

国外聚氯乙稀树脂

第二辑

上海科学技术情报研究所

目 录

氯乙烯和不饱和化合物的共聚	1
氯乙烯与三乙基乙烯基锡的共聚	22
聚氯乙烯氯化的方法	28
二段式本体聚合氯乙烯制造技术	37
本体聚合氯乙烯聚合物和共聚物的合成工艺	45
氯乙烯的聚合	55
用过氧化二碳酸二烷基酯引发的氯乙烯聚合	69
氯乙烯悬浮聚合时低分子产物的生成	76
氯乙烯乳液聚合的一些因素	82
活性偶氮系引发剂在氯乙烯游离基聚合上的应用	86
过氧化二碳酸酯引发剂的改进	105
PVC 用离心分离机和分离特性	110
聚合条件和热处理对聚氯乙烯结晶度的影响	123
氯乙烯的生产方法	126
氯乙烯的制造	142
小型工厂用稀的乙烯生产氯乙烯的实现	154
氯乙烯改性的方向	158
聚氯乙烯的改性	177
悬浮法制备氯乙烯聚合物和共聚物的改进	196
悬浮聚合方法	200

文 摘

1. 单体.....	206
2. 本体、低温、悬浮、乳液、溶液聚合等方面.....	220
3. 共聚、接枝、氯化等方面.....	233
4. 其它.....	247

氯乙烯和不饱和化合物的共聚

聚氯乙烯的改性方法之一,即把含有 N、P、S 的不饱和化合物或含硅、锡等乙烯化合物和氯乙烯进行共聚,从而得以有效地改进其耐热性、溶解性、耐火性或机械性质。下面对这些性能加以介绍。

与乙烯类氮化合物的共聚

氯乙烯 (VC) 和乙烯基吡啶的共聚,在苯溶液中与 N-乙烯基吡啶进行了共聚,得出 $\gamma_1 = 0.17 \pm 0.02(\text{VC})$, $\gamma_2 = 4.77 \pm 0.39$ 的结果。含有 N-乙烯基吡啶 10~30% 的共聚体,在 110~115°C 软化, 140~150°C 变色。如果增加 N-乙烯基吡啶的含量 (57%), 则在 140~150°C 不软化而变色。含 N-乙烯基吡啶 10% 的这种共聚体,能溶解于苯中。据法国 Saint-Gobain 公司报道,用三烷基硼单胺类物质作催化剂,使 VC 与乙烯基吡啶进行本体聚合,制得的共聚体,其软化温度、机械性质和电气性质与 PVC 相比,有显著的改进。又如含有少量 VC 和乙烯基吡啶以及少量的 1, 4, 5, 6, 7, 7-六氯二环 [2, 2, 1]-5-庚烯 2, 3-二羧酸系统,以过氧化氢和 L-抗坏血酸为催化剂,在 0~30°C 得到的三元共聚体,聚合度为 800~2,000,其软化点和纤维的耐热性,较 PVC 有显著的提高。

VC 与 4-乙烯基吡啶的共聚,如表 1 所示,在各种溶剂中,以偶氮二异丁腈(AIBN)为催化剂进行的。在苯中反应温度和聚合速率的关系以及单体组成和聚合速率的关系,如图 1 和 2 所示。

表 1 在各种溶剂中 VC 和 4-乙烯基吡啶 (VP) 的共聚
(60°C, $[AIBN] = 1 \times 10^{-2}$ 克分子/升)

溶 剂	介电 常数	反应 时间 (小时)	共 聚					外 观
			收率 (%)	Cl 含量 (%)	VC 克分 子 (%)	VP 克分 子 (%)	极限粘度 dl/g	
四氢呋喃	1.68	4	8.95	1.5	4.5	95.5	0.44	橙红色粉末
正己烷	1.89	3	7.94	1.6	4.5	95.5	—*	微黄色粉末
环己烷	2.02	3	8.74	1.9	5.6	94.4	—*	微黄色粉末
对二氧陆圈	2.21	4	11.85	1.5	4.4	95.6	0.67	黄色粉末
苯	2.28	4	7.66	1.5	4.3	95.7	0.37	橙红粉末
甲苯	2.38	4	7.17	1.5	4.4	95.6	0.87	淡橙红粉末
邻-二甲苯	2.57	3	10.19	1.4	4.0	96.0	1.41	淡橙红粉末
醚	4.33	3	14.20	1.0	2.8	97.2	—*	很淡的黄粉末
丙酮	20.7	4	9.27	1.3	3.7	96.3	0.40	淡橙红粉末

