

PIANERLÜYIXI

J I Q I GONGJUWU

偏二氯乙烯及其共聚物

〔苏〕Г. Я. 戈尔顿 著

化学工业出版社

81.14
142

偏二氯乙烯及其共聚物

[苏] Г. Я. 戈尔顿 著

乔焕然 謝洪泉 合譯

化学工业出版社

本书共分五章，每章又分若干节，主要对偏二氯乙烯与氯乙烯、丙烯腈以及其他单体的共聚物的制取、特性、加工条件（压制和压铸法），以及用偏二氯乙烯制造塑料、合成纤维、类似橡胶材料和涂料等作了较详细且具体的叙述，而且对偏二氯乙烯共聚物的水分散体也作了介绍，

本书可供有关专业工程技术人员、研究人员等参考。

Г.Я.ГОРДОН
**ХЛОРИСТЫЙ ВИНИЛИДЕН
И ЕГО СОПОЛИМЕРЫ**
ГОСХИМИЗДАТ (МОСКВА·1957)

偏二氯乙烯及其共聚物

乔焕然 谢洪泉 合译

化学工业出版社 出版 北京安定门外和平北路

北京市书刊出版业营业许可证出字第092号

化学工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

开本：787×1092毫米1/32 1956年4月第1版

印张：3 $\frac{1}{32}$

1960年4月第1版第1次印刷

字数：75千字

印数：1—6,000

定价：(10) 0.46元

书号：15063·0652

目 录

序言	3
第一章 偏二氯乙烯	5
性質	5
偏二氯乙烯的制取	9
三氯乙烯的制取(10)偏二氯乙烯的實驗室制造方法(12)偏二氯乙烯 的工业制造方法	13
第二章 偏二氯乙烯与氯乙烯和其它单体的共聚作用	18
共聚作用的意义	18
水乳液聚合	19
共聚物組成的計算	21
与氯乙烯共聚	29
与其它单体共聚	37
第三章 偏二氯乙烯聚合物和共聚物的性質	41
偏二氯乙烯的聚合物	41
与氯乙烯的共聚物	43
与丙烯腈的共聚物	60
与丁二烯的共聚物	61
偏二氯乙烯聚合物和共聚物的鑒定	64
第四章 偏二氯乙烯共聚物的加工和应用	65
含高量偏二氯乙烯的共聚物制品	66
压制和压鑄的制品(66)硬管与軟管(71)单纖維(75)薄膜(83)	83
含少量偏二氯乙烯的共聚物制品	86
涂料产品	87
由偏二氯乙烯可溶共聚物制的纖維	91
第五章 偏二氯乙烯共聚物的水分散体	93
共聚物薄膜的形成及其組成的选择	93
耐寒分散体	97
水分散体的应用	102
参考文献	107

81.14
142

偏二氯乙烯及其共聚物

[苏] Г. Я. 戈尔顿 著

乔焕然 謝洪泉 合譯

化学工业出版社

目 录

序言	3
第一章 偏二氯乙烯	5
性質	5
偏二氯乙烯的制取	9
三氯乙烯的制取(10)偏二氯乙烯的實驗室制造方法(12)偏二氯乙烯 的工业制造方法	13
第二章 偏二氯乙烯与氯乙烯和其它单体的共聚作用	18
共聚作用的意义	18
水乳液聚合	19
共聚物組成的計算	21
与氯乙烯共聚	29
与其它单体共聚	37
第三章 偏二氯乙烯聚合物和共聚物的性質	41
偏二氯乙烯的聚合物	41
与氯乙烯的共聚物	43
与丙烯腈的共聚物	60
与丁二烯的共聚物	61
偏二氯乙烯聚合物和共聚物的鑒定	64
第四章 偏二氯乙烯共聚物的加工和应用	65
含高量偏二氯乙烯的共聚物制品	66
压制和压鑄的制品(66)硬管与軟管(71)单纖維(75)薄膜(83)	83
含少量偏二氯乙烯的共聚物制品	86
涂料产品	87
由偏二氯乙烯可溶共聚物制的纖維	91
第五章 偏二氯乙烯共聚物的水分散体	93
共聚物薄膜的形成及其組成的选择	93
耐寒分散体	97
水分散体的应用	102
参考文献	107

