

A. A. 顿 佐 夫  
〔苏联〕 Г. Я. 洛 佐 维 克 著  
С. П. 诺 维 茨 卡 亚



# 氯化聚合物

化 学 工 业 出 版 社

# 氯化聚合物

【苏联】A. A. 顿佐夫 Г. Я. 洛佐维克

C. П. 诺维茨卡亚著

丁振威 齐平一 译

谢世杰 校

化学工业出版社

## 内 容 提 要

氯化聚合物是国外近年来发展起来的一类新型高分子材料。由于它具有各种各样优异性能（工艺性能、物理机械性能等），便引起人们日益重视。目前在美 国、日本、西 德、苏联、英国和意大利等国家，将氯化聚合物制成多种多样的产品（弹性体制品、塑料制品、薄膜、涂料、粘合剂 等），广泛应用于国民经济各部门、科学技术各领域以及日常生活的各方面。显而易见，氯化聚合物已经成为高分子材料工业中的“后起之秀”。

本书共分为氯化聚合物的制造方法，氯化聚合物的结构和性能，氯磺化聚乙烯和氯化聚乙烯，氯化丁基橡胶和氯化乙丙橡胶，氯化橡胶、氯化聚氯乙烯和盐酸化橡胶五章。对几种主要氯化聚合物（特别是氯化聚乙烯和氯磺化聚乙烯）的制造方法、结构、性能、加工方法以及用途等都作了比较全面而又详细的介绍，因此它对国内有关科研、生产以及教学人员等都有颇大的参考价值。

А. А. Донцов, Г. Я. Лозовик, С. П. Новицкая

ХЛОРИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Издательство «Химия», Москва, 1979

氯 化 聚 合 物

丁振威 齐平一 译

谢世杰 校

\*

化学工业出版社出版

（北京和平里七区十六号楼）

北京顺义燕华营印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

\*

开本787×1092 $\frac{1}{32}$ 印张9 $\frac{1}{4}$ 字数204千字印数1—4,810

1983年10月北京第1版1983年10月北京第1次印刷

统一书号15063·3527定价0.98元

## 译者序

据推测，在今后一个时期内，高分子材料的研究方向将不再致力于探索和合成新的高分子材料，而是转向对现有材料的改性和提高。氯化聚合物生产的迅速发展，在某种程度上证明了这种趋势。仅以氯化聚乙烯为例，它的世界年产量已达到10万吨左右。

聚合物氯化以后，它的一系列性能（包括工艺性能、物理机械性能、化学稳定性以及耐燃性等）可以获得显著改进。加之，氯的原料丰富易得，氯化方法一般也不复杂。因此氯化聚合物，作为高分子材料中一个独立的分支，近年来得到了迅速的发展，它的应用已经涉及国民经济各个领域。

在我国，氯化聚乙烯、氯磺化聚乙烯、氯化橡胶等也有试制或生产，有些已进入推广应用阶段。鉴于本书对一些主要品种的氯化聚合物的制造方法、结构、性能以及用途皆作了全面的具体介绍，因此把它译成中文，推荐给国内广大读者。愿本书对于我国氯化聚合物的生产和推广应用起到一定的参考作用。

在本书的译校过程中，曾得到上海天原化工厂总工程师蒋兰荪和上海化工原料公司董明柏同志的支持和帮助。此外，上海涂料研究所杨永良和天原化工厂施孔新两同志也曾给本书译稿提出了宝贵意见，最后请上海科技情报研究所编辑李云翔对全稿进行审阅，在此一并表示衷心感谢。

限于译校者的水平，书中肯定还会有一些欠妥和错误之处，敬请广大读者批评指正。

译者 1982年3月

## 序 言

在苏联的工业中，正在发展着像氯化聚乙烯、氯磺化聚乙烯、氯化丁基橡胶、氯化橡胶、氯化聚氯乙烯、盐酸化聚异戊二烯埃斯卡普兰（Эскаплен）等各种氯化聚合物的生产。它们在作为弹性体、塑料、覆盖薄膜、涂料、胶粘剂等方面正获得广泛的实际应用；它们的共同特点还在于其制备方法，即都是通过碳链聚合物成品的化学转化而制得。

