

聚氯乙炔 及 氯乙炔共聚物

F. 凱 那 著



化学工业出版社

15.12.17.4

6

7 Q 325.3

11-1

人造材料化学工业专业丛书

聚氯乙烯及氯乙烯共聚物

F. 凱 那 著

聶 湯 谷 译

本书是一本综合叙述聚氯乙烯及氯乙烯共聚物的专著，内容全面，资料也较丰富。

全书共分五篇。第一篇叙述氯乙烯聚合物及共聚物的各种制造方法，各种后处理过程(如气处理、稳定化、硬化、软化、塑化等)，以及与其他天然或人造材料的混合加工。第二篇论述聚氯乙烯及氯乙烯共聚物的化学成分与性质，以及在工业应用上的重要性能，对于水、溶剂、化学药品的抵抗能力。第三篇介绍聚氯乙烯及氯乙烯共聚物的化学及物理试验方法，化学反应和加工所用聚合物溶液、乳浊液、糊浆的制造方法。第四篇叙述氯乙烯应用上最重要的加工方法(如有屑加工与无屑加工)；以及将其制成各种形状(如海绵体、软管、硬管、薄膜、模板、线、纤维等)的方法，并叙及热塑性塑料的熔接方法。第五篇介绍聚氯乙烯产品的各项用途。

本书对从事于氯乙烯聚合物与共聚物的生产和研究的工程技术人员，以及化工学院和化工中等技术学校有关专业的师生，是一本有价值的参考文献。

本书译出后，曾经吴东岱、王德全、吕烈文、邱纪雄、焦书科等审订，李灿茂文字加工，最后经宋履恭校订。

Polyvinylchlorid

und

Vinylchlorid-Mischpolymerisate

von

Dipl.-Ing. Dr. techn. Franz Kainer

patentsnwsit in Heidelberg

Springer-Verlag

Berlin/Göttingen/Heidelberg

1951

* * *

聚氯乙烯及氯乙烯共聚物

聃湯谷 译

*

化学工业出版社出版(北京安定门外和平里七区八号)

北京市书刊出版业营业登记证出字第120号

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本：787×1092毫米^{1/16} 1964年5月北京第1版

印张：35

1966年5月北京新1版第1次印刷

字数：600,000

印数：1—1,219

定价：(科六) 4.45元

书号：15063·1028

(根据中国工业出版社原书重印)

序 言

用人工方法合成的、由简单的单体聚合而成的各种合成材料中，聚氯乙烯及其同系物，如经过氯化的聚氯乙烯及氯乙烯共聚物，占有很重要的地位。

聚氯乙烯及氯乙烯共聚物是一种极有价值的材料，它可以广泛地应用于各工业部门和日用品方面。现在，几乎没有一个工业部门或日用品方面不应用聚氯乙烯或氯乙烯共聚物的。

聚氯乙烯具有许多宝贵的性质与广泛的用途，因此它是合成材料中的主要品种之一。此外，在聚氯乙烯中加入增塑剂后，能变为软似橡胶的物质，但却没有软橡胶的缺点。

聚氯乙烯及氯乙烯共聚物的制造与加工，近年来在国外已获得异常迅速的发展。现在能够大量生产聚氯乙烯塑料，不但是由于原料单体的制备有了更经济的方法，同时也是由于能够掌握了聚合技术的结果。研究工作者在研究氯乙烯的工业制造方法及其聚合技术方面付出了长年累月的劳动，在开辟各种聚合物的应用途径方面也做了不少工作。

关于聚氯乙烯及氯乙烯共聚物方面的专著，除了作者前些年出版的“聚合工艺简明教程”之外，几乎还未见出版*。本书的目的是要填补这方面的不足。

在本书的引论中，对氯乙烯的一些工艺制造方法作了简介，在第一篇内叙述了制造氯乙烯纯聚合物及共聚物的各种方法，各种后处理过程，如氯化、稳定化、硬化、软化、塑化等以及与其他天然与人造材料的混合加工。