序 言

偏二氯乙烯是一种有机合成的工业产品，其产量比氯乙烯要少得多。其实偏二氯乙烯的聚合物由于其加工的复杂性在现时作为独立的产品来说，其用途还是有限的。但偏二氯乙烯与各种单体的共聚物由于其可贵的工业性质，近十年来已引起研究工作者和工业生产者的重视。用各种单体改变共聚物的组成和改变其组成的比例关系，就可获得各种用途很广的物质。如比较少量的偏二氯乙烯(到20%)与氯乙烯的共聚物，其性质接近于聚氯乙烯，在塑化和非塑化的状态中很易加工。在共聚物中增加 $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ 到30~55%时，于加工温度下能获得很高的流动性，同时在氯化的碳氢化合物，酯及其它有机化合物中有很好的溶解性。因此这种树脂可作为生成化学稳定的油漆涂料薄膜用。含75~90%偏二氯乙烯的共聚物其溶解性不好，能呈所谓结晶态，将它用挤压，压缩和压铸的方法制得化学稳定和耐热的制品。如在美国和英国以沙纶(саран)出名的单纤维，就是用热模压铸法制成的。用偏二氯乙烯共聚物制成的薄膜，除牢固外还具有很小的蒸汽和气体的渗透性，这就是这种薄膜用作包装材料时可贵的特性。可单独应用各种不同组成共聚物的水分散体，其优点在于不用挥发性溶剂即可用其制造薄膜和涂层。上述各例说明这些新高分子产品的技术价值。

但应当指出，目前无论在技术上和经济上偏二氯乙烯共聚物的应用，不能总认为是适当的。如制造绝缘的塑料，有时用氯乙烯聚合物比较适合，价格比较便宜且容易制造。成功地制造含高量偏二氯乙烯的共聚物，很多情况下是取决于热稳定剂

的性質。有时过早地認為共聚物不适用的原因，是热稳定剂选择得不好或不适当。

还在1917年И.И. 奥斯特罗梅斯連斯基(И.И. Остромысленский)已确定偏二氯乙烯热塑加工的性能。但至于細致地研究其性質和制备过程还仅在不久以前开始的。而这种材料的工业制造仅到1940年才开始。

沙綸和与其相似的合成树脂出现后的最初几年，出现了几乎完全可以用它們代替氯乙烯聚合物的可能性。以后由于聚氯乙烯的加工及改性过程有显著的进展，而对偏二氯乙烯的共聚物的兴趣有些低落了。目前由于詳細研究这种共聚物性質及制造条件的結果，确定了其实现的可能性和实际应用的远景以及其应用的范围，在应用的范围方面它比氯乙烯具有一定的优点。

因此，我們整理和总结了有关偏二氯乙烯各种共聚物的制取、特性、加工条件和应用等累积的知識。本书所載偏二氯乙烯的制备方法、其共聚过程、所得共聚物的性質和用途等的描述包括已发表的专题論文、文选、学位论文和部分专利上的內容。同时也进一步闡明国内外工业在这方面的經驗。关于一些产品在文选上数据的某些矛盾，例如基于偏二氯乙烯的电絕緣材料，只好限于論述其共同性質。至于在工业中尚未得到应用或尚未大量生产的共聚物的知識，虽然不完整，我們認為，对讀者同样是有着一定参考价值的。

希望本书內所闡述的材料能对偏二氯乙烯共聚物的生产和应用密切有关的工作者有所帮助。本书作者将以感激的心情接受讀者提出的意見和希望。

Г.Я. 戈尔頓

第一章 偏二氯乙烯

性 質

偏二氯乙烯 $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ (即1,1-二氯乙烯, 不对称的二氯乙烯) 是連奧(Реньо)于1836年首先发现的。这是一种无色而具有輕微的氯仿气味的液体。单体在不同溫度下的比重列于表1。

偏二氯乙烯在不同溫度下的比重 表 1

溫度 °C	比重 克/厘米 ³	溫度 °C	比重 克/厘米 ³
-15	1.2786	20	1.2122
-10	1.2695	25	1.2031
5	1.2603	30	1.1939
0	1.2504	35	1.1848*
5	1.2403	40	1.1759*
10	1.2307	45	1.1669*
15	1.2214	50	1.1577*