* 仅在甲醇中膨润, 不完全溶解

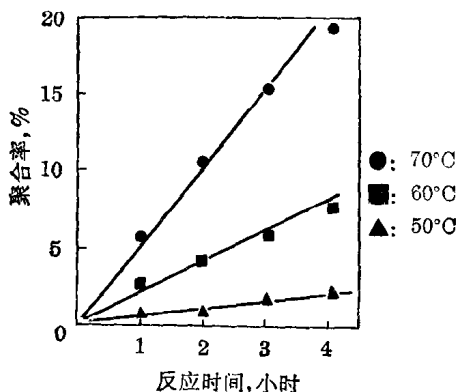


图 1 反应温度和聚合速率的关系 (VC 与 VP 的共聚)
([VC]/[VP]) = 50/50, 苯中, $[AIBN] = 1 \times 10^{-2}$ mol/l

M. R. R. 求得 $\gamma_1 = 2, 3, 4$, $\gamma_2 = 0.02$ (VC) 的值。含乙烯基吡啶的其他共聚物, 有 VC 45~80%, 丙烯腈 10~45%, 乙烯

基吡啶 2~10% 三组份乳液聚合得到的共聚体,能溶于丙酮,作纤维用的已有专利报道。

氯乙烯与 2-甲基-1-乙烯基咪唑的共聚,如表 2 所示,也是在溶剂中进行的,由 M. R. R. 求得 $\gamma_1=2.3$, $\gamma_2=0.32$ (VC)。

VC 和 VP 的共聚体,表现出强烈的吸湿性,溶解于如表 3 的二、三种溶剂中,而

VC 和 MVI 的共聚体,则仅溶解于碱性溶液中。有关氯乙烯和乙烯基咪唑的共聚体,如 N-乙烯基咪唑、N-乙烯基苯并咪唑、N-乙烯基蔡并咪唑与氯乙烯共聚物以及将丙烯腈 25 份、氯乙烯 9 份、1-乙烯基咪唑 16 份共聚得到的三元共聚体,可作纤维

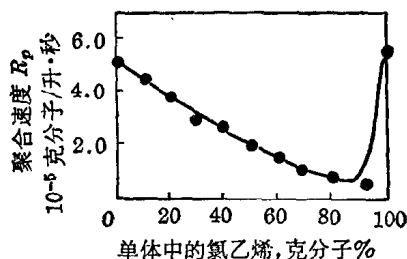


图 2 单体组成和聚合速度的关系(VC 和 VP 的共聚)

60°C, [AIBN] = 1×10^{-2} mol/l

表 2 在各种溶剂中氯乙烯和 2-甲基-1-乙烯基咪唑(MVI)的共聚

(60°C, [AIBN] = 1×10^{-2} mol/l)

溶 剂	介电 常数	反应 间时 (小时)	共 聚 体				外 观
			收 率 (%)	Cl 含量 (%)	VC 克分 子(%)	MVI 克分 子(%)	
四氢呋喃	1.68	1	10.83	10.7	29.0	71	无色粉末
正己烷	1.89	1	6.31	5.9	17.8	82.2	微黄色
环己烷	2.02	1	11.58	7.0	30.7	69.3	无色粉末
对二氧陆圀	2.21	1	8.54	11.6	23.5	76.5	无色粉末
苯	2.28	1	6.27	9.8	26.9	73.1	无色粉末
甲苯	2.38	1	7.71	9.5	21.4	78.6	微黄色
邻-二甲苯	2.57	1	8.25	9.8	22.7	77.3	微黄色
醚	4.33	1	11.14	7.4	29.7	70.3	无色
丙酮	20.7	1	11.65	9.3	30.9	69.1	微黄色