其次，叙述了聚氯乙烯及氯乙烯共聚物的化学成分与性质及其在工业应用上的重要性能，对水、溶剂、化学药品等的抵抗能力。关于聚氯乙烯的化学及物理试验方面，在第三篇内综合叙述。

本书还简述了氯乙烯聚合物及其共聚物的化学反应，并详述加工所用的聚合物溶液、乳液、糊浆等的制造方法。

在第四篇中介绍了聚氯乙烯最主要的加工方法如有屑加工与无屑成型等，同时还叙述了将其制成各种形状，如海绵体、软管、硬管、薄膜、薄片、线、纤维等的方法，以及热塑性塑料的焊接方法。

最后在第五篇中介绍了聚氯乙烯产品的各项用途。

在本书的范围内，不可能对于所有的方法、工艺程序等进行评价，这首先是因为许多新方法尚未经过实践验证。但是，如已有批判性的文件发表，则虽有相反的论调，在本书中也加以考虑和叙述。

F. 凱那

* 近年来，国外相继出版了有关这方面的资料——译者注。

目 录

引 论

I. 氯乙烯	13
A. 制造	18
裂解脱氯化氢法(13) 氯化氢加合法(17) 由乙炔与二氯乙烷反应(26) 由乙烯 或乙烷氯化(27)	
B. 精制	27
C. 贮藏	28

第 一 篇

聚氯乙烯、氯乙烯共聚物及含聚氯乙烯混合料的制造

第一章 氯乙烯的聚合	29
A. 聚合机理	29
B. 聚合速度	30
C. 分子量与聚合度	30
D. 聚氯乙烯的分子结构	31
第二章 聚合方法	34
A. 光聚合	34
B. 热压聚合	35
C. 引发聚合	36
D. 溶液聚合	42
E. 乳液聚合	44
在水介质中(45) 在非水介质中(52) 聚氯乙烯乳液的处理(52)	
F. 悬浮聚合	53
G. 特殊聚合法	54
低分子量聚氯乙烯(54) 可溶性与不溶性聚氯乙烯(54) 粉状聚氯乙烯(57)	
第三章 氯乙烯的共聚物	57
A. 与碳氢化合物的共聚物	60
炔烃(60) 丁二烯(61) 二乙烯苯(63) 乙烯(63) 高级烯烃(66)	
苯乙烯(66) 茚烯(68) 芳香族烃(68) 杂环烃(68)	
B. 与卤代烃的共聚物	69
2-卤-丁二烯-[1,3](69) 氟乙烯(69) 偏二氯乙烯(70) 1-氯-1-溴乙烯(74)	
三氯乙烯(74) 氟乙烯(74) 烯丙基氯或甲基烯丙基氯(75) 甲基丙烯 氟(75) 卤代苯乙烯(76)	
C. 与醇及醚的共聚物	76
乙烯醇(76) 烯基苯酚(77) 烷基乙烯醚(77) 不饱和醚(78) 1,3-二 氧戊环(78)	
D. 与酮类及羧基烃	78
乙烯酮(78) 烯属羧基化合物(78)	
E. 与酰胺及内酰胺的共聚物	79
乙烯基磺酰胺(79) N-乙烯内酰胺(79)	
F. 与酸类及其衍生物的共聚物	79

烯类羧酸(79) 乙烯酯(79) 不饱和酸的乙烯酯(87) 羧酸及正羧酸的 α ,
 β -不饱和酯(87) 不饱和酸或其衍生物(87) 丙烯酸或其衍生物(87) 甲
 基丙烯酸酯(92) 脂肪酸酯(94) 脂肪油(94) 亚烷基乙酰乙酸酯(95)
 烯类二元羧酸或其衍生物(95) 乌头酸酯(99) 烯类多元羧酸(99) 酸酐
 (99) 不饱和醇酸树脂(100)

