

几项研究课题的报导

天津市化工研究所

去年全国大跃进,我所第二研究室同志在党的领导下,开展了环氧树脂,离子交换树脂,增塑剂等方面的研究工作,为了提供生产,不仅在树脂的合成进行了试验,也同时制备了所需使用的原料,现已分别在各化工厂小型生产,为扩大生产奠定了基础,在有关的应用和鉴定方面,我所与有关单位亦进行了合作和联系,取得一定的成果。在合成环氧树脂方面的特点是;使用二氯丙醇代替环氧氯丙烷,与二酚基丙烷缩合聚合,因而具有简化工序,节省设备等优点,已经工厂采用,生产情况正常。离子交换树脂的工作,首先生产了二种重要的离子交换剂——聚苯乙烯类的磺酸型与季胺型,并且相应地,对所需原料:苯乙烯,二乙烯苯,氯甲基甲醚和三甲胺等也组织了试制和生产。本年我所合成的弱硷 330型离子交换树脂,对 α -氨基酸的提纯,具有特效,现已将这种树脂经悬浮聚合制成球状。天津市热塑性的塑料生产不断增长,对增塑剂

的需要日益迫切,我所曾研究了酯类与多酯型的增塑剂;癸二酸二乙酯,癸二酸二辛酯,苯二甲酸二辛酯以及多酯型的增塑剂,现已逐步投入生产。

以上各课题项目的情况分别述如下:

环氧树脂 我所开始试验环氧树脂,是以对二酚基丙烷与环氧氯丙烷合成,制造相当于国外 Epon1001 及 1004 牌号的双环氧树脂,所使用的原料,对二酚基丙烷与环氧氯丙烷,均由自己合成。鉴于如果使用二氯丙醇代替环氧氯丙烷来合成树脂,具有很多优点,通过实验证实了使用精制的二氯丙醇,在硷性介质中,与对二酚基丙烷进行缩合反应是完全可以的,可以合成高分子量以及低分子量的环氧树脂。在这个反应的历程中,是放热性的,因此要严格控制苛性钠的投入速度,以便更好地控制温度,合成树脂的后处理,需要多次用热水洗涤,除去由反应而生成的氯化钠和残余的氢氧化钠。否则在树脂进行干燥时,会发生硬化,而使树脂分子量过高,从而影响了树脂的质量。根据我们的研究,制造相当于苏联 Θ -37 的环氧树脂,所使用的原料分子比是:二酚基丙烷:二氯丙醇:苛性钠为 1:3:5,反应温度在 55° — 65°C 之间,反应时间为 1.5—2 小时,所得产品为黄色透明的树脂,软化点为 22 — 23°C ,环氧值为 0.26—0.37,我所合成的 Θ -37 牌号环氧树脂,曾由天津市电器工业试验所应用,制成 1500/5A 0.5/30 级电流互感器性能试验结果列于表 1。

表 1

性 能 试 验			国 家 标 准
絕 緣 电 温	测 驗 温 度	21 $^{\circ}\text{C}$	
測 驗 (0.5 級)	一次对二次接地	2000M Ω	300M Ω
	二次接地	1000M Ω	10M Ω
耐 压 試 驗	一次对二次接地	36 千伏(一分鐘)	36 千伏(一分鐘)
	二次对地	2 千伏(一分鐘)	2 千伏(一分鐘)
电 流 誤 差 測 驗	% 100	+0.01	± 0.5
	% 10	-0.15	± 1.0
相 角 差 測 驗	% 100	+10 分	± 40
	% 10	25 分	± 60
絕 緣 电 温	測 驗 温 度	21 $^{\circ}\text{C}$	
測 驗 (0.3 級)	一次对二次接地	2000M Ω	300M Ω
	二次对地	1000M Ω	10M Ω
耐 压 試 驗	一次对二次接地	36 千伏(一分鐘)	36 千伏(一分鐘)
	二次接地	2 千伏(一分鐘)	2 千伏(一分鐘)
电 流 誤 差	%100	± 1.13	10
試 驗 負 担	100	$\cos\phi = 0.8$	