迄今，无论在苏联或其它国家的书籍中，都还没有见到一部相应的著作，对这类聚合物的结构和性能以及它们的加工特点和制品的性能作过总结。然而，这样的综述却是必要的。这不仅是为了总结业已积累的科技资料，而且在相当大的程度上也是为了更广泛而有效地推广应用卤化聚合物。

本书作者并不打算对每一种聚合物都作系统性的介绍，因为这样势必要在一个章节里详细介绍它们的全面资料（从聚合物的制法和性能直到其制品的性能）。本书叙述方法的优点在于：搞工艺的技术人员可借此迅速确定某聚合物的最有价值的应用范围。这种叙述方法首先会使从事合成的技术人员发生兴趣，因为这种叙述方法为他们介绍了新型聚合物的推广用途。对于从事聚合物加工应用的工艺技术人员来说，重要的是从一系列现有的聚合物中正确地挑选出为制造某一种制品所需要的相应聚合物，因而本书作者为他们提供这样一种可能性，即使得他们对类型相接近的聚合物能进行客观的比较，这一点很重要。因此本书作者所用的叙述方

法是，开始先概括地讨论一些已知的氯化聚合物的制造方法、结构及其性能（包括交联和稳定方法），然后分别介绍各类聚合物的特点、加工工艺、配方设计的规律及其制品的性能。

本书所讨论的卤化聚合物涉及的范围较窄，没有包括溴化聚合物和碘化聚合物，显然，因为这些聚合物尚未得到广泛的实际应用。

化学科学副博士О. Н. 贝略茨卡雅 (О. Н. Бе́ляцкая) 详细地通读了本书的手稿，并且提供了宝贵意见；化学科学副博士Л. В. 基伏兹布尔格 (Л. В. Ги́нзбург) 曾给本书提供了氯化纳特氯丁胶方面的资料。对此，作者表示衷心的感谢。

本书必定会有一些不足之处，作者预先向可能对本书的内容以及编排顺序和叙述方式提出意见的所有读者谨致谢忱。

# 目 录

## 序言

|                                 |    |
|---------------------------------|----|
| <b>第一章 氯化聚合物的制法</b> .....       | 1  |
| 1.1. 聚烯烃的氯化 and 氯磺化 .....       | 1  |
| 1.1.1. 在有机溶剂中氯化 .....           | 2  |
| 1.1.2. 在水悬浮液中氯化 .....           | 3  |
| 1.1.3. 固体聚乙烯的氯化 .....           | 4  |
| 1.1.4. 聚乙烯的特殊氯化法 .....          | 5  |
| 1.1.5. 氯化聚乙烯从反应系统的分离 .....      | 6  |
| 1.1.6. 聚乙烯的氯磺化 .....            | 7  |
| 1.2. 聚氯乙烯的氯化 .....              | 8  |
| 1.3. 聚二烯烃的氯化 .....              | 10 |
| 1.4. 聚二烯烃的盐酸化 .....             | 16 |
| 1.5. 在烃聚合物中引入氯的其它方法 .....       | 20 |
| 参考文献 .....                      | 24 |
| <b>第二章 氯化聚合物的结构和性能</b> .....    | 29 |
| 2.1. 氯化聚合物的分子链结构和聚集态结构 .....    | 29 |
| 2.2. 氯化聚合物的分子结构对其反应活性的影响 .....  | 44 |
| 2.3. 氯化聚合物在物理因素作用下的化学转化 .....   | 46 |
| 2.3.1. 氯化聚合物在加热时的化学转化 .....     | 46 |
| 2.3.2. 氯化聚合物的辐射-化学转化 .....      | 57 |
| 2.3.3. 在紫外光照射下氯化聚合物的化学转化 .....  | 60 |
| 2.4. 氯化聚合物与胺及其衍生物的相互作用 .....    | 61 |
| 2.4.1. 胺和氯化聚合物的结构对反应机理的影响 ..... | 61 |