第四章 聚氯乙烯及氯乙烯共聚物的商品 101

第五章 聚氯乙烯及氯乙烯共聚物的后处理 104

A. 氯化 104

B. 稳定化 108

C. 硬化 119

D. 硫化 122

E. 塑化 122

甲、增塑剂(123) 乙、增塑剂用量(149) 丙、增塑剂的选择(150)

丁、增塑剂的使用(152)

F. 润滑剂 158

第六章 含聚氯乙烯的混合料 158

A. 与合成聚合物的共混 158

聚丁二烯(158) 丁二烯共聚物(159) 聚二乙烯苯(161) 聚异烯类(161)

聚苯乙烯(161) 聚偏氯乙烯(162) 聚乙烯醚(162) 聚丙烯酸(162)

聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯(162)

B. 与聚酰胺类的共混 163

C. 与醇酸树脂及线型聚酯的共混 163

D. 与酚醛树脂的共混 164

E. 与脲醛树脂的共混 164

F. 与甲醛-蒽烯反应物的共混 165

G. 与甲醛-三聚氰胺树脂的共混 165

H. 与酮类树脂的共混 165

I. 与松香酯的共混 165

J. 与天然橡胶的共混 165

K. 与烃类的共混 166

第 二 篇

聚氯乙烯及氯乙烯共聚物的成分和性质

第一章 化学成分 167

第二章 化学稳定性 168

A. 耐水性 168

B. 耐溶剂性 169

聚氯乙烯(169) 氯乙烯共聚物(169) 塑化聚氯乙烯(171)

C. 耐化学药品性 172

无增塑剂的聚氯乙烯或氯乙烯共聚物(175) 塑化聚氯乙烯或氯乙烯共聚物(178)

D. 在废气及腐蚀性气体中的耐用性 182

第三章 物理性质 184

A. 颜色 184

B. 螢光色	184
C. 機械性質	184
第四章 熱性能	187
第五章 電性能	188
第六章 生理作用	190

第三篇

聚氯乙烯及氯乙烯共聚物的檢驗

第一章 聚氯乙烯的檢驗	192
A. 化學檢驗	192
定性試驗(192) 定量試驗(193)	
B. 穩定性的試驗	196
化學穩定性(196) 熱穩定性(197)	
C. 分子量的測定	200
粘度的測定(200) K值的測定(200) M數的測定(201)	
D. 物理檢驗	202
E. 工藝試驗	203
第二章 塑化聚氯乙烯的檢驗	205
A. 化學檢驗	205
B. 物理性能的測定	208
第三章 含增塑劑的電纜包皮料的檢驗	210
A. 增塑劑含量的測定	210
B. 穩定劑及乳化劑含量的測定	210
C. 填料含量的測定	210
D. 聚氯乙烯含量的測定	210
第四章 聚氯乙烯糊漿的檢驗	211
A. 粘度的測定	211
B. 流動性的測定	211

第四篇

聚氯乙烯及氯乙烯共聚物的加工

第一章 聚氯乙烯及氯乙烯共聚物的化學反應	213
A. 與醛類	213
B. 與酮類或酮縮醛	213
C. 與羥胺	213
D. 與蛋白質	214
E. 與酸	214
F. 酯化	214
G. 酯交換	214
H. 皂化	214
第二章 機械加工	216
A. 處理形狀	216
溶液(216) 聚氯乙烯乳液(220) 聚氯乙烯懸浮液(221)	

- 可逆的悬浮聚氯乙烯(222) 聚氯乙烯糊(223) 透明聚氯乙烯(227)
 聚氯乙烯粉(227) 多孔性聚氯乙烯(229) 聚氯乙烯的着色(231)
 含填料的聚氯乙烯(232)

