

乙烯基醚类

C. E. SCHILDKNECHT 原著

科学出版社

乙烯基醚类

目 錄

一、导言	1
二、制备	1
I. 实验室制备法	1
II. 工业制备法	3
III. 其他制备法	4
三、精制	5
I. 杂质的除去	5
II. 杂质的影响	7
III. 单体的分析	7
四、单体的储运及注意事项	8
I. 毒性	8
II. 稳定处理	9
III. 易燃性	9
五、物理性质	10
I. 沸点及蒸气压力	10
II. 液体密度及比重	11
III. 熔点及冰点	11
IV. 溶解度	11
V. 黏度及膨胀系数	12
VI. 折光指数	13
VII. 热学数据	13
VIII. 红外线透射	13

六、化学性質	16
I. 水解及氫化反應	16
II. 縮醛的生成	17
III. 鹵素及鹵化氫的加成反應	18
IV. 羧酸及氰酸的加成反應	19
V. 其他化學反應	19
七、聚合反應	21
I. 本体聚合及溶液聚合	21
II. 低温离子聚合	23
III. 离子共聚合	24
IV. 游离基共聚合	25
1. 与丙烯酸酯或丙烯腈的共聚合	25
2. 与氯乙烯及偏二氯乙烯的共聚合	27
3. 与順丁烯二酸酐及其衍生物的共聚合	29
4. 与乙酸乙烯酯及其它單体以游离基引發的共聚合	29
八、文獻	32

乙烯基醚类

C. E. 希尔特克納克脫 (C. E. Schilke) (原州藥學院) 原著

一、导 言

本文主要討論已为工業上所注意的脂肪族乙烯基醚类;包括甲·乙烯醚,乙·乙烯醚,異丙·乙烯醚,異丁·乙烯醚,正丁·乙烯醚,2-乙基代己·乙烯醚,2-氯代乙·乙烯醚及二乙烯醚等。低級的烷基乙烯基醚單体在常温常压下为無色揮發性的液体,惟有甲·乙烯醚在大气压下的沸点約为 6°C 。

直到第二次世界大战后,烷基乙烯基醚單体才在工業上应用。在这以前除德国外,對於这單体的化学研究是很少的。因此对乙烯基醚类之用作化学中間体及其在聚合方面的应用,都了解得不够充分。然而,不論在欧洲或美国,都从乙烯基醚类制备出来了一些产物。

一般說来,烷基乙烯基醚的聚合物及共聚物的价值在於它們的柔軟性、可溶性和膠黏性。均聚物是用陽离子聚合方法来制备,它們的性質随着聚合度和反应条件的不同而有很大的差別。以比例較少的烷基乙烯基醚和氯乙烯、偏二氯乙烯、丙烯腈、乙酸乙烯酯及一些其它具有乙烯基的單体,用游离基引發进行共聚,就有可能制备出“內增塑”的聚合物,並已得到工業的应用。

本文未曾述及的其它乙烯基醚类,累普 (Reppe) 和其它工作者已有討論^[21,101-103,127]。

二、制 备

I. 實驗室制备法

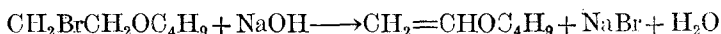
一般說来,在實驗室合成烷基乙烯基醚类是不易进行的。因此

在工業上能用乙炔与醇类在加压下合成，或由縮醛热分解得到这种單体之前，对它們的研究是很少的。下面將談到数种文献上記載的實驗室合成方法，但这些方法大都不会得到較高的产率。