偏二氯乙烯的沸点在汞柱760毫米下为31.7°。现将其在不同溫度下的蒸气分压列于表2。

表2内所列举之蒸气分压与斯捷拉(Стелла)(1)的数据十分相近。

偏二氯乙烯的物理化学性質例举如下:

熔点, °C -122.5

* 在相当于偏二氯乙烯蒸气压的压力下测定的。

在不同温度时的偏二氯乙烯蒸气分压

表 2

温度℃	蒸气压毫 米汞柱	温度℃	蒸气压毫 米汞柱	温度℃	蒸气压 大气压*
-35	36.08	0	215.9	40	1.28
-30	48.08	5	268.7	50	1.78
-25	63.33	10	331.8	60	2.38
-20	82.51	15	406.8	70	3.17
-15	106.4	20	495.3	80	4.12
-10	135.9	25	599.0		
-5	172.0	30	720.0		
		31.5	760.0		

折光率 (n_D^{20}) 1.4249**

比热容 卡/克·度 0.277 ± 0.001

蒸发潜热 仟卡/克分子 6.603

聚合热 仟卡/克分子 14 ± 0.5

介电常数 4.77

偶极距 绝对静电单位·厘米 1.403 · 10⁻¹⁸

闪点, °C -11

偏二氯乙烯蒸气与空气的混合物, 当所含 $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ 达 7~16% 体积(爆炸之下限及上限)时即起爆炸。

偏二氯乙烯的反应特性取决于这种化合物的不饱和性和带双键的碳原子旁二个氯原子的存在。氟化氢与偏二氯乙烯化合, 同时氯为氟所取代^[3]; 主要生成 1,1,1-三氟乙烷 CF_3-CH_3 ; 此外, 由于不完全取代而生成一些 1,1-二氟-1-氯乙烷 $\text{CClF}_2-\text{CH}_3$ 。在氯化铝与硝基苯^[4] 生成的络合物存在下氯化氢与偏二氯乙烯很容易结合并生成 1,1,1-三氯乙烷。

由于偏二氯乙烯具有能参与缩合反应和加成反应的性能, 因而可以制备许多较复杂的产品。 $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ 与四氟乙烯在高

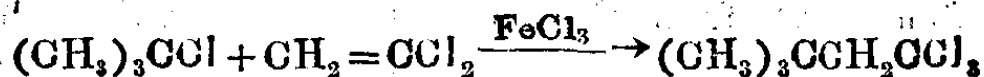
* 是单体的两个试样测出的平均数⁽²⁾。

** 根据其它的数据为 1.4253。

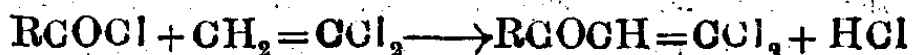
压釜中加热至 160°C 即可生成 1,1-二氯-2,2,3,3-四氟环丁烷^[5]。



在有氯化铝或氯化铁的存在下，偏二氯乙烯能与烷基氯或环烷基氯发生作用。其时发生氯原子的转移和双键的断裂并生成三氯甲基团— CCl_3 ，例如^[6]：



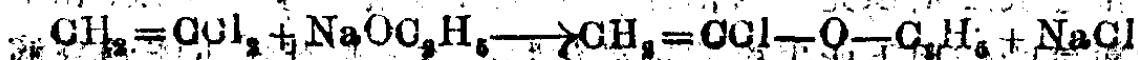
与苯作用时（催化剂是氯化铝）发生弗列杰利—克拉弗季（Фридель—Крафтс）的反应，而制得1,1-二苯乙烯^[7]。乙酰氯在 AlCl_3 参与下的作用是偏二氯乙烯 β -酰化的范例。其时制得1,1-二氯丁烯-1-酮-3。按此型式也可与其它卤酐进行反应。



例如在 AlCl_3 的参与下，偏二氯乙烯与 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$ 相作用生成1,1-二氯戊烯-1-酮-3，而与苯甲酰氯，则生成2,2-二氯乙烯苯基酮^[9]。

