(79)
第五章 古马隆树脂原料及成品的质量检验	(94)
第一节 原料的分析检验	(94)
第二节 成品的质量检验	(97)
第六章 古马隆树脂的应用	(103)
第一节 古马隆树脂的物理化学性质	(103)
第二节 古马隆树脂的用途	(105)
第七章 苯渣树脂、酸焦油树脂和石油树脂的生产	(107)
第一节 苯渣树脂的生产	(107)

第二节	酸焦油树脂的生产	(113)
第三节	石油树脂的生产	(117)
第八章	古马隆树脂生产中副产品回收及 三废处理	(122)
第一节	副产品回收	(122)
第二节	三废处理	(131)
第九章	劳动保护与防火防爆	(135)
第一节	劳动保护	(135)
第二节	防火防爆	(139)
第十章	古马隆树脂生产前途	(142)
第一节	古马隆树脂连续式生产	(142)
第二节	用 Co^{60} 的 γ 射线辐射引发聚合古马隆	(148)

第一章 概 论

在日常生活中，人们吃的米、鱼、肉，穿的毛、皮、绸，还有森林中的木材，山上的毛竹，橡胶园内的橡胶等等，都是天然的高分子聚合物。随着科学技术的发展，人们已能按照某些天然高分子聚合物的结构，来合成这些高分子聚合物，以取代和补充产量和质量有限的天然产物。譬如橡胶，过去仅仅出产于橡胶园，现在已能用人工合成大量的和它有共同物理特性的甚至超越它的人造橡胶。象丁二烯与苯乙烯合成的丁苯橡胶，丁二烯与丙烯腈合成的丁腈橡胶等等，都是品质优良的人造橡胶。

合成人造橡胶的原料丁二烯、苯乙烯或丙烯腈都能通过化学方法变成高分子材料。我国在高分子材料生产方面，从本世纪七十年代开始飞跃发展，各种合成高分子材料如塑料、合成纤维、粘合剂等，不但品种繁多，而且产量巨大，已成为人民生活所必需，并在尖端科学、国防军工以及国民经济各部门中成为必不可少的原材料。

古马隆树脂是高分子材料的一种，近年来，随着国民经济的不断发展，应用日益广泛，在国民经济中占有一定的地位。我国古马隆树脂的生产和其它许多合成高分子材料一样，是通过聚合反应来制取的。我国是最早利用聚合反应来制取高分子材料的国家，早在公元前，我国古代劳动人民就已经通过裂解、聚合来生产象碳黑这一类产品了。因为当时

碳黑主要用来制墨，所以古人将碳黑也称为墨。汉朝《墨史·杂记》记载说：墨字从黑从土，墨者烟煤所成。三国魏曹植作诗：“墨出青松烟，笔出狡兔翰。”可见古代碳黑是由不完全燃烧的烟灰收集而得。从燃烧到不完全燃烧到收集碳黑的过程，实际上就是热裂解、分子重新排列和生成分子量比原来高的聚合体的过程。

我国天然气、石油、煤炭蕴藏量丰富，随着现代化学工业的发展，古马隆树脂原料来源充沛，前途宽广。在全国范围内，最先生产古马隆树脂的有石家庄桥西焦化厂和鞍山化工一厂，目前，上海、南京、武汉、淮南、新余、莱芜、昆明等地也已相继投入生产或即将投入生产。因此，研究和总结现有的古马隆树脂生产技术，对于培训技工、改进工艺、发展生产和赶超世界先进水平，均能起到积极的推动作用。

当前形势一派大好，在华主席领导下，科研和生产节节上升，可以断言，不久将来，我国在古马隆树脂生产方面，定将进入一个崭新的阶段。

第一节 聚合反应及其分类

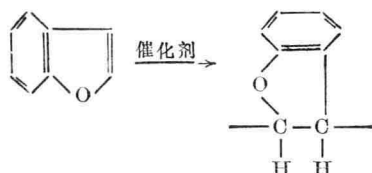
聚合反应是个复杂的化学反应过程，了解聚合反应机理，对于提高高分子材料质量，发展高分子材料的生产具有很好的启发和指导作用。由于本书内容要求不同，本章对聚合反应机理只作一般论述。