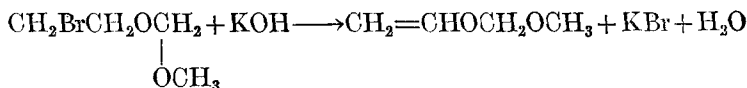
將二乙氧基乙炔与金屬鈉加热，即可得到乙·乙烯醚^[152]：



乙·乙烯醚亦可用乙醇鈉作用於2-碘代乙醚制得^[50]。醚醇类例如2-丁氧基乙醇，不易脫水，但溴代醚类同碱加热則可生成烷基乙烯基醚^[13]：

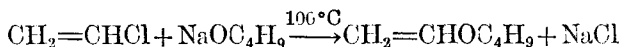


某些乙烯基醚可以很好地將2-卤代乙醇縮醛脫卤化氫而制得^[16,147]。例如，乙烯醇甲醇縮甲醛的制备^[147]：

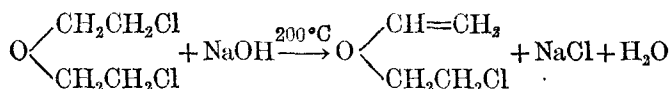


使2.6克分子的2-溴代乙醇甲醇縮甲醛与悬浮在300毫升矿物油中之8克分子的熔融氢氧化鉀相混合。此混合液在攪拌下进行蒸餾，沸点68°C之乙烯醇甲醇縮甲醛，即可由蒸餾液中分离得到。

当用过量之醇作为溶剂时，氯乙烯可以用作乙烯基化試剂，但反应很慢，因而需要压力装置^[99]：



在一篇專利报告上曾談到用111份(本文所述之“份”系指重量)金屬鈉，溶解在1,370份無水正丁醇中，將此溶液与300份氯乙烯置於一压热器中，在攪拌下並於100°C下加热；起初之压力为20大气压，在12小时内压力逐漸降低到8大气压。正丁·乙烯醚的产率以氯乙烯的消耗量計达到90%，並有少量之乙炔产生。累普的專利报告上亦述及用乙撑二氯或乙叉二氯与乙醇及醇金屬加热以制备乙·乙烯醚。2-氯代乙·乙烯醚之制备，可以用2,2'-二氯代乙醚与苛性碱在相当高之温度加热得到^[22,97]：

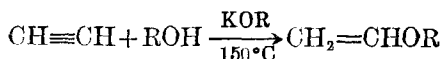


在此反应中有二乙烯醚与对二氧陆圆副产物。2-氯代乙·乙烯醚单体，很易被稀酸所水解，生成氯乙醇与乙醛，但对碱则颇为稳定。

二乙烯醚之制备：在少量氨存在下，於230—240°C使2,2'-二氯代乙醚与苛性钾接触即可得到^[117]。但多种副产物，包括：2-氯代乙·乙烯醚，对二氧陆圆，环氧乙烷与乙炔等，促使产率减低。在稀酸存在下，二乙烯醚很易水解生成乙醛。

II. 工業制备法

由累普所創立並由法本公司 (I. G. Farben) 所發展的乙烯基化方法，是在一种很强的碱性介質中，用已稀釋的乙炔，在加壓下和120—180°C之間，与醇反应来進行的^[10r, 101]：



在累普的一篇專利報告中曾述及：1:2 (容積) 的氮与乙炔混合物与10:1000 (重量) 的氫氧化鉀-正丁醇溶液起反应。此醇溶液置於压热器中，保持150°C，在攪拌下分期加入更多的乙炔，使反应时之压力接近15大气压。理論上的乙炔吸收量約16小时即可完成。所得的正丁·乙烯醚約为理論产率的95%。

上述乙烯基化方法是很危險的，除非利用特殊的裝置和操作技术。關於它們的討論，不在本文範圍以內。为防止爆炸，适当的稀釋乙炔与消除氧的存在最为重要。操作加壓状态的乙炔也是很危險的。有时在專利報告上或在文獻上，有某些具有爆炸性混和物的記載，但並未敘述适当的預防方法。

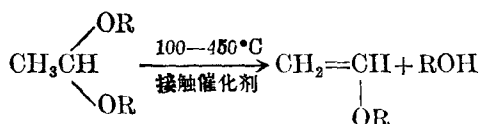
当利用加壓状态的乙炔与醇类进行乙烯基化反应时，對於在加壓状态下的乙炔的操作方法沒有充分的了解及對於所使用之裝置沒有預先試驗之前，是不应当嘗試的。所使用的裝置上亦必須備有安全保護設備^[17, 47]。法本公司所应用的工業上制备烷基乙烯基醚的方法已有文獻記載^[51, 65]。