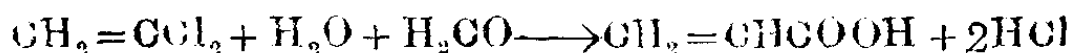
在氯化铝的参与下偏二氯乙烯能转变成比 $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ 沸点更高的化合物（显然，同时会生成低分子的聚合物）。卤素化合物—氯或溴化合物是很容易在第一种情况下生成1,1,1,2-四氯乙烷，在第二种情况下生成1,1-二氯-1,2-二溴乙烷。于偏二氯乙烯中加入浓硫酸就可看到有强烈的作用发生，分解出氯化氢而混合物则显著变黑。从反应的混合物中用水稀释后能分出醋酸，这种反应与大家熟知的从三氯乙烯制取—氯醋酸的方法相类似。

偏二氯乙烯与乙醇钠在无水酒精的介质中于 $70\sim 80^{\circ}\text{C}$ 下生成 α -氯乙烯基乙基醚^[10]。



在这种条件下同时得到等量的异构体 β -氯乙基乙基醚， $\text{CHCl}=\text{CH}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ ，它是较高温度（ 100°C ）下主要的反应产物。

在酸性介质中将偏二氯乙烯与甲醛进行缩合可作为在实际上有意义的反应的例子，这样会取得丙烯酸或丙烯酸的酯^[11]：



从上例中可以了解到偏二氯乙烯具有强大的反应能力，但到目前为止，在这种化合物的化学方面所完成的研究比较少。

偏二氯乙烯具有微弱的生理作用。对粘膜刺激的浓度极限约为0.1毫克/升。偏二氯乙烯的气味与氨及丙烯醇的气味相似，在空气中 $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ 的浓度达到0.2毫克/升时即可感觉出来。偏二氯乙烯较二氯乙烷的麻醉作用弱。在对老鼠的试验中最近的数据表明，使老鼠致命的蒸气浓度为空气中含有15毫克/升的偏二氯乙烯，这与氯苯之毒性相接近。将液体产品滴到家兔的皮上，就会将它激怒起来。

由于偏二氯乙烯的挥发性很大（在单体敞口蒸发时）吸入它的蒸气^[12]就会引起严重中毒。

所有偏二氯乙烯的工作者们都会碰到它的聚合性能。特别是不含阻化杂质的纯单体剧烈地发生聚合。在空气中氧气存在下，这种单体在室温下几个小时后即成混浊，再进一步则出现聚合物的沉淀。这时很易发现有少量的过氧化物生成（其结构尚未确定），其特点是能从碘化钾的酸化丙酮溶液中分离出碘。在向单体加入阻化剂（酚，酒精，胺）后，则过氧化物的生成和以后的聚合就减慢。用对苯二酚（0.1~0.2%）稳定的工业用的偏二氯乙烯不与空气接触，则能长期储存。至于用以储藏单体的密封包装必须预先通入惰性气体（如用氮气）。应注意在空气中氧气的作用下所生成的过氧化物，在干燥状态下能够分解

而爆炸，所以必須及时地从生产設備中和仓库中除去此种化合物。

不論单体的稳定性如何以及如何防止其氧化，一般在管路和設備中逐渐沉积的聚合物沉淀中含有过氧化物。在聚合前可以用5%亚硫酸鈉溶液或10%苛性鈉溶液^[13]、或硫酸鉄^[14]的酸化水溶液将氧化产物从单体中洗去。可以用热水洗刷設備，使聚集在設備內的沉淀中的过氧化物分解。

偏二氯乙烯与氧气的互相作用看来是相当复杂的过程，同时形成各种不同的化合物。对于氧化反应机理和反应产物的組成較詳細的研究至今还未进行。有关于氧化时生成甲醛，光气、氯化氢等的知識^[13]。

当使用偏二氯乙烯作为共聚的組份时，必須将单体与阻化剂或稳定剂加以分开（后者是单体制备后加入的）。蒸餾是制备 $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ 的最簡便的方法，但在进行蒸餾时，如有微量的氧存在时，則会生成过氧化物，而后自行产生聚合作用。当生成的偏二氯乙烯聚合物存在时，則共聚作用的产品均匀性就变坏。因此在試驗室工作时建議将单体在除去氧杂质的氮气中进行蒸餾。

在未蒸餾的偏二氯乙烯加1%的乙醇（阻化剂）是很合适的实用的方法（“軟”稳定法），这对于共聚过程并无影响。在这种情况下冷却到 0° 的餾份既不氧化也不聚合，至少能保持一昼夜。单体氧化的速度实际上随着乙醇数量的增加而直接下降^[15]。用乙醇稳定的单体的蒸餾可以在試驗室条件下进行，而不用氮气，而在工业生产条件下，則应用含有达2%氧的氮气来送风。