一、聚合反应机理

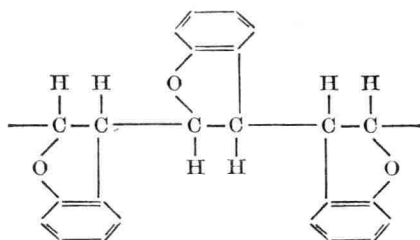
聚合反应并非所有低分子间都能发生，而只有含双键、叁键或者具备可以打开的环状结构的低分子化合物，在催

化剂作用下，才有发生聚合反应生成高分子聚合物的可能。

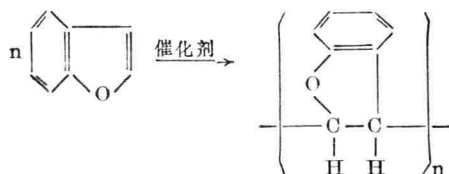
如古马隆，在催化剂作用下，2、3 位间的双键 打 开。



这样，两端就可以聚合上另外两个古马隆分子，变成聚古马隆大分子了。



聚古马隆两端再不断聚合，分子量越来越大，可以用下面的式子来表示



括号内的部分一般称为链节（链节实际上就是指形成聚合物大分子的单体）， n 是单体个数，称为聚合度。如果 $n=15$ ，那就是说，一个长的聚古马隆是由 15 个链节组成。若以 $D.P$ 代表聚合度， M 代表聚合物分子量， S 代表链节分子量，那么它们之间的关系即为 $D.P = \frac{M}{S}$ ，由此可以推算出

古马隆聚合物的分子量为： $M = D \cdot P \times S = 15 \times 117 = 1755$ 。

反之，只要知道了 M ，也就能求出聚合度($D \cdot P$)了。

从古马隆单体的聚合过程还可以看出，聚合反应有它内在的几个步骤：双键打开这一步称为键裂解，键裂解以后单体与单体互相连接（即互相聚合），分子链不断增长的过程称为长链，长链长到一定程度后停止增长，就称为终链。

古马隆单体聚合反应的键裂解、长链、终链是根据催化条件不同而有所不同（这将在第二章论述）。一般来讲，古马隆单体的聚合过程都是由于氢离子作用的结果。

聚合反应过程的键裂解、长链、终链并不是机械划定的，整个反应是一瞬间的事，理论上将聚合反应分成三个步骤，仅仅是为了细致地说明问题，以便全面地认识聚合反应本质。

古马隆单体能聚合成高分子，就是由于 π 键的存在。因为古马隆分子中2、3位间的双键是由 σ 键和 π 键组成。在催化剂的作用下， π 键被打开，而引起聚合反应的进行。

为了了解 π 键易裂解的机理，现以乙烯为例说明如下：乙烯分子中的每个碳原子与三个原子相连接。因此，每一个碳原子只需要三个价电子去构成三个 σ 键。即由一个S电子和两个P电子进行杂化，形成三个相等的 SP^2 杂化电子，对称地分布在碳原子的周围，而且在同一平面上，互成 120° 角，这就是碳原子与另一个碳原子及两个氢原子构成的三个 σ 键。剩下的未参加杂化的一个P电子，则垂直于这个平面，并在空间相互作用发生重叠而形成 π 键，所以 π 键的电子云垂直于 σ 键所在的平面，并对称分布在平面的上下，如图1—1所示。