通用苯胺和膠片公司 (General Aniline and Film Corpo

ration)在乙烯基化反应中,對於安全处理乙炔,曾創立了“揮發器”法(“Carburetor” process)^[5]。利用这一方法以制备乙烯基醚时包括:在相当低的压力和温度下,用醇的蒸气稀释乙炔,然后将此混和物轉移到高压反应部分。高沸点液体,例如:二正丁醇縮乙醛或白色的碳氢化合物油,可以用作反应介質,並約有其重量 1/4 呈絮凝状态的苛性鉀分布於其中。整个系統保証干燥和沒有氧气,以免生成副产物。

甲·乙烯醚之制备,文献上曾有記載^[150]。將甲醇、乙炔混合物在 400°C 下通过被磷酸饱和的活性碳,后者並含有鋅鹽、鎳鹽或銀鹽。但这一方法在工業上並不重要。

克萊孙(Claissen)曾將液体二乙醇縮乙醛、氮苯、及五氧化二磷長時間共热,以制备乙·乙烯醚^[15]。但大量合成时較实用的方法是將縮醛蒸气通过热的接触催化剂,使其分裂^[8,50,144]



多孔性黏土、二氧化鈦或粉狀鋁都可用作催化剂,但較好的产率可用銀或鈀^[3],或其它新近發展的催化剂而得到。在一篇專利报告上記載着:含鈀 10%(重量)的石棉 40 克分散在容量 4 升的反应器中,二正丁醇縮乙醛蒸气在 300°C 下以每小时 500 克速度通过这种接触催化剂,乙烯·正丁醚的产率可达 75%。

乙·乙烯醚可用二乙醇縮乙醛制备:用含鈀 5% 的石棉作为催化剂,反应温度在 280—290°C 之間^[25],縮醛加入的速度为每分鐘 20 滴,其蒸气以氮載荷通过催化剂,后者放在 70×2 厘米的玻璃管中,並用电加热。产物通过用冷水冷却之冷凝器来收集,然后分餾,可得产率为 42% 之粗乙·乙烯醚。最高产率可达 48%。

虽然最近在工業上利用縮醛以制备乙烯基醚类,对产率方面已有所改进,但副产物的分离仍是一个很复杂的问题。

III. 其它制备法

加入少量之硫酸二異丙脂或硫酸,可在气相中使二甲醇縮乙醛,

催化轉化為甲·乙烯醚；在反應區之末端加入氮苯，以阻止再轉化為縮醛。

利用乙炔使丙烯醇乙烯基化時，須應用較低於累普法所採用的溫度。例如，含 15% 氫氧化鉀的丙烯醇（30% 的丙烯醇鉀），於溫度 80—95°C 和 15 大氣壓下，以乙炔處理可以得到乙炔·丙烯醚^[94]。乙炔·丙烯醚極易被稀酸水解；在 80°C 或較高的溫度下加熱，可使單體異構化生成丙烯基乙醛。

在二乙基苯胺中，當有丁醇鉀存在時，在 180—190°C 下，使乙炔與正丁醇作用，可生成乙炔·正丁醚^[30]。在乙炔與醇類的反應中，曾應用氧撐二乙醇的烷基醚作為反應介質，並以乙炔的鹼金屬化合物作為催化劑^[38]。有關這方面的文獻設想乙炔的鹼金屬化合物是進行乙烯基化的活性催化劑。在蘇聯，對於在 30—33 大氣壓，144—168°C 下，乙炔與乙醇之反應動力學曾有所研究^[148]。