表 3 共聚体的溶解性*

溶 剂	VC-VP 共聚体	VC-MVI 共聚体	溶 剂	VC-VP 共聚体	VC-MVI 共聚体
甲醇	S	PS	醚	I	PS
四氢呋喃	PS	SW	丙酮	PS	I
对二氧陆圀	PS	SW	水	PS	PS
苯	I	SW	环己酮	S	SW
石油醚	I	I	硝基苯	S	I
正己烷	I	I	四氯乙烷	S	
二甲基甲酰胺	S	PS			

* S: 溶解, PS: 部分溶解, SW: 膨润, I: 不溶解

使用并已有专利报道。

氯乙烯和 1-乙烯基-2-吡咯烷酮的共聚, 由 Bork 等求得 $\gamma_1=0.53$ (VC), $\gamma_2=0.38$ 。而 Breitenbach, Kried 等将氯乙烯和 1-乙烯基-2-吡咯烷酮的克分子比变化情况下, 在聚合系统中, 加入水和不加水时生成的共聚体组成以及对水的溶解性能, 作了研究比较。

氯乙烯和 N-乙烯基噁唑烷酮的共聚, 如表 4 所示, 系以 AIBN 为催化剂, 在 50°C 进行的, 由 M. R. R. 求得共聚常数 $\gamma_1=0.84\pm0.02$ (VC), $\gamma_2=0.35\pm0.02$ 。

表 4 VC 和 N-乙烯基噁唑(NVO)的共聚*

单 体			共 聚 体		
VC (克)	NVO (克)	NVO (克分子分率)	聚 合 率 (%)	Cl 含 有 率 (%)	NVO (克分子分率)
11.1	39.2	0.339	9.14	18.3	0.462
17.8	32.2	0.500	9.22	24.5	0.578
26.3	23.7	0.667	6.46	32.1	0.701
33.5	15.6	0.795	8.12	38.6	0.792

* 本体聚合, 50°C

依照氯乙烯 86%、N-甲基-N-乙烯基苯酰胺 14% 的单体组成, 用 AIBN 为催化剂, 进行聚合得到的共聚体, 含有约 8% 的苯酰胺, 其软化点为 142°C。

用 200 份 VC 与 8 份 2-乙烯基-4-羟基喹唑啉共聚, 以过硫酸钾为催化剂, 55°C 下得到的共聚体, 含有 3.5% 的喹唑啉, 其 K 值为 73, 软化点 86°C。

此外, 还有专利报道, 用 VC 25 份和 2, 2-甲基-2-(邻-氯苯酰胺) 乙基乙烯醚 15 份, 以 AIBN 为催化剂, 在 55°C 共聚得到纤维用共聚体, 较单一的 PVC 纤维, 具有更好的耐火焰性和柔软性以及氯乙烯和偏氯乙烯、乙烯基苄胺三元共聚体薄膜具有优良的防湿性、热稳定性和透明性。

与丙烯酸类氮化合物的共聚

氯乙烯和丙烯酰胺 (AA) 的共聚, 如表 5 所示, 系在对二氧陆圞中, 以 AIBN 为催化剂下进行的。单体组成与聚合初速和共聚体组成的关系, 如图 3 和 4 所示。M. R. R. 求得 $\gamma_1=1.96$, $\gamma_2=0$ (VC)。并且还在对二氧陆圞以外的苯、四氢呋喃、甲苯、丙酮等的各种溶剂中进行共聚, 就其溶剂效应作了比较。如表 6 所示, 在溶剂的介电常数之间, 找不出一致的关系, 但在四氢呋喃以及对二氧陆圞那样的环醚类溶剂或丙酮中, 其初期聚合速率较在其他溶剂中为大。共聚体均为白色粉末状的, 具有强烈的吸湿性, 易溶于水, 但当氯乙烯含量超过 20% 时, 就变成不溶于水。这种情况, 对稀硫酸也同样如此, 在碱性溶液中, 对含丙烯酰胺克分子分率高的共聚体也不溶解。另方面, 氯乙烯的克分子分率达 5% 左右的共聚体, 难溶于四氢呋喃, 易在对二氧陆圞、苯中膨润, 在环己酮、硝基苯、四氯乙烷中仅膨润而不溶