由此可知，双键中的 π 电子云不象 σ 电子云那样集中在

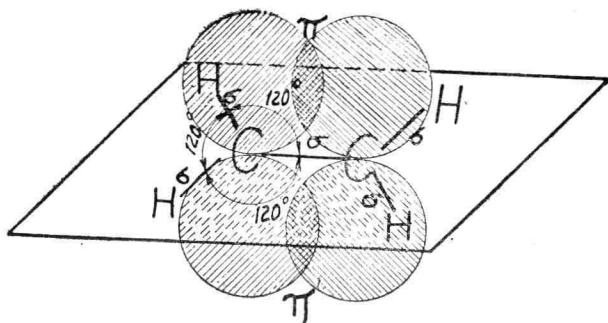


图1—1 乙烯双键的构造

两个原子的连线上，而分散成上下两层，原子核对 π 电子云的束缚力就比较小，所以 π 键具有较大的电子流动性，容易受外界的影响而发生变形，这就决定了它的化学活泼性。在古马隆分子中2、3位间的 π 键又受杂原子氧的影响，就更增加了它的活泼性。在催化剂的作用下， π 键就很易裂解而发生聚合反应。

叁键化合物能发生聚合反应的机理也是出于同样理由，不过叁键的碳原子杂化更复杂些罢了。

二、聚合反应分类

要将聚合反应严格分类是困难的，但聚合反应一般可分为缩合聚合和加成聚合两大类。

1. 缩合聚合反应（简称缩聚反应）

缩聚反应的特点是在小分子化合物缩聚成大分子的同时，会放出氯化氢、水等物质，并且反应是可逆的，聚合物处在逆向反应条件下，能逐步裂解成原来的单体。

2. 加成聚合反应 (简称加聚反应)

加聚反应是指一种或几种不饱和的或环状单体,聚合成高分子聚合物而不析出低分子副产物的过程。这是加聚反应与缩聚反应的重要区别。按照单体品种可分为均聚反应和共聚反应两类。

(1) 均聚反应

均聚反应是单种不饱和的或环状的单体的聚合反应。按反应机理分,均聚反应可分为自由基型和离子型两种,离子型又可分为正离子与负离子型两种。

① 自由基型均聚反应

所谓自由基,是指原子、分子、离子本身带有未成对电子的化学基团。

自由基型均聚反应可以表示如下:



这里R是自由基, $CH_2=CH_2$ 是单体,当R进入单体后,单体 π 键裂解,变成带自由基的活化体。活化体进一步聚合,聚合到一定程度与另一个活化体撞击而互相连接, π 键取得新的稳定, R 变成了端基,聚合终止。