用乙炔使液體低級醇在低壓下進行乙烯基化時，曾有建議應用高沸點的稀釋劑^[46]或不應用稀釋劑^[112]。另外，也曾有建議將乙炔與醇的蒸氣通過鹼性接觸催化劑進行反應^[113]，但此法在工業上並不重要。對於利用乙炔使某幾種高級醇進行液相乙炔基化時，鋅或鎘的有機酸鹽可用作催化劑^[105]。

三、精 制

I. 雜質的除去

對於某些應用方面，雖然市售含穩定劑的乙烯基醚可以利用，但在另一方面，例如離子聚合時，則需要單體的小心精制。一般說來，對於聚合作，單體首先應當用水充分洗滌、乾燥和蒸餾。

工業用乙烯基醚單體可能含有少量的醇，因乙烯基醚由後者制備而來；此外尚含有乙醛和縮醛等。對於大多數聚合反應，這些雜質必須除去，以保證反應正常地進行。對於較低級的烷基乙炔基醚（ C_4 或低於 C_4 ），醇類雜質對於水有足夠的溶解度，因此可用水洗滌除去。若有醛存在，用水洗滌亦可除去。縮醛雜質都具有足夠高的沸點，因此最後可用分餾方法除去。

對於乙烯基醚的精制處理，當然是根據最後產物所需的純度要求，以及存在於原料中雜質的本性及多寡而定。但是，在許多情況下，下述的實驗室精制步驟是很適當的。

用等容積之水洗滌乙烯基醚五次，洗滌水須事先用氫氧化鉀將其 pH 值調節在 7—8 之間。為使洗滌效果良好，可用一逆流洗滌裝置。將已洗滌之乙烯基醚用固體氫氧化鉀干燥 3—4 小時。將此液體傾瀉出來或過濾，然後再加入新的氫氧化鉀並用一有填充物之玻璃分餾柱蒸餾，回流比約為 50%。最好採用玻璃填充物，分餾柱至少應當有 5—10 理論板的效率。

對於利用低溫離子聚合製備高聚物所需之烷基乙烯基醚，則可更進一步的進行精制。用鈉線在室溫下處理以除去微量之水份、醇及其他雜質；或與金屬鈉共熱回流。最後將烷基乙烯基醚蒸餾出來。

未經洗滌直接蒸餾，對於除去醇及水溶性雜質是不妥當的。丁·乙烯醚及異丁·乙烯醚與其製備時相應的醇，形成低沸點的共沸物^[140]。

甲·乙烯醚無論在液體或在氣體狀態都可進行洗滌。前者可用冰水洗滌；因為單體易揮發且易燃燒，因此需要特別小心。後者即氣體單體，可以通過洗滌器進行水洗；所用之水須略呈鹼性，以避免水解。已洗滌之單體可用中性或鹼性之固體干燥劑進行干燥，再用金屬鈉處理進行蒸餾，或不用鈉處理，直接蒸餾亦可。甲·乙烯醚最好在高於大氣壓力的情況下蒸餾，例如，每平方吋 60 磅之壓力。

在蒸餾烷基乙烯基醚時，水分與具有酸性作用的無機物質，必須小心地除去。由干燥管而來的少量氯化鈣，及由某些陶磁填充物而來的微量具有酸性作用的物質，在蒸餾過程中可以引起聚合作用，使液體變成糖漿狀物。抗氧化的穩定劑並不能阻止由酸性無機物質所引起的聚合作用。在蒸餾時由於熱聚合而引起單體的損失是很少的。在蒸餾殘渣中並未發現有危險的過氧化物存在，因此干燥的空氣並不需要用氮來排除。

較高級的烷基乙烯基醚，例如，2-乙基代己·乙烯醚，或更高級的烷基乙烯基醚，可以利用減壓蒸餾。2-氯代乙·乙烯醚的精制，累

勃尔格(Relberg)曾有討論^[97]。

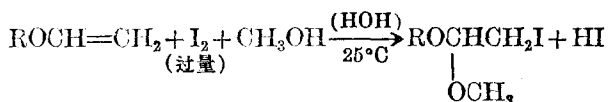
II. 雜質的影响

極性雜質,例如游离醇及游离醛,往往減損烷基乙烯基醚在离子聚合中的聚合特性。这些雜質大概是使弗立得尔-克拉夫茲型(Friedel-Crafts type)催化劑,例如,氯化鋅、氯化鋁、氟化硼及氟化硼-醚等,減低或喪失活性,或遭到破坏。對於乙烯基醚的聚合作用,似乎並不需要微量的像水这样的共催化劑。溶解水或液体水使催化劑有減低活性的趋向,或使單体水解。然而在低温度下,有冰存在时,對於离子聚合並無影响。