|                                   |            |
|-----------------------------------|------------|
| 2.4.2. 氯化聚合物与含氨基的低聚物的相互作用 .....   | 67         |
| 2.4.3. 氯化聚合物与胺盐的相互作用 .....        | 69         |
| 2.5. 氯化聚合物与金属、酸以及醇的相互作用 .....     | 73         |
| 2.5.1. 氯化聚合物与金属的相互作用 .....        | 73         |
| 2.5.2. 氯化聚合物与酸的相互作用 .....         | 77         |
| 2.5.3. 氯化聚合物与醇的相互作用 .....         | 79         |
| 2.6. 氯化聚合物与含硫化合物的相互作用 .....       | 79         |
| 2.7. 氯化聚乙烯与巯基咪唑啉的相互作用 .....       | 91         |
| 2.8. 氯化聚合物的其它反应 .....             | 92         |
| 2.9. 氯化聚合物交联过程的胶体化学研究 .....       | 99         |
| 参考文献 .....                        | 108        |
| <b>第三章 氯磺化聚乙烯和氯化聚乙烯 .....</b>     | <b>114</b> |
| 3.1. 氯磺化聚乙烯和氯化聚乙烯的工业产品牌号 .....    | 114        |
| 3.2. 以氯化聚乙烯和氯磺化聚乙烯为基础的塑料 .....    | 125        |
| 参考文献 .....                        | 138        |
| 3.3. 以氯化聚乙烯为基础的弹性体 .....          | 139        |
| 参考文献 .....                        | 160        |
| 3.4. 以氯磺化聚乙烯为基础的弹性体 .....         | 161        |
| 参考文献 .....                        | 189        |
| 3.5. 以氯磺化聚烯烃和氯化聚烯烃为基础的涂料 .....    | 194        |
| 3.5.1. 以氯磺化聚乙烯为基础的涂料 .....        | 195        |
| 3.5.2. 以氯化聚乙烯为基础的涂料 .....         | 213        |
| 3.5.3. 以高度氯化的聚乙烯为基础的涂料 .....      | 216        |
| 参考文献 .....                        | 221        |
| <b>第四章 氯化丁基橡胶和氯化乙丙橡胶 .....</b>    | <b>223</b> |
| 4.1. 氯化丁基橡胶 .....                 | 223        |
| 4.2. 氯化乙丙橡胶(XCKЭИ) .....          | 236        |
| 参考文献 .....                        | 245        |
| <b>第五章 氯化橡胶、氯化聚氯乙烯、盐酸橡胶 .....</b> | <b>248</b> |

|                   |     |
|-------------------|-----|
| 5.1. 氯化橡胶 .....   | 248 |
| 5.2. 氯化聚氯乙烯 ..... | 268 |
| 5.3. 盐酸橡胶 .....   | 275 |
| 参考文献 .....        | 284 |

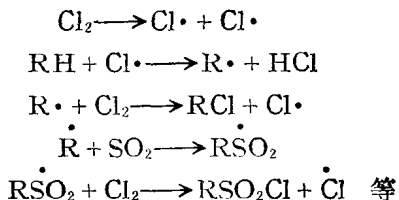
## 第一章 氯化聚合物的制法

### 1.1. 聚烯烃的氯化 and 氯磺化

通过聚烯烃的氯化 and 氯磺化，可以制得一系列的产品。它们的性能因反应的深度 and 反应的进行方法的不同而有明显的差异。这些产品与原料聚烯烃的差别则更大。在文献中，对于以目前已经工业化生产的所有各种聚烯烃（低密度和高密度聚乙烯、等规和无规聚丙烯、聚异丁烯等）为原料的氯化聚合物 and 氯磺化聚合物均有所报道。但是，在工业上获得应用的主要是以不同密度的聚乙烯为原料而制得的各种改性聚合物。