解,在甲醇、二甲基甲酰胺中不膨润。

表 5 氯乙烯和丙烯酰胺的共聚

(40°C, 对二氧陆圈中, $[AIBN]=10^{-2}$ 克分子/升)

单 体			反应 时间 (小时)	聚合 率 (%)	R_p^* (10^{-6} 克分 子/升·秒)	共 聚 体			
VC 毫升 毫克分子	AA 克 毫克分子	$\left[\frac{VC}{AA}\right]$ 克分子 子比				Cl 含量 (%)	VC 克分子 (%)	AA 克分子 (%)	$\left[\frac{VC}{AA}\right]$ 克分子 子比
3.0(51)	0	∞	6	8.9	16.0	—	100.0	0	∞
2.7(46)	0.365(5)	9.10	5	7.9	15.7	12.4	24.4	75.6	0.32
2.4(41)	0.711(10)	4.05	5	8.1	15.9	6.4	12.6	87.4	0.14
2.1(35)	1.067(15)	2.36	5	9.9	19.8	4.2	8.3	91.7	0.09
1.8(30)	1.422(20)	1.53	4	9.9	25.1	2.8	5.6	94.4	0.06
1.5(25)	1.778(25)	1.02	4	11.2	28.6	2.6	5.1	94.9	0.05
1.2(20)	2.133(30)	0.67	3	9.5	32.6	1.6	3.2	96.8	0.03
0.9(15)	2.489(35)	0.43	3	10.3	35.8	1.3	2.6	97.4	0.03
0.6(10)	2.844(40)	0.25	2	7.9	41.8	1.4	2.8	97.2	0.03
0.3(5)	3.200(45)	0.13	2	9.0	48.2	1.2	2.5	97.5	0.03
0	3.555(50)	0	4	21.1	56.4	—	0	100.0	0

* $d[VC] + [AA]/dt$

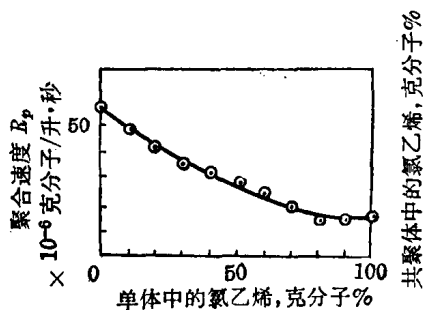


图 3 单体组成与聚合
初速率的关系

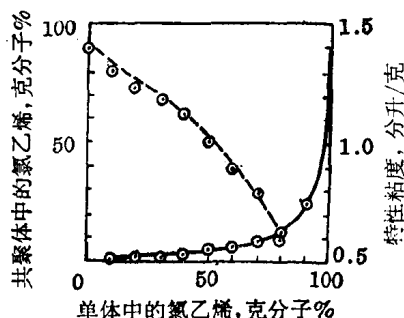


图 4 单体组成与共聚体组成及特
性粘度 ○: 实测值, —: 计算值

表 6 溶剂对共聚的效应

(40°C, [VC]/[AA]=80/20, [AIBN]=10⁻² 克分子/升)

溶 剂	介电 常数	溶解 性*	反应 时间 (小时)	聚合 率 (%)	R_p (%/时)	共 聚 体		
						Cl 含量 (%)	VC 克分子 (%)	AA 克分子 (%)
四氢呋喃	1.68	S	2	11.9	2.7	6.4	12.6	87.4
正己烷	1.89	I	8	5.4	0.7	7.5	14.8	85.2
环己烷	2.02	PS	8	3.0	0.4	7.6	15.0	85.0
对二氧陆圈	2.21	S	5	10.7	2.1	7.3	14.0	85.6
苯	2.28	PS	5	7.7	1.5	5.2	10.2	89.8
甲苯	2.38	PS	5	8.5	1.7	5.2	9.0	91.0
邻-二甲苯	2.57	PS	5	7.5	1.5	5.9	11.7	98.3
醚	4.33	I	5	7.6	1.5	4.2	7.4	92.6
丙酮	20.7	S	5	12.3	2.5	7.5	9.1	90.6