III. 單体的分析

西查(Siggia)及其合作者研究了測定低級烷基乙烯基醚純度的方法。用1克当量濃度的硫酸水解烷基乙烯基醚;在硫酸的存在下,用酸性亞硫酸鹽加成反应來測定所生成的乙醛^[142]。終点需要用标准碱以电位滴定來确定。

根据下述反应可以建立一个簡單的分析方法,該法主要根据碘代縮醛之形成,並且乙醛与縮乙醛同时存在沒有干扰作用^[143]:



反应器为一500毫升容量的具有玻璃塞子的广口瓶,放入約25毫升的玻璃珠,用吸管放入50毫升的标准碘溶液(0.1N),然后再放入50毫升的化学純的甲醇,及称量过的液体乙烯基醚試样(約0.001到0.002克分子的試样封於薄壁安瓿中)。將反应瓶塞紧,气密,剧烈搖动使安瓿破碎,放出試样。然后在室温將封好的瓶子振盪10分鐘。對於甲·乙烯醚,振盪特別重要,因为它的沸点低,能存在於气相之中。

反应完了之后,瓶塞与瓶子之边壁皆冲洗干淨,然后用0.1当量濃度的硫代硫酸鹽滴定。因为有甲醇存在,使用淀粉指示剂不太妥当,因此,以最后碘的顏色消失作为滴定的終点。計算按照下式:

$$\begin{aligned} \text{\% 烷基乙烯基醚} = \\ = \frac{(\text{碘溶液的毫升数}) \times (\text{碘溶液当量濃度}) \times (\text{分子量})}{(\text{試样重量}) \times 20} \end{aligned}$$

對於甲·乙烯醚，乙·乙烯醚，正丁·乙烯醚及異丁·乙烯醚，平均偏差為0.2%；由乙炔與醇反應製備的烷基乙烯基醚所帶來的雜質，不發生干擾作用；高級的烷基乙烯基醚，例如十二烷乙烯基醚，十八烷乙烯基醚不能用此法來分析。當有水存在時，它們不溶解，而水是這個方法所需要的。

在德國和蘇聯，乙烯基醚的分析是利用水解方法，使生成的乙醛與脛氨鹽酸鹽反應^[40]。脛的生成需要數小時，用標準鹼溶液滴定至終點。

二乙烯基醚的分析方法是應用與五氧化碘的反應，生成二氧化碘與水，同時放出化學計算量的碘^[15]。

四、單體的儲運及注意事項

I. 毒性

低級烷基乙烯基醚的毒性，雖然沒有充分研究過，但除去有麻醉性作用外，似乎沒有其它害處。被稱為威尼西(Vinethene)與威尼生(Vinesthene)的二乙烯基醚曾多年來被用作呼吸麻醉劑。據估計在1941年曾約有廿五萬多個病人應用過這種麻醉劑^[74,116]。乙·乙烯基醚作為麻醉劑，其效力較二乙烯基醚小些，但在某些情況下，其效力約為乙醚效力的兩倍^[68]。克蘭茨(Krantz)及其合作者曾應用乙·乙烯基醚對於狗、猴和一個人作過試驗。蘇聯工作者認為乙·乙烯基醚能在短時間的外科手術上應用^[36]。對於乙醚、乙·乙烯基醚與二乙烯基醚，很有興趣的是它們的麻醉力量隨着不飽和度的增加而增加。