② 离子型均聚反应

离子型均聚反应是真正借助催化剂作用,通过离子转移而进行的聚合反应,而催化剂本身并不分解,也不加入聚合物之中。

1) 正离子型均聚反应

正离子型均聚反应的特点是聚合用的催化剂是亲电试剂(如三氟化硼、硫酸、三氯化铝)。正离子型均聚反应速度

极快，空气中的氧对正离子聚合不起阻聚作用。古马隆的聚合反应就属于这一类反应。

2) 负离子型均聚反应

负离子型均聚反应和正离子型均聚反应基本上相同，不同的是所用催化剂不一样。另外，负离子型均聚反应整个聚合过程始终是由带负电荷的离子在起作用。

负离子型均聚反应在工业生产上未被广泛采用。

(2) 共聚反应

如果聚合反应由两种或两种以上的单体分子在同一介质中聚合，得到含有两种单体互相结合的聚合物，而不是各个单体自身聚合的混合物，这种聚合反应被称为共聚反应。

共聚反应和均聚反应一样，能分成自由基型和离子型，离子型又分成正离子型和负离子型两种。

第二节 聚合物结构、用途和性质

聚合物结构决定聚合物性质，聚合物性质决定聚合物用途，三者有密切联系。在谈论其中任何一点，都必须有机地联系起来理解，而不能孤立地加以看待。

一、聚合物结构和聚合物的用途

聚合物结构的种类繁多，但归纳起来不外乎三种形态，那就是线型、支链型和体型。

线型结构是聚合物的基本结构，由线型可以演变成支链型和体型。单纯线型聚合物有较好的溶解性和可塑性，可以抽丝和模塑，以供作纤维和塑料工业使用。

线型聚合物中进入其它单体，其性能就变得更易溶解、

更脆、可塑性能降低，只可作为增塑剂或橡胶中的软化剂使用。古马隆树脂的结构型态，基本上属于这一类型。

支链型聚合物的侧枝多数由异种单体构成，因此分子间作用力弱，溶解度较线型大，密度、熔点和强度都相应变小，可供合成橡胶使用。

体型结构聚合物的特征是不溶不熔，所以此类聚合物可以焊接、切削，具有优良的抗腐蚀性、绝缘性、耐磨和耐热性，能制成各种抗腐蚀材料、设备，也可在机电和机器制造工业中使用。

二、聚合物性质

高分子聚合物在常温下是固体，加热后各类聚合物都有各自的软化点，软化点高低代表着聚合物强度的大小，超过聚合物软化点继续加热，聚合物就熔融（某些体型结构聚合物不熔），再进一步加热，当温度还没有达到聚合物气化温度时，聚合物结构已遭破坏，所以高分子聚合物与低分子化合物不同，是不能用蒸馏方法分馏提纯的。

聚合物多数都溶于有机溶剂，各类聚合物溶解程度各不相同，同一单体聚合成的聚合物，由于链节长短不一，溶解速度也不相同，因为不管处在什么温度下，总是在短链节溶解的同时，长链节也溶解一部分，所以聚合物也无法利用溶解度和温度差来提纯。

聚合物聚合程度决定了聚合物分子量大小，高分子聚合物的许多性质都与聚合物分子量大小有关。分子量大，软化点高，熔点和强度也高，溶解性即变小，然而在分子量达到一定程度后，聚合物这些性质将不再明显变化，而是停留在一定水平上。

第二章 古马隆及茛的聚合反应

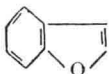
古马隆是英文译名，古马隆在有机化学中属于五节杂环类中的二环含氧化合物，我国称它为香豆酮或氧杂茛。氧杂茛中的氧换成碳就是茛，所以氧杂茛的母体就是茛。由氧杂茛和茛在同一溶液中聚合而得的树脂，工业上称为古马隆-茛树脂，或简称为古马隆树脂或古马隆。

对古马隆及茛的聚合反应机理的研究近年来有所发展。从一系列的试验和生产实践中证明，硫酸或三氟化硼或三氯化铝催化古马隆与茛的聚合反应机理，如单纯以自由基型加成聚合反应来解释已显得难以接受。我们有充分的依据可以证明，用硫酸或三氟化硼或三氯化铝催化古马隆及茛的聚合反应机理是属于正离子型加成聚合反应。

由于古马隆树脂用途越来越广泛，对古马隆树脂性能的研究也越来越进步。最近发现，精重苯与精脱酚酚油中，除了古马隆和茛外，古马隆和茛的同系物以及部分杂环类单体，都不等量地在催化剂作用下发生聚合。这些单体的聚合物和古马隆树脂混合，削弱或增强了古马隆树脂的物化性能，这是应该引起重视的，然而由于对这些单体目前还无法分离提纯，对它们的物理化学性能的鉴别就难以实现，因此，本章只集中讨论古马隆及茛的聚合反应机理，将不涉及其他单体在古马隆及茛的聚合反应中的动态。

第一节 古马隆的物理化学性质

古马隆的分子式是 C_9H_8O ，结构式



由于古马隆是由苯环加上呋喃，故又名苯骈呋喃。

古马隆的沸点 $173\sim 174^{\circ}\text{C}$ ，熔点 -28.9°C ，比重 1.078 (15°C)，分子量 118.14 。古马隆是无色液体，具有芳香气味，不溶于水，溶于乙醇和乙醚。无法用精馏法制取高纯度的古马隆窄馏份。如果精馏粗重苯，切取 $160\sim 190^{\circ}\text{C}$ 馏份，其中含古马隆和茚 $55\sim 60\%$ 。