* 表示单体对于溶剂的溶解性: S: 可溶均一系, PS: 部分溶解, I: 不溶不均一系

氯乙烯和 N-羟甲基丙烯酰胺(MMA)的共聚, 如表 7 所示, 也是在对二氧陆圈中以 AIBN 为催化剂下进行的。单体组成与共聚体初速和共聚体组成之间的关系, 如图 5 和 6 所示。由 M. R. R. 求得 $\gamma_1=23.5$, $\gamma_2=0$ (VC)。另外, 还在对二氧陆圈以外的八种溶剂中进行了共聚, 其结果如表 8 所示, 可以看出在四氢呋喃和丙酮中, 有着相当大的聚合速率。共聚体中, VC 的克分子分率在 10% 以上的, 得到的是白色粉末状的, 低于这个数值的, 系块状透明体。另外, 共聚体在水中容易膨润, 稍微有点溶解。这种情况, 当使用稀硫酸时, 可以有若干改进作用, 但在碱性溶液中, 则完全不能溶解。其他对醇、PVC 的溶剂, 几乎是不溶的。

其他的丙烯酰胺类与 VC 的共聚, 有 N-(2-降茨基) 丙烯酰胺和 VC 的共聚, 用过硫酸钾为催化剂, 在乳化液中进行聚

表 7 VC 和 N-羟甲基丙烯酰胺的共聚

(40°C, 对二氧陆圆中, $[AIBN] = 10^{-2}$ 克分子/升)

单 体		聚合 时间 (小时)	R_{P*} (1×10^{-6} 克分子/升·秒)	聚合 率 (%)	共 聚 体			
VC, 毫升 (毫克分子)	MAA, 克 (毫克分子)				Cl 含量 (%)	VC 克分子 (%)	MAA 克分子 (%)	[VC]/[MAA] 克分子比
3.0(50.6)	0	6.0	16.0	8.90	—	100.0	0	∞
2.7(45.5)	0.506(5.0)	2.5	21.4	7.53	7.2	19.1	80.9	0.24
2.4(40.5)	1.011(10.0)	2.5	31.0	10.10	3.4	9.3	90.7	0.10
2.1(35.4)	1.517(15.0)	2.0	38.7	9.80	2.5	6.8	93.2	0.07
1.8(30.4)	2.022(20.0)	2.0	47.7	11.60	2.1	5.8	94.2	0.06
1.5(25.4)	2.528(25.0)	1.5	57.6	10.21	1.4	3.9	96.1	0.04
1.2(20.2)	3.033(30.0)	1.5	68.7	11.78	1.0	2.8	97.2	0.03
0.9(15.2)	3.539(35.0)	1.0	81.9	9.02	1.1	3.0	97.0	0.03
0.6(10.1)	4.044(40.0)	1.0	94.0	10.08	0.9	2.5	97.5	0.03
0.3(5.1)	4.550(45.0)	1.0	107.0	11.05	1.0	3.0	97.0	0.03
0	5.055(50.0)	1.0	123.5	12.48	—	—	—	—

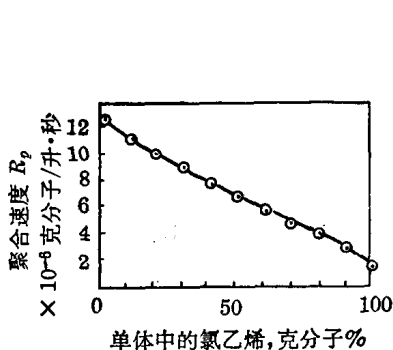


图5 单体组成和聚合初速率的关系 (40°C, 对二氧陆圈中, [AIBN]=10⁻² 克分子/升)

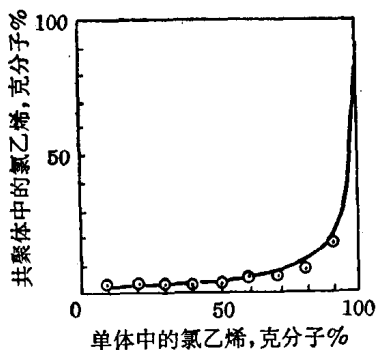


图6 单体-共聚体组成曲线 (40°C, 对二氧陆圈中 [AIBN]=10⁻²克分子/升)