與安全處理有關的事項，即低級的烷基乙烯基醚與水氣接觸，可以引起水解而生成乙醛及游離醇；與無機酸性物質接觸，甚至在微量的情況下亦可導致劇烈的和危險的聚合作用，例如，與濃硫酸接觸，幾乎可以立刻聚合成糖漿狀或焦油狀的東西，同時揮發掉大部分的單體。

阿得利安尼(Adriani)曾討論過二乙烯基醚的處理方法；以及檢查過氧化物與醚存在的方法^[1]。在處理乙烯基醚時，必須注意有關它們的安定性、易燃性、物理性質和化學性質等的數據。

II. 稳定处理

市售烷基乙烯基醚可能含有少量的碱性稳定剂,例如,0.1% 三羟乙基胺或二-2-乙基代己胺。这些碱性物质可以防止在贮藏时的水解作用,减少可能与少量酸性杂质接触而引起聚合作用之机会。有稳定剂存在之烷基乙烯基醚,可以贮存在玻璃的、钢的、或铁的容器内,并且可与空气接触,只要没有水分即可。

在实验室内,可以把氢氧化钾放在贮存乙烯醚的容器内,这样,烷基乙烯基醚可以贮存一年或一年以上,几乎没有变化。当需要不含稳定剂的纯单体时,例如为进行聚合反应之用,可以用水洗涤,然后干燥和蒸馏。如果将经过精制的烷基乙烯基醚贮存于冷藏箱中,以减小其反应性能之改变,则必须避免被水分沾染,特别是在从冷却的容器中取出来的时候。

化学纯的烷基乙烯基醚及2-氯代乙·乙烯醚在室温下,不会自动地聚合;甚至有氧化物存在,并且加热时,液态的聚合物的形成也是很慢的。然而,另一方面二乙烯醚,即使在室温下,聚合就很快,在阳光下则更快。二乙烯醚普通是用抗氧化型的稳定剂来稳定的。例如芳基胺。

3. 易燃性

低级的烷基乙烯基醚易燃,而甲·乙烯醚,乙·乙烯醚及二乙烯醚,因为其沸点低,在处理时,更易由于醚和空气的混合而引起爆炸。(参考表1)。

表 1 乙烯基醚单体闪点的近似值

[克利威蘭特(Cleveland)开口杯]

单 体	°F	°C	文 献
甲·乙烯醚	-70	-56	[132]
乙·乙烯醚	<0	<-17.8	[40]
异丁·乙烯醚	20	-7	[132]
正丁·乙烯醚	30	-1	[132]

二乙烯醚与不同的气体混合时,其燃烧的界限如下^[53]:

相混合的气体	空气	氧气	一氧化二氮
二乙烯醚蒸气	1.70—27.0%	1.85—85.5	1.40—24.8

五、物理性質

I. 沸点及蒸气压力

表 2

乙烯基醚单体 (CH ₂ =CHR) R	沸 点 760 毫米, °C	蒸 气 压 力		
		21°C 磅/平方吋 (绝对压力)	20°C 毫米汞柱	
甲基	5.0—6.0 ^[132]	6.0 ^[9]	28 ^[132]	105 ^[9]
乙基	35.0—35.5 ^[40]	35.5 ^[9]	6.8 ^[40]	428 ^[9]
異丙基	55 ^[44]	55.7 ^[9]		195 ^[9]
異丁基	82.9—83.2 ^[132]	83.3 ^[9]	1.3 ^[132]	68 ^[9]
正丁基	93.3—93.8 ^[132]	94.1 ^[9]	0.8 ^[132]	42 ^[9]
2-乙基代己基	173—174 ^[44]	177.5 ^[9]		0.90 ^[9]
2-甲氧基代乙基	108.5 ^[44]	108.8 ^[9]		18 ^[9]
2-氯代乙基	108 ^[97]	108.9 ^[9]		19 ^[9]
乙烯基(二乙烯基 醚)	28.49 (765毫米) ^[28]	28.3 ^[117]		