偏二氯乙烯的制取

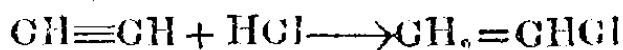
制取偏二氯乙烯的主要工业方法就是将1,1,2-三氯乙烷去

氯化。这种反应可于气相中在较高温度下进行。但在这种情况下除偏二氯乙烯外还生成其它反应产物。在工业中常常应用比较简单的方法——即在碱的水或乙醇溶液的存在下除去氯化氢。

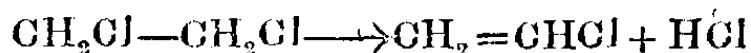
三氯乙烯的制取

原料三氯乙烯可以用氯化二氯乙烯的方法，或用氯与氯乙烯化合的方法制得。方法的选择取决于经济情况和所能得到的原料情况来确定。

氯乙烯是从乙炔和氯化氢制得的：

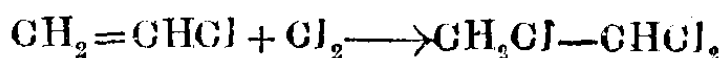


目前在大规模的生产中已采用这种方法。在合理利用氯化氢的条件下同样可以采用二氯乙烯的热分解



以便从氯乙烯制取三氯乙烯。在这种情况下显然可以不分离出氯乙烯，而将热分解的气态混合产物直接制取 1,1,2-三氯乙烯。

氯气对氯乙烯的加成反应



已在第二次世界大战时期在德国实现^[14]。将两种气态组份通入装有填充物(废铁块)的塔中，在设备中氯气与铁作用生成的氯化铁即是此过程的催化剂。为了导出在氯化放热反应所放出的热量，连续用在系统中循环的冷却了的三氯乙烯淋洗塔。用这种方法制得的产物含有极少量的多氯化物，并且能直接用来去除氯化氢而不预先精馏。

用氯化 1,2-二氯乙烯的方法制取 1,1,2-三氯乙烯可以有各种不同的方法。其中包括光化学的方法，有液相的和汽相的。也可能在过氧化物引发剂或其它能分解生成游离基的化合物参

与下，不用光的作用而在液相中进行氯化。这种方法在工业中应用是有前途的。在适当的条件下二氯乙烷的蒸气在催化剂参与下能与氯气发生作用。所有的方法有个共同的特点，便是在反应达到一定程度后，都生成多氯化物。因此不得不用大大过量的二氯乙烷(35~50%)来进行反应。

液相过程的生产能力虽小些，但其设备构造较简单，且操作容易(能氯化到所需要的深度)。

以氯气与氯乙烯结合为基础的方法，具有许多优点，其中包括很高的生产能力及设备的紧凑。直接制取浓三氯乙烷(不低于95%)的可能性同样也有相当重要的意义。利用从乙炔中制取的氯乙烯时，生成三氯乙烷所消耗的氯气总量最少。氯化二氯乙烷的方法可以在具有廉价原料的情况下使用。实施过程时必须使生成的多氯化物为最少。

用乙烷和氯气制造1,1,2-三氯乙烷的方法，在文献中阐明得较少，但从扩大原料的可能性的观点来看，它是具有一定意义的。但在上述情况下，必须考虑生成某些异构体1,1,1-三氯乙烷的可能性，是否能用其制取偏二氯乙烯，迄今尚未研究过。