表8 溶剂对共聚的效应

(40°C, [VC]/[MAA]=80/20 [AIBN]=10⁻² 克分子/升)

溶 剂	介电常数	溶解性*	反应时间 (小时)	聚合率 (%)	R_p^{**} (%/时)	共 聚 体		
						Cl 含量 (%)	VC 克分子 (%)	MAA 克分子 (%)
四氢呋喃	1.68	PS	2.0	22.8	11.4	3.6	10.0	90.0
正己烷	1.89	I	8.0	4.2	0.5	5.6	15.1	84.9
环己烷	2.02	I	6.0	6.8	1.1	3.9	10.6	89.4
对二氧陆圈	2.21	PS	5.0	15.1	3.0	3.8	10.4	89.6
苯	2.28	I	5.0	13.3	2.7	6.1	16.2	83.8
甲苯	2.38	I	6.0	10.7	1.8	5.8	15.6	84.4
邻-二甲苯	2.57	I	8.0	14.7	1.8	5.4	14.0	85.4
醚	4.33	I	5.0	18.1	3.6	3.7	10.0	90.0
丙酮	20.7	S	5.0	17.1	3.4	3.9	12.1	87.0

* 表示单体对于溶剂的溶解性, S: 可溶, PS: 部分可溶, I: 不溶

** $d(VC+MAA)/dt$

合,得到的共聚体,可溶于环己酮中,用作为照相软片的,已有专利报道。同样还制得了环十二烷基丙烯酰胺与 VC 的共聚体,

也能在环己酮中溶解。二烯丙基丙烯酰胺与 VC 的共聚体, 较 PVC 有更好的抗张强度和抗张模数, 也有专利。氯乙烯 125 份和二丁基丙烯酰胺 25 份, 在 $35\sim 45^{\circ}\text{C}$, 过氧化苯甲酰的存在下, 反应 24 小时得到的共聚体, 可溶于二氯甲烷、四氢呋喃、丙酮中, 在石油醚、乙醇中不溶。

VC 和三甲胺甲基丙烯酰胺的共聚, 是以 AIBN 为催化剂, 在丁酮中进行的。得出 $Q=0.04$, $e=0.20$ 的值。

此外, 还有三元共聚体, 如氯乙烯-丙烯腈-甲基丙烯酸吡啶酰胺、氯乙烯-丙烯腈-丙烯酰胺等共聚体。

与丙烯腈(AN)的共聚

氯乙烯和丙烯腈的共聚, 由 Doak, Mayo 等求得

$$\gamma_1 = 3.28 \pm 0.06(\text{AN}), \quad \gamma_2 = 0.02 \pm 0.02(\text{VC})$$

以及由 Thompson 等求得的

$$\gamma_1 = 0.052 \pm 0.009(\text{VC}), \quad \gamma_2 = 3.6 \pm 0.2(\text{AN})$$

共聚体已实际用于纤维, 关于这方面的文献很多, 本文主要通过低温聚合催化, 所进行的共聚和 2~3 个共聚体。

尾形等以三-(正)丁基硼-氧类为引发剂, 进行了 VC-AN 的共聚, 所得的结果如表 9 与 10 所示。共聚体的表观熔点, 对聚

表 9 VC-AN 的共聚 [引发剂] = 0.313 克分子/升

单体中的 AN 克分子分率	共聚体中的 AN 克分子分率						
	30°C	0°C	-21°C	-47°C	-52°C	-67°C	-78°C
0.818	0.930	0.947	0.946	0.916	0.955	0.982	0.957
0.613	0.829	0.856	0.980	0.908	0.926	0.920	0.905
0.413	—	0.784	0.780	0.820	0.840	0.840	0.849
0.208	0.505	0.650	0.671	0.690	0.681	0.668	0.695