甲·乙烯醚, 異丁·乙烯醚及正丁·乙烯醚的蒸气压力与温度的函数关系, 如图 1 所示:

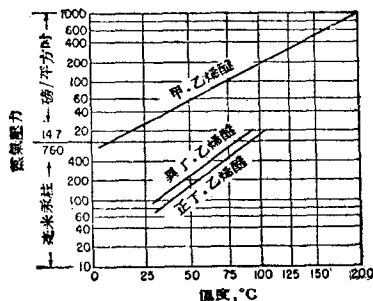


圖 1. 烷基乙烯基醚的蒸气压力与温度的函数关系^[132]

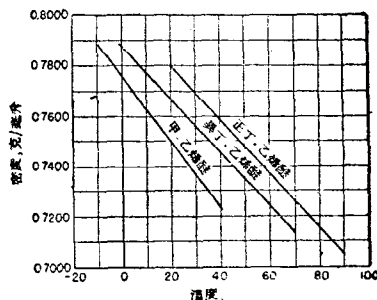


圖 2. 烷基乙烯基醚的密度与温度的函数关系^[132]

II. 液体密度及比重

表 III

乙烯基醚单体 ($\text{CH}_2=\text{CHOR}$) R	液 体 密 度	比重 (20/20°C)
甲基	0.7511(20/4°C) ^[132]	0.7506 ^[9]
乙基	0.7533(20/4°C) ^[40]	0.7541 ^[9]
異丙基	0.7580(20/4°C) ^[44]	0.7545 ^[9]
異丁基	0.7638(25/4°C) ^[40]	0.7706 ^[9]
正丁基	0.7735(25/4°C) ^[40]	0.7893 ^[9]
2-乙基代己基	—	0.8102 ^[9]
2-甲氧代乙基	—	0.8967 ^[9]
2-氯代乙基	1.0475(20/4°C) ^[97]	1.0493 ^[9]
乙烯基(二乙烯醚)	0.773(20/4°C) ^[117]	0.774 ^[117]

甲·乙烯醚, 異丁·乙烯醚, 正丁·乙烯醚的密度与温度的函数关系, 如图 2 所示。

III. 熔点及冰点

表 4

乙烯基醚单体 ($\text{CH}_2=\text{COR}$) R	熔 点 °C	冰 点 °C
甲基	-122 ^[132]	-121.6 ^[9]
乙基	-115 ^[132]	-115.8 ^[25]
異丙基	—	-140.0 ^[9]
異丁基	{ -112 ^[132] -112.4 ^[73]	-132.3 ^[9]
正丁基	{ -92 ^[132] -92.0 ^[73]	-112.7 ^[9]
2-乙基代己基	—	-100.0 ^[9]
2-甲氧基代乙基	—	-82.8 ^[9]
2-氯代乙基	—	-70.3 ^[9]
乙烯基(二乙烯醚)	—	-101.1 ^[25]