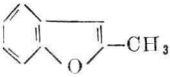
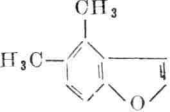
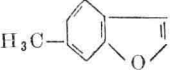
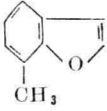
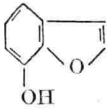
古马隆同系物除了 α -甲基古马隆外，还有4,5-二甲基古马隆、6-甲基古马隆、7-甲基古马隆、7-羟基古马隆（表2-1）等。

古马隆在碱液与稀酸溶液中相当稳定，但极易被浓酸分解。在浓硫酸、三氟化硼乙醚络合物、三氯化铝等催化剂存在下，即发生激烈的聚合反应，生成分子量不很高的粘稠的树脂状聚合物。

古马隆聚合反应是通过2、3位间的双键裂解而进行的。双键中 π 键破裂后，P电子向两端移动，和氢离子结合成新键的一端促成了另一端呈正电荷，构成了与另一个古马隆单体互相聚合的活性条件。由于空间阻碍或其它什么因素造成古马隆单体互相聚合达到终链时，古马隆呋喃环上双键再度形成，形成双键的同时，3位上的碳原子释放出一个氢离子，此氢离子与带负电荷的游离酸 OHSO_3 结合成硫酸，整个古马隆聚合反应也就因双键再次形成而告终。

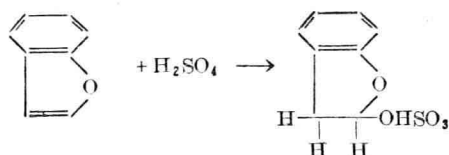
古马隆同系物的性质

表 2—1

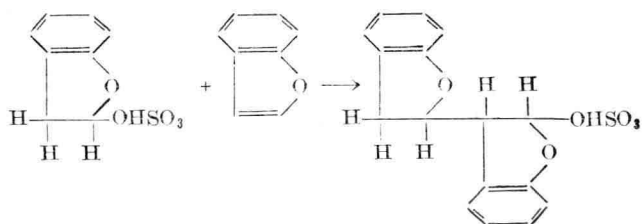
名 称	分 子 式	结 构 式	沸点 °C	熔点 °C	比重
α -甲基古马隆	C_9H_8O		197	—	1.054
4,5-二甲基古马隆	$C_{10}H_{10}O$		221	—	1.0601
6-甲基古马隆	C_9H_8O		191	—	—
7-甲基古马隆	C_8H_6O		190	52	—
7-羟基古马隆	C_8H_6O		240	43	—

古马隆单体在硫酸催化下以正离子型加成聚合反应的全部过程如下：

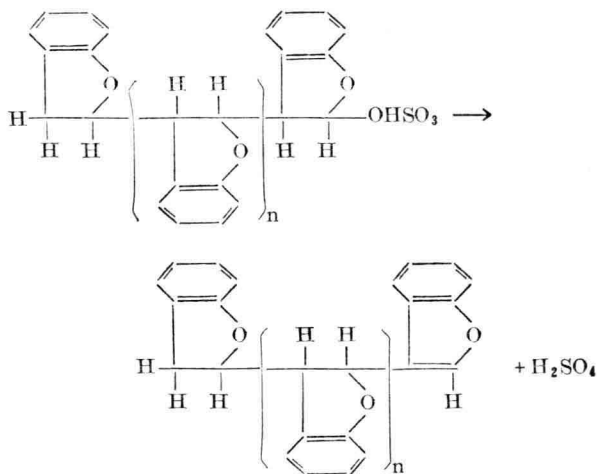
1. 键裂解



2. 长 键



3. 终 键



古马隆在光、热的作用下也会发生聚合反应，但聚合反应的过程长，聚合物聚合程度很低，在工业生产中没有实用价值。

古马隆不能直接卤化，通过取代反应能达到卤化目的，这是古马隆具有芳香性的一种表现。