用乙烯与两个氯原子相化合的方法所制得的二氯乙烷含有少量1,1,2-三氯乙烷，它是由于氯化反应的副反应与置换反应而生成的。利用副产物三氯乙烷是很有意义的。

此外，改变制取二氯乙烷的条件，可以制造含多量三氯乙烷的原料产品。

现在将在试验室和生产条件下许多制取偏二氯乙烯的方法简述如下。至于由醋酸三氯乙酯和1,1,1,2-四氯乙烷中制备偏二氯乙烯的方法只能在试验室合成上应用。

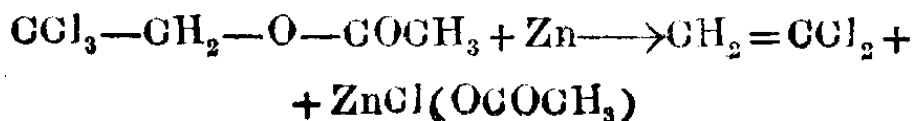
偏二氯乙烯的实验室制造方法

碱对1,1,2-三氯乙烷的作用 所用的三氯乙烷是用光化氯化法或在引发剂（过氧化或其他性质的，能分解生成游离基的化合物）的存在下从1,2-二氯乙烷制取的。在白热的灯照射试剂的情况下反应能在70~75°下进行，当反应混合物中的三氯乙烷含量达到50~60%时即停止氯化。其时附带生成的多氯化物（主要是四氯乙烷）不超过5~7%。所用的氯应当完全没有氧的杂质存在；如果在氯气中含有近1%的空气，就会看到氯化反应有显著的抑止。

比较纯的1,1,2-三氯乙烷可以在以后用蒸馏的方法将其从反应混合物中分离出。从二氯乙烷制取三氯乙烷的过程要适当地加以控制，测定其反应产物的比重，或定期地称量试验室的反应器。这样就能近似地确定化合氯的数量。

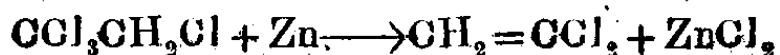
去氢氯化反应可在圆底烧瓶内进行，装有水银封搅拌器、水银温度计、滴液漏斗和带有冷却水夹套的分馏柱。例如装入约300毫升苛性钠水溶液（相当于100%的固碱45克）。将溶液加热到75~78°，然后在连续的搅拌下从滴液漏斗加入134克三氯乙烷，约经3½小时。生成的偏二氯乙烯的蒸馏当加入第一份的三氯乙烷后就立刻开始。为了增加单体的产量，必须再加热20分钟。由分馏柱出口的蒸气温度要保持在31.5~33°，这可调节分馏柱夹套内冷却水的供应办法来实现。偏二氯乙烯的产率达到90~93%。

锌对醋酸三氯乙酯的作用 根据法沃尔斯基（Фаворский）和伊奥则奇（Юцич）^[16]的方法，用金属锌与醋酸三氯乙酯作用也很容易制取偏二氯乙烯：



在装有迴流冷凝器的烧瓶内，放入30克鋅屑和 100克98%的乙醇，然后在半小时内再均匀地傾入28克醋酸三氯乙酯。反应是很强烈的，須用水将烧瓶冷却。所得的产物在水浴上加热，进行蒸餾，然后用蒸餾水稀释，这样就分离出“重油”，再将其精餾，分离出偏二氯乙烯。可收集到某些气态餾份作为反应的副产物。这就是在鋅的作用下，还原反应的结果所生成的氯乙烯。

从1,1,1,2-四氯乙烷中除去氯 在1,1,1,2-四氯乙烷与鋅的作用时发生去氯作用。其結果得到产量很好的純偏二氯乙烯^[8]：



在2~10%氯化鋁存在下于20—40°用氯化氢与1,1,2-三氯乙烯化合的方法^[17]，能很容易地制得原料1,1,1,2-四氯乙烷。偏二氯乙烯是在这样的装置中制备的：圓底烧瓶上装一玻璃柱，柱中装满鋅粒。在它的上部再接一迴流冷凝器和滴液漏斗，通过此漏斗将1,1,1,2-四氯乙烷引入。注水于烧瓶内并加热至沸腾。水蒸汽在迴流冷凝器内冷凝，冷凝液应当均匀地流过填充柱。然后开始加入1,1,1,2-四氯乙烷，加入的速度为使后者在經過柱时能与鋅充分起反应。迴流冷凝器中水的温度必須在 30°左右。蒸餾液实际上是純的偏二氯乙烯。将其干燥并蒸餾。

偏二氯乙烯的工业制造方法

在工业条件下制取偏二氯乙烯是采用三氯乙烷的碱性去氯氯化法。在水的存在下1,1,2-三氯乙烷与氢氧化鈉或氢氧化鈣是比較容易起反应的。生成的偏二氯乙烯即行蒸餾出来。在利用烧碱的情况下过程能在較低温度下进行，用石灰乳时就必須要有强烈的搅拌，同时减少起沫的可能性，相应地就增加了設備的利用系数。但在可以用石灰乳代替苛性鈉时，采用烧碱是