表 10 AN(M₁)~VC(M₂)系共聚的 γ_1, γ_2

聚合温度	γ_1	γ_2	聚合温度	γ_1	γ_2
30°C	3.0±0.25	0.5±0.2	-47°C	5.7±0.1	0.05
0°C	3.8±0.7	0.2±0.3*	-52°C	4.4±0.7	0.15±0.10
-21°C	4.1±0.1	0.05±0.10*	-78°C	5.2±0.3	0.05±0.15*

* 恐为0.3±0.2, 0.10±0.05, 0.15±0.05 之误——译者

合温度几乎不受影响, 而为共聚体中的丙烯腈含量所决定, 含量增加时, 熔点就上升。并且当共聚体中丙烯腈的含量达到 90% 以上时, 就不能显示出共聚体的熔点, 而在 190°C 发生变色, 300°C 以上分解。这些关系如图 7 所示。南部等用抗坏血酸-过氧化氢为催化剂, 使 VC 与 AN 共聚, 并作了在 5°C, -15°C 和 -30°C 得到的共聚体物性比较。表 11 所示为在 -30°C 下进行的一些聚合反应情况。在 -25°C 时, 由 M. R. R. 求得 $\gamma_1=0.028$

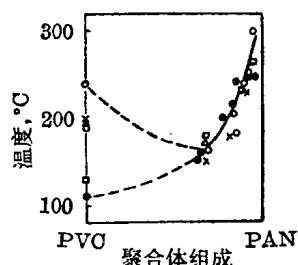


图 7 AN-VC 共聚体的表现熔点

○: -78°C, ●: -67°C,
△: -52°C, ×: -47°C,
□: -21°C, ●: 0°C

表 11 VC-AN 低温共聚 (反应温度 -30°C)

单体组成		反应时间	聚合率	AN 含量
VC	AN	(分)	(%)	(%)
100	0	150	78	0
99.4	0.6	60	6.8	3.2
99.0	1.0	180	10.2	8.0
98.0	2.0	420	12.8	15.5

溶 剂: 水/甲醇=100/80, 乳化剂: 十二烷基苯磺酸盐
引发剂: 过氧化氢 1 克, 硫酸亚铁 0.004 克, 抗坏血酸 1 克

(VO), $\gamma_2=5.5$ 。同一温度下, 此共聚体较同一聚合温度下的 PVC 热收缩率小, 而且其溶解性随着 AN 含量的增加而加大, 20% 以上的, 还能溶解于低温聚合的 PVC 不良溶剂丙酮中。

VC 与含 AN 的多元共聚体, 按 Chapin 等苯乙烯-(M_1)-丙烯腈 (M_2)-VC(M_3) 的三元共聚体论文, 求得的 $\gamma_{12}=0.41$, $\gamma_{13}=35$, $\gamma_{21}=0.04$, $\gamma_{23}=3.7$, $\gamma_{31}=0.067$, $\gamma_{32}=0.074$ 。为了改进 VC-AN 共聚体的性能, 已提出用 VC-AN-醋酸乙烯三元共聚体以改良其白度, 用 VC-AN-丙烯酸酯三元共聚体以使其能用碱性染料染色, 用 VC-AN-乙烯磺酸酯、VC-AN-乙烯磺酸氯、VC-AN-乙烯磺酸、烯丙基磺酸、苯乙烯磺酸等三元共聚体以改善其对染料的接受性, 此外还用 VC-AN-醋酸乙烯-异丁烯磺酸钠多元共聚体来防止这些共聚体在染色缸中丧失透明性。

关于其他的 VC-AN 共聚体, 目前已有报道, 采用 α -氟代乙酸丙烯腈与氯乙烯的共聚体, 可作薄膜、薄片等用。

与烯丙基氮化合物的共聚

Martin 建议, 用二烯丙基丙烯酰胺、三烯丙基羟基三嗪、三聚氰酸三丙烯酯、二烯丙基密胺、二烯丙基乙酰胺、二烯丙基胺、二甲基丙烯胺、二烯丙基尿素与氯乙烯共聚, 以改善其抗张强度、100%模数和破裂强度。作者等也进行了三聚氰酸三丙烯酯(TAC)以及二甲基-4, 6-二烯丙基三聚氰酸酯与氯乙烯的共聚, 如图 8、9 所示。聚合速率随着单体中三聚氰酸三丙烯酯的含量增大而降低。