具有工业化价值的氯化聚乙烯 and 氯磺化聚乙烯的氯含量为20~72%。聚合物中的氯含量及其分布决定了最终产品的性能，而氯含量及其分布则与制造方法有关。

在分子氯作用下的氯化反应以及在分子氯 and 二氧化硫气作用下的氯磺化反应按下列自由基链式反应进行：



上述反应过程是在可见光 or 紫外光的辐照、电离射线的辐照以及会分解成自由基的引发剂等的作用下引发的。引发

剂包括有机过氧化物或氢过氧化物（通常为过氧化苯甲酰）、偶氮化合物（偶氮二异丁腈）、金属有机化合物、碘、金属氯化物（ $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_3$ 等）<sup>[1~3]</sup>。除了气态或液态的氯之外，有时还用 $\text{ICl}$ 作为氯化剂。

聚乙烯的氯化 and 氯磺化，通常在有机溶剂或水悬浮液中进行。近年来还研究成功了一些诸如在流化床中将固相聚乙烯氯化那样的方法。还有一些别的氯化 and 氯磺化方法，如采用薄膜或纤维的形态，以及在乳液内或熔融状态下进行氯化 or 氯磺化，但迄今均未获得广泛的工业应用。

### 1.1.1. 在有机溶剂中氯化

聚乙烯在室温下不溶于普通溶剂。但当温度高于  $60^\circ\text{C}$  时，视其结晶程度如何，聚乙烯会溶解于氯化脂烃和氯化芳烃溶剂中。最常用的溶剂是四氯化碳<sup>[2~4]</sup>。当温度接近于它的沸点（ $76^\circ\text{C}$ ）时，它是低密度聚乙烯的一种相当有效的溶剂。高结晶度聚乙烯（低压聚乙烯）的氯化，需要更高的温度（ $80\sim 110^\circ\text{C}$ ）和压力<sup>[2~5]</sup>。

上述改性聚合物的溶解度是随氯含量而变化的。起初，随着氯含量增加到30%以前时，氯化聚乙烯的溶解度不断升高。当氯含量为50~60%时，该聚合物便变成为不能再溶解的了。当氯含量更高时，它又变得能溶解于四氯化碳<sup>[6,7]</sup>。为了克服由于氯化聚乙烯在四氯化碳中的溶解度发生变化而造成的困难，可以采用四氯化碳跟其它一些溶剂组成的混合溶剂。后者列举如下：四氯乙烷<sup>[2,3,4,8]</sup>、三氯乙烷<sup>[9]</sup>、三氯氯甲烷<sup>[10]</sup>、二氯甲烷<sup>[11]</sup>、四氯乙烯<sup>[12]</sup>、一氯代苯<sup>[1,2,3,4,7,13]</sup>或冰醋酸<sup>[1]</sup>。

氯化可用间歇法<sup>[3,4,6,13]</sup>或用连续法<sup>[14~16]</sup>进行。以连续氯化法制得的产品较为均匀。氯化作用一般是在装有大功率

机械搅拌器的标准氯化反应器内进行<sup>[17]</sup>。若用粉状聚乙烯作为基料,则为了防止聚合物粒子相互粘结,可在氯化器中掺入少量氯化聚乙烯<sup>[16]</sup>。

只有在溶剂中进行氯化时,对聚合物的粉碎程度没有严格的要求,此时制得的产物,其氯含量在70%以上<sup>[18]</sup>。这种方法的缺点是:从稀溶液(5~7%)中分离出产品以及从产品中驱除痕量的溶剂都比较困难<sup>[2,3]</sup>。从这个观点上来看,比较有效而经济的方法是在水悬浮液中进行氯化。

### 1.1.2. 在水悬浮液中氯化

这一方法得到广泛应用,是在高密度聚乙烯出现之后。通常添加1~20%二甲亚砷溶液以保证聚合物的溶胀及其氯化的均匀性<sup>[3,19]</sup>。在进行氯化时,悬浮液中聚乙烯的含量为5~20%,它可悬浮于水<sup>[20]</sup>、6~8N HCl水溶液<sup>[21~22]</sup>、浓硫酸<sup>[23]</sup>或0.5~2% CaCl<sub>2</sub>水溶液<sup>[23]</sup>等材料中。在这种情况下,能保证悬浮液在反应过程中具有抗附聚和防止起沫的能力。反应液中还加有2%以下的表面活性剂(月桂基硫酸钠)<sup>[24]</sup>、氯化烷基硫酸钠<sup>[25]</sup>、C<sub>16</sub>~C<sub>18</sub>酸皂、乙二醇的低酯<sup>[26]</sup>、聚(甲撑醚)烷酯<sup>[3,6]</sup>以及乙二醇胺低聚物<sup>[21,27]</sup>。