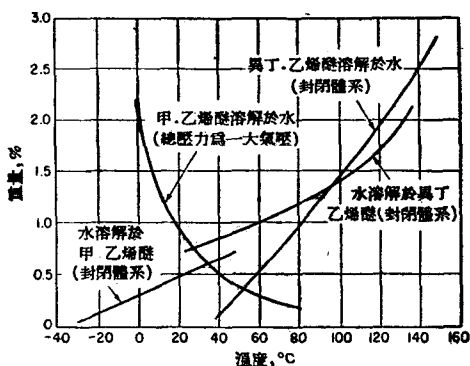
IV. 溶解度

極純的簡單的烷基乙烯基醚单体, 略微溶解於水。在水中的溶解度則因純度与温度而異。

表 5

乙烯醚单体 ($\text{CH}_2=\text{CHOR}$) R	单体在水中的溶解度(重量)% (在 1 大气压下)		水在单体中的溶解度(重量)% (在 1 大气压下)	
	文献[40]	文献[9]	文献[40]	文献[9]
甲基	0.86(22°C)	1.5(20°C)	0.51(25°C)	0.38(20°C)
乙基	0.61(25°C)	0.9(20°C)	0.35(25°C)	0.2(20°C)
異丙基	—	0.64(20°C)	—	0.19(20°C)
異丁基	<0.1(25°C)	0.2(20°C)	0.75(25°C)	0.08(20°C)
正丁基	<0.1(25°C)	0.3(20°C)	0.40(25°C)	0.09(20°C)
2-乙基代己基	—	0.01(20°C)	—	0.05(20°C)
2-甲氧基代乙基	—	8.8(20°C)	—	1.8(20°C)
2-氯代乙基	—	0.3(20°C)	—	0.39(20°C)

甲·乙烯醚在水中的溶解度,在总压力为一大气压时,随温度升高而

圖 3. 乙烯醚與水的相互溶解度^[132]

減小;而異丁·乙烯醚在水中的溶解度則隨溫度升高而增加,表示如圖 3。隨着溫度的上升,水在甲·乙烯醚與異丁·乙烯醚中的溶解度都有增加,表示亦如圖 3。

低級烷基乙烯基醚能溶混或溶解於多種有機溶劑中,例如:醇類、醚類、酯類、酮類及烴類等化合物。

V. 黏度及膨脹系數

表 6

乙烯醚单体 ($\text{CH}_2=\text{CHOR}$) R	黏 度 (厘泊)		膨脹系數 (20°C) 文 獻[10]
	文 獻[73]	文 獻[10]	
甲基	0.319(-20°C)	0.26(2°C)	0.00177
乙基	0.314(0°C)	0.22(20°C)	0.00155
異丁基	0.414(25°C)	0.43(20°C)	0.00135
正丁基	0.440(25°C)	0.47(20°C)	0.00128
2-甲氧基乙基	—	0.85(20°C)	0.0012

VI. 折光率

表 7

乙烯基醚单体 ($\text{CH}_2=\text{CHOR}$) R	折 光 率	
甲基	n_D^{25} 1.3947 ^[132]	—
乙基	n_D^{25} 1.3739 ^[40]	n_D^{20} 1.3768 ^[25]
異丙基	n_D^{25} 1.3830 ^[44]	n_D^{20} 1.3840 ^[31]
異丁基	n_D^{25} 1.3938 ^[132]	n_D^{20} 1.3960 ^[141]
正丁基	n_D^{25} 1.3997 ^[132]	n_D^{20} 1.4026 ^[31]
2-乙基己基	n_D^{25} 1.4247 ^[44]	n_D^{20} 1.4272 ^[41]
2-甲氧基乙基	n_D^{25} 1.4072 ^[44]	—
2-氯代乙基	n_D^{20} 1.4378 ^[97]	n_D^{20} 1.4362 ^[13]
乙烯基(二乙烯醚)	n_D^{20} 1.3989 ^[25, 117]	—

VII. 热学数据

表 8

烷基乙烯基醚	比 热 (卡/克, 25°C)	气 化 潜 热 (在沸点时的計算值) (卡/克)
甲·乙烯醚	—	104
乙·乙烯醚 ^[40]	0.56—0.57	85.5
異丁·乙烯醚 ^[132]	0.555	74.4(83°C)
正丁·乙烯醚 ^[132]	0.553	77.1(93.5°C)

甲·乙烯醚的临界温度高於 200°C^[78]。

多利佛(Dolliver)及其合作者所报告的氢化热的数据如下^[35]:

	ΔH , 卡/克分子
乙·乙烯醚 + H_2 (355°K)	-26, 740 $\pm$ 13
二乙烯醚 + 2H_2 (355°K)	-57, 236 $\pm$ 29

正丁·乙烯醚聚合达到黏液状态的低聚合物时, 其聚合热为 14.4 千卡/克分子^[139]。

VIII. 紅外線透射

圖 4 所示为七种乙烯基醚样品的紅外線透射曲線^[41]。甲·乙烯醚与異丙·乙烯醚的曲線是根据气体的單体在 10 厘米的槽中得到