使用二氯丙醇代替环氧氯丙烷合成环氧树脂,具有不少优点:因为环氧氯丙烷是由二氯丙醇制成的,直接使用二氯丙醇可以节省一道工序,并且可省去制备环氧氯丙烷的设备,从而在原料制备的过程中,可以减少损耗,所以在原料的使用上,至少可以节约 10%,又因环氧氯丙烷较二氯丙醇的沸点低,挥发性较强,且毒性较大,贮存不易之弊,使用了二氯丙醇则无此等缺点。杜绝了重大事故的发生,在使用二氯丙醇合成树脂时,苛性钠用量较多,因之生成的氯化钠相应地亦增加了,故需要增加洗涤的次数。在树脂合成的过程中我们采用在水液中进行,此法较溶剂法制环氧树脂可以节省了大量的有机溶剂,和相应的溶剂回收设备,而且对树脂的电性能有所提高,在干燥的过程中,采取了真空脱水,然后减压过滤,本年我们又用二氯丙醇来进行低分子量环氧树脂的合成,环氧值在 0.42 左右的产物,已可以达到。

因此采用二氯丙醇代替环氧氯丙烷合成环氧树脂，以簡化工艺流程的可能証明是存在着的，目前仿苏 3-37 牌号已投入生产，今后将是向低分子量牌号发展。

离子交换树脂 离子交换树脂是交联的高分子化合物，含有能电离的官能团，其类型主要有强酸型，弱酸型，强硷型，弱硷型等，广泛地应用在处理工业用水，化学工业，純粹化学，医药生物化学等各方面，由于离子交换树脂可进行交换吸附反应，而具有分离回收，提炼純化等等特效的功能，已形成了工业上的单元操作。现代最普遍而且重要的是苯乙烯类的磺酸型与季胺型，此二种树脂在强酸型与强硷型的合成离子交换剂之中較为优良，目前天津已在小型生产，这二种树脂合成的原料，天津化工局进行了重点的生产，其中主要的中間原料如：苯乙烯，二乙烯苯，氯甲基醚和三甲胺，現已分別在三个化工厂小型生产，并且正在进行扩大中型生产。天津化工原料第二合成厂也进行着聚苯乙烯磺酸型离子交换树脂的小型生产，在离子交换树脂的应用方面：天津溶剂厂使用磺酸型离子交换树脂作接触剂，进行了醋酸与酒精的酯化反应，已經取得了成功，用离子交换柱为酯化反应器，通入酒精和过量醋酸的混合液，以空間流速 1 毫升/1 克树脂/1 小时，和温度在 90—105℃，即可达到酯化反应轉化率 88—89%，現仍在小型試制規模上繼續改进。用离子交换树脂代替了工业硫酸作接触剂，节省了设备工序，反应时间，提高了轉化率与产品純度，并为其其他酯化反应和生产連續化奠定了基础，对此有机合成工业，具有很大的經濟意义，另外，利用磺酸型离子交换树脂采血，有关单位亦取得了成功，可以除去部分血鈣，血液的本質并未受影响，而保留了生物完整性，經過动物实验，采血經保存后，复輸給原动物体，无不良反应，經长期观察亦正常，現正应用于临床試驗中。天津市化工研究所今年試制成功了球状的弱硷 330 型离子交换树脂，这种树脂具有較高的交換量，以弱硷性胺基为主要的功能团，并且含有少量的强硷性胺基的混合型树脂，相当于苏联牌号 ЭДЭ-10，对分离鉬和錒，鈷和鎳，銨和鈦以及提炼多胜与 α -氨基酸都有独特的功效，合成此种离子交换树脂，所使用的基本原料为氨水，氯气，氯化氢，酒精与甘油，此等原料也是一般易得的工业原料，易于投入生产，其工艺路綫，按现实情况可采取，由酒精脱水发生乙烯，与氯气制得二氯乙烷，再与氨水胺化而合成多次乙基多胺，取用四次乙基五胺和以上的多次乙基多胺，由甘油和氯化氢制得二氯丙醇，經硷化和合环后得环氧氯丙烷。多次乙基多胺与环氧氯丙烷进行縮合聚合，即得交換量为 9.5 毫克当量/每克树脂的弱硷 330 型离子交换树脂。中国医学科学院使用我們制备的此种交换剂，作为水解蛋白液的提炼，已經获得成功，紅血球經盐酸水解，生成 α -氨基酸与多胜盐酸液，經過此种阴离子交换树脂，滿意地除去氯根，使 α -氨基酸与多胜提純，并且还除去了部分色素，产品符合要求，使用情况頗佳，并且进行了动物实验鑑定，情况良好，这项工作对綜合利用血液与合理使用血源，具有很大的意义，将进行扩大与推扩，进一步的研究，現仍在繼續中。离子交换剂的合成与应用相結合，制出具有高度选择性和特效的离子交换树脂，我們认为，这将成为今后离子交换树脂合成工作的一个方向。我們开始制备的弱硷 330 型离子交换树脂較脆裂，为了改进这种缺点，在合成树脂时，将环氧氯丙烷用量的百分之一，以

相应量的 ЭДЭ-5 环氧树脂 $\left(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2 \right)$ 来代替，增