为了防止静电荷的积聚,要在反应物中掺加季铵盐,例如氯化二甲基月桂基苄基胺<sup>[3,28]</sup>。有时候,在反应物料中掺入填充剂(二氧化钛)<sup>[24]</sup>。

可供使用的反应催化剂是一些与在溶剂中氯化所采用的相同的化合物:例如过氧化苯甲酰或特丁基过氧的丁醇溶液<sup>[2,3,4,21,27]</sup>、过硫酸钠和过硫酸钾<sup>[3]</sup>。若反应温度在110℃以上,即高于聚乙烯结晶相的熔点时,则分子链的氯化反应就进行得均匀。但必须采取适当的措施来防止反应物颗粒发生附聚<sup>[29]</sup>。为了避免颗粒附聚,可将聚乙烯的氯化分两步

进行：首先在低于聚乙烯软化点（110℃）的温度下，使氯化程度达到10~20%；继而在140℃下使氯化程度提高到规定的水平<sup>[3,21,30]</sup>。氯含量高的（达69%）氯化聚乙烯，用三步法制得，即在最后一个阶段，再次将温度降低到100~110℃<sup>[31]</sup>。

所得产品的均匀性决定于原料聚乙烯的粉碎程度。采用高分散性的聚乙烯，并且在1兆帕以下的压力下进行氯化，可以制得性能优良（质地均匀、氯化程度高、稳定性好）的产品<sup>[2,9,13,24]</sup>。

### 1.1.3. 固体聚乙烯的氯化

高密度聚乙烯最适宜于固相氯化<sup>[2]</sup>，而低密度聚乙烯则必须通过特殊处理，将它变成溶胀状态后才能氯化<sup>[32,33]</sup>。可用气态氯或氯与氮的混合气作为氯化剂。当混合气体中的氯含量低于10%时，受到氯化的主要是高密度聚乙烯的无定形部份，因而在氯化产物中含有未被氯化的氯乙烯晶体。若混合气体中的氯含量超过10%，则制得的整个产物都具有无定形结构<sup>[33~35]</sup>。

在进行固相氯化时，需要在粉状聚乙烯中掺入能阻止静电荷产生的添加剂。这种添加剂通常用的是季铵盐，例如氯化十二烷基三甲基胺和氯化十八烷基三甲基胺<sup>[36~38]</sup>、十二（烷）基三乙醇胺的硫酸酯、二甲基苯基月桂基氯、硬脂酰氨基丙基二甲基羟乙酸式磷酸胺<sup>[38]</sup>、二甲基苯基十二（烷）基氯化胺<sup>[36]</sup>。

反应可以在宽的温度范围内、即在-30~+30℃<sup>[39]</sup>、65~90℃<sup>[35,40]</sup>或90~140℃<sup>[35,36]</sup>进行。反应过程可分两步来完成：第一步在低于聚合物软化点（110℃以下）的温度下进行，第二步在更高的温度（110~140℃）下进行<sup>[39]</sup>。

无论是光化学引发的还是辐照引发的反应，温度对它的速度都不会产生明显的影响<sup>[3]</sup>。随反应时间长短的不同，成品中的氯含量可以在4~65%范围内变化<sup>[2,3,25,32,35]</sup>。这显然是由于反应过程具有扩散特性的缘故<sup>[37]</sup>。