另有以 VC 90~99 份, 醋酸乙烯 1~10 份, 加入 0.001~0.1

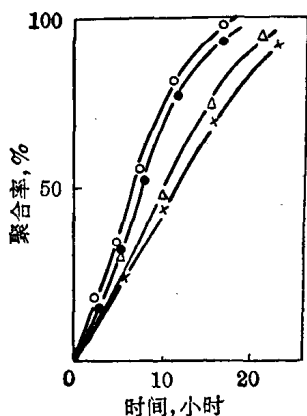


图8 VC 和 TAC 的共聚, 反应温度 56°C , 引发剂 LPO 0.2%
 ×: TAC10% Δ: TAC5%
 ●: TAC1% ○: TAC0%
 (单体组成)

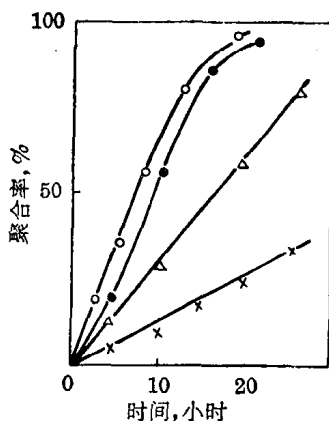


图9 VC 和二甲基-4,6-二烯丙基三聚氰酸酯 (MAC) 的共聚
 ×: MAC10%, Δ: MAC5%
 ●: MAC1% ○: MAC0%
 反应温度 56°C , 引发剂 LPO 0.2%

份三聚氰酸三丙烯酸酯, 用过氧化十二酰 (LPO) 为催化剂, 在 $40\sim 70^{\circ}\text{C}$ 下悬浮聚合得到的共聚体, 具有优良的热稳定性和物理性能。

与马来酸、衣康酸氮化合物的共聚

据英国 ICI 公司的专利报道, 氯乙烯和 N-苯基马来酰亚胺的共聚, 如用 LPO 为催化剂, 进行悬浮聚合得到的聚合物, 其软化点较 PVC 为高。表 12 列出了软化点的变化情况。

还有氯甲基马来酰亚胺 20 份和氯乙烯 80 份共聚, 以提高树脂耐热性的专利。

此外, 为了改良其染色性能, 有乙烯丙烯酸-氯乙烯-N-烯丙

表 12 VC 和 N-苯基马来酰亚胺的共聚体

共聚体中的 N-苯基马来酰亚胺(重量%)	还原粘度	巴克特软化点(°C)	
		1/10	10/10
0	1.2	76	103
11	0.94	79.5	113
21.5	0.8	103	121.5
37	0.87	130	147

基马来酰三元共聚体, 还建议用二甲胺苯基马来酸甲酯或乙酯与氯乙烯-丙烯腈三元共聚或 VC-AN-偏氯乙烯多元共聚体。其他象 VC-AN-单甲基 N-(2, 6 二甲基-4 嘧啶) 衣康酸酰胺或氯乙烯-丙烯腈-偏氯乙烯-单甲基 N-(2-嘧啶) 衣康酸酰胺的多元共聚体的专利亦有报道。

与硫不饱和化合物的共聚

Overberger 等研究了氯乙烯和正丁基磺酸盐的共聚, 取得了如表 13 的结果。单体与共聚体的组成, 如图 10 所示。由

表 13 VC(M_1) 和正丁基乙烯磺酸盐(M_2) 的共聚(70°C)

单体中的 M_2 克分子(%)	反应时间 (小时)	聚合率 (%)	共聚体组成	
			硫含有率(%)	M_2 克分子(%)
4.54	0.75	18.9	4.55	10.36
8.06	0.75	16.9	6.69	16.55
21.87	4.08	10.8	10.90	32.52
47.62	10.11	3.3	13.68	47.09
69.98	46.5	1.0	15.18	57.04
70.83	20.5	1.7	15.64	60.46
89.56	94.0	1.2	17.59	77.51