加了交换树脂的柔韌性，而交換量无甚降低。合成弱硷 330 型离子交换剂，經過直接悬浮聚合制成球状树脂，以往文献尙无报导，将树脂制成球状較之块状树脂具有不少优点，不仅节省块状击碎的工序，并且表面圓勻耐磨，不易破碎，占体积較小，相应体积的交換量較大，交换液流动通暢等等。我們采用直接悬浮聚合，制成球状的弱硷 330 型树脂，使多次乙基多胺与环氧氯

丙烷,配成酒精水溶液成均匀相,多次乙基多胺自身作催化剂,曾试用过聚乙烯醇、滑石粉、淀粉、苯胺、辛醇等作分散剂,以辛醇为佳,用量为单体的百分之一,在介质煤油中悬浮,搅拌下保持温度 80℃,三小时即行固化,制得球状树脂。合成树脂所用环氧氯丙烷,多由二氯丙醇制得,如以二氯丙醇代替环氧氯丙烷,具有一定的意义,我们试用了二氯丙醇与多次乙基多胺缩合聚合:使二氯丙醇,多次乙基多胺和氢氧化钠水溶液,加入酒精使成均匀相,以此氢氧化钠溶液作催化剂,使用辛醇作分散剂,悬浮于介质煤油中,亦能制得球状的弱硷 330 树脂。

增塑剂 塑料的加工成型方面,尤其是热塑性的塑料加工,增塑剂占有重要地位,塑料工业的迅速发展,所需增塑剂的数量颇为可观,为了解决这一问题,就须要从多方面多品种的增产,才能满足这一需要,天津市除了苯二甲酸二丁酯已投入生产以外,其他方面如癸二酸二乙酯,癸二酸二辛酯,苯二甲酸二辛酯以及多酯型增塑剂等也作了研究,另外对 666 非丙体的利用,制造四氯-间-二丁氧基苯,亦为良好的增塑剂,并已试制成功。癸二酸与 2-辛醇的来源,采用蓖麻油裂解而得。常压法裂解试制已获得成功,并已投入小型生产,对蓖麻油的重量而言,2-辛醇的收率为 20—22%,癸二酸的收率 35—40%,癸二酸在塑料方面亦有广泛的用途,与乙醇或丁醇可制成增塑剂,尤其与 2-辛醇可制得耐寒性极好的癸二酸二辛酯。由蓖麻油裂解所得的 2-辛醇合成酯类增塑剂,与 2-乙基己醇酯类增塑剂,在性能上是几乎相等的,我们曾作了比较,首先由 2-辛醇与邻苯二甲酐作二辛酯;苯二甲酐与 2-辛醇的分子比为 1:2.16,用苯作脱水剂,浓硫酸作接触剂,(用量为 0.3%),经酯化,中和,水洗,减压蒸馏得到微黄色的油状液体,所得成品比重 0.892(20℃),酸值 0.5 毫克氢氧化钾/1 克酯以下,含酯量在 99%,挥发物情况为在六小时挥发不大于 0.5%,经应用在聚氯乙烯塑料方面,其物理性能与邻苯二甲酸-2-乙基己醇酯的比较如下:

	2-乙 基 己 醇 酯	2-辛 醇 酯
抗张强度公斤/厘米 ²	200	136—190
永久变形	60	60
伸长率	240	240
分解温度℃	260	260
吸水性	0.07 毫克/厘米 ²	0.07 毫克/厘米 ²
耐寒性℃	-45	-40
体积电阻	2.76×10^{-14}	2.76×10^{-13}

多酯型增塑剂 多元酸和多元醇缩合而成醇酸树脂或多酯。在国内对这方面的研究,很早就已开始,但是多偏重于涂料方面,而用在增塑剂方面的研究则不多,用癸二酸作为多元酸制备油溶性树脂,可作为增塑剂。先将蓖麻油与甘油,按 46:10,在催化剂氧化铅存在下,进行酯交换反应,反应温度为 170—180℃ 最后加癸二酸,完成酯化反应,全部操作都通入二氧化碳气体,以保持其色泽,所得成品酸值 1.2—2,稠度 Z_{10} (Gardner-Holtd),色泽 7—9 (Gardner),与美国 Paraplex G20 比较很相似。

	稠 度 Gardner-Holtd	酸 值 毫克 KOH/1 克	色 泽 Gardner
Paraplex G20	Z_{10}	10	10—13
多酯型增塑剂	Z_{10}	1.2—2	7—9

以上所作之增塑剂,经应用在聚氯乙烯树脂时,其各种物理性能要求均颇能满意。