在流化床中进行氯化，对工艺和安全技术的要求就比较严格。一般是用紫外线或 $\gamma$ 射线去辐照呈悬浮状态的细粉状聚乙烯（粒径为5.0~20.0微米）<sup>[41~42]</sup>。可以用偶氮二异丁腈作为催化剂<sup>[41]</sup>。为了加快反应进程，可以将温度提高到150~250℃<sup>[3]</sup>，并同时将聚乙烯与不会被氯化的固体添加剂（氧化镁，亚硫酸钠和氯化钠）按1:1的比例混合。反应结束后，用水洗去添加剂<sup>[35]</sup>。在流化床中进行聚乙烯氯化所制得的产品含有40~50%氯，它与固体氯化的产物相比，具有物料较均匀，热稳定性、光稳定性较好以及其它许多优点<sup>[2]</sup>。

#### 1.1.4. 聚乙烯的特殊氯化法

在工业上尚未获得广泛应用的聚乙烯特殊氯化法，包括液氯氯化法、聚合物本体（薄膜、纤维）氯化法以及混合氯化法（第一步用流化床氯化，第二步则在水悬浮液或有机溶剂中进行氯化）等。

在液氯中进行氯化的条件是：在加压下，反应温度为20~25℃；在常压下则为-35℃<sup>[43]</sup>。本反应可在过氧化苯甲酰的参与下<sup>[3]</sup>或在紫外线作用<sup>[2]</sup>和强烈的机械搅拌下进行。视反应时间的长短，所得产物的氯含量能达到69%。

聚乙烯的熔体氯化是用来制取氯含量不高的（0.1%）的氯化聚乙烯的。这种氯化聚乙烯主要用于浸渍剂的生产。反应是在聚乙烯的软化温度（30~40℃）及紫外光的作用下进行的<sup>[3]</sup>。

聚乙烯制的薄膜或纤维可以用气态氯<sup>[2,3,44]</sup>，液态氯<sup>[3]</sup>或氯饱和的冰醋酸<sup>[44,45]</sup>来氯化。

具有一定结构的氯化聚乙烯一般是用二步法制取的<sup>[4,46]</sup>。

### 1.1.5. 氯化聚乙烯从反应系统的分离

在固相、流化床或水悬浮液中进行聚乙烯氯化时，成品的净化仅仅在于驱除微量的氯和氯化氢。聚乙烯在悬浮状态下氯化所制得的产物，需要进行过滤并用热水洗涤，借以除去乳化剂和其它添加物以及残存的氯化氢。洗涤后的氯化聚乙烯，在减压和60℃下进行干燥<sup>[22]</sup>。

从在有机溶剂中氯化聚乙烯后而生成的稀溶液中分离出聚合物，遇到的困难最大。若氯化反应是采用挥发性溶剂（CCl<sub>4</sub>，CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>）进行的话，则借助于热水就可以十分有效地使聚合物沉淀。在强烈的搅拌下，将聚合物溶液以很细的液流倾注入已加热到沸点的水中<sup>[1,3,47]</sup>。为了防止氯化聚乙烯颗粒发生附聚，需掺加硬脂酸-马来酸酐的钠盐<sup>[9]</sup>。

近来，用水使氯化聚乙烯沉淀的方法在工艺上已经作了改进<sup>[3,6,9,46]</sup>。

从稀溶液中分离氯化聚乙烯的其它方法是以应用沉降剂为基础的，沉降剂主要是甲醇<sup>[3,4,15,46]</sup>和异丙醇。它们在-40~+25℃下被送入内装搅拌器的反应系统中<sup>[44,45]</sup>。氯化聚合物的沉淀温度愈高，沉淀下来的聚合物粒径就愈大<sup>[48]</sup>。

要分离出具有相同粒径的聚合物颗粒，可以采用沉降剂-溶剂系统，即甲醇-四氯化碳，甲醇-四氯乙烷等，同时要使反应系统各组份的配比保持不变<sup>[48,49]</sup>。

在加热到150℃的水蒸汽、空气或氮气介质中，将氯化聚合物溶液作雾化处理，可以制得结构较为均匀的聚合物。

在溶剂挥发掉之后，生成的产品粒径为 5.0~20.0 微米<sup>[53]</sup>，产品中的气相杂质可用旋风分离器除去。

倘若氯化聚乙烯是用于聚氯乙烯改性的话，则可以将粉碎的聚氯乙烯与氯化聚乙烯溶液混合，然后在减压和 60℃ 下予以干燥。此法可保证所制得的混合料具有最佳的聚氯乙烯与氯化聚乙烯配比<sup>[50]</sup>。

#### 1.1.6. 聚乙烯的氯磺化

在美国，以工业规模进行的低密度聚乙烯的氯磺化，主要是借助于光化学的方法，在四氯化碳介质中以氯气（120%）和二氧化硫（350%）的混合物来进行的。在不断搅拌下，往聚乙烯的四氯化碳悬浮液中通入氯和二氧化硫的混合气体（两者比例为 1:2），反应温度为 70℃，时间为 24 小时。反应区始终用紫外光照射。反应结束后，将四氯化碳馏出，并用 NaOH 水溶液将磺酰氯水解。本法的缺点是会有部份树脂化的和硫化的产物沉积在紫外光源上<sup>[51]</sup>。

用化学引发剂制取氯磺化聚乙烯的方法已得到推广。此时，为使产品含有 27% 的氯和 1.5% 的硫，氯和二氧化硫的耗量分别为其理论需要量的 130% 和 800%。尽管氯和二氧化硫的耗量较大，但是这种方法的价值在于其设备的制造和保养比较简单，故采用本法是有利的<sup>[52]</sup>。为了提高原料气体的转化率和实现反应过程的连续化，建议采用乙酰环己基磺酰过氧化作为引发剂<sup>[53]</sup>。

连续氯磺化法是一种非常有前途的方法（因生产效率高）。氯磺化过程在一个板式逆流塔中进行：液相（聚乙烯溶液，二氯硫酰和偶氮二异丁腈）自上而下地流动，而含有氯的气相则自下而上地流动。用这种方法时，反应物的接触时间延长，因而产品的产率得到提高<sup>[54]</sup>。

由低密度聚乙烯制取氯磺化聚乙烯的另一些具有工业化价值的方法有：用聚乙烯生产的废料来制取氯磺化聚乙烯和聚乙烯的液相辐照氯磺化法。用后一种方法可保证制得优质产品<sup>[55,56]</sup>。

高密度聚乙烯的氯磺化，如同氯化一样，主要是以固相进行的<sup>[57,58]</sup>。比较有发展前途的是两步法。第一步是在60~80℃下用氯气和二氧化硫来处理高密度聚乙烯粉料。第二步是将含有6%（重量）和15%（重量）以下的氯的反应产物悬浮于水中，并在80~150℃下将氯气通入该悬浮液。所制得的氯磺化聚乙烯，其特点是质量高，氯和硫含量的波动幅度小。

## 1.2. 聚氯乙烯的氯化

随着聚氯乙烯的发展，同时也开始了对氯化聚氯乙烯制造方法的研究。如同其它聚合物（例如聚烯烃）的氯化一样，聚氯乙烯的氯化也可以在溶液、悬浮液（例如氯化烃与水 and 盐酸的混合液）或固相中进行。此外，还有一些尚不具有工业化价值的聚氯乙烯特殊氯化法。

在溶液中制得的氯化聚氯乙烯，主要用来制造各种涂料<sup>[60~63]</sup>和人造纤维。通常，在溶液中受到氯化的是低分子量的聚氯乙烯。用甲醇使制得的氯化聚氯乙烯沉淀并过滤，再将酸洗去以后进行干燥。最终产物是一种含有64~66%氯的白色粉末。以丙酮、醋酸丁酯和苯作为溶剂而制成这种产物的25%溶液可供涂料工业应用<sup>[60]</sup>。

用紫外光，特别是用 $\gamma$ 射线作为氯化反应的引发剂，可制得耐热性较佳和软化点较高的氯化聚氯乙烯。这是因为它具有规整结构的缘故<sup>[61]</sup>。这种氯化聚氯乙烯约有80%以上