第三章 聚氯乙烯及氯乙烯共聚物的成型加工	233
A. 有骨加工.....	233
B. 无骨成型.....	234
聚合时的成型(234) 聚合后的成型加工(235) 由聚氯乙烯及其他合成材料混合制成的模制品(251)	
第四章 特殊形状制品	253
A. 中空体的制造.....	253
浸渍法(253) 搪制法(255) 吹塑法(256) 卷制法(256) 热压法(256)	
B. 吹塑制品的制造.....	257
C. 海绵制品的制造.....	257
D. 软管制品的制造.....	259
E. 硬管制品的制造.....	262
F. 棒材制品的制造.....	267
第五章 板状制品	268
第六章 薄膜、薄片、带类制品	270
A. 不含增塑剂的薄膜制品.....	271
溶液法(271) 含溶剂的糊浆法(273) 仿赛璐珞法(274) 水介质乳液或糊浆法(275) 滚压法(276) 熔融法(278)	
B. 含增塑剂的薄膜制品.....	278
C. 薄膜的改良加工.....	283
耐湿薄膜(283) 不粘薄膜(283) 耐光与耐热薄膜(284) 超强薄膜(285) 无色薄膜(289) 对电不敏感的薄膜(290) 不裂的薄膜或薄片(291) 染色 薄膜或印花薄膜(291)	
D. 薄膜的性质.....	292
E. 混合薄膜.....	296
第七章 丝、纤维和纱的制造	297
A. 制造.....	299
预成型法(299) 熔融法(299) 溶液法(301)	
B. 后处理.....	306
C. 聚氯乙烯纤维的染色.....	309
D. 性质.....	312
E. 混合纤维.....	314
均匀混合纤维(314) 不均匀混合纤维(314)	
F. 短纤维.....	316
G. 绳索.....	317
第八章 纺织品	317
A. 聚氯乙烯纺织品.....	317
B. 聚氯乙烯纺织品的染色.....	318
C. 混合纺织品.....	319

第九章 聚氯乙烯制品的焊接	320
A. 焊接	320
气体焊接(320) 热压焊接(324) 高频焊接(325)	

第五篇

聚氯乙烯及氯乙烯共聚物的应用

第一章 造纸工业	326
A. 纸张的改良加工	326
B. 纸板的改良加工	328
第二章 软片工业	328
第三章 纺织工业	329
A. 纺织品的改良加工	329
纺织品的上光与整修(329) 纺织品的浸渍(330) 纺织品的涂层(334) 夹层 纺织品(336) 纺织品的染色(337) 纺织品的印花(337)	
B. 耐洗纺织品	337
C. 防皱纺织品	338
D. 气球和飞机用织物	340
第四章 服装工业	340
A. 浸渍纺织品	340
B. 涂层纺织品	341
C. 聚氯乙烯薄膜	341
D. 聚氯乙烯纺织品种	345
第五章 毡毯及漆布工业	346
A. 毡毯	346
B. 漆布	346
第六章 制刷工业	347
A. 刚毛	347
第七章 渔业	349
第八章 衬垫与装饰	350
A. 衬垫材料	350
B. 装饰材料	351
第九章 人造革工业	352
A. 制造	352
无衬底的人造革(354) 带毛人造革(356) 有衬底的人造革(356) 掺入聚氯 乙烯的人造革(359)	
B. 人造革制品	360
第十章 制革工业	361
第十一章 制鞋工业	362
A. 鞋带	362
B. 鞋面与鞋里	362
C. 花边皮革	363
D. 皮鞋花边与装饰革	363

E. 鞋底的粘合	363
F. 鞋底料的改良加工	364
G. 鞋底的制造	365
H. 鞋的上部	369
I. 后跟	370
J. 其他鞋类	370
第十二章 清漆与颜料工业	371
A. 清漆制造	371
清漆溶液(272) 清漆乳液(378) 糊状清漆(379)	
B. 清漆的应用	380
橡胶表面上漆(380) 刚纸面上漆(381) 飞机用清漆(381) 金属表面 上漆(381)	
C. 混合漆	385
D. 色料	388
E. 发光颜料	389
第十三章 粘合剂与胶泥工业	390
A. 粘合剂	390
B. 粘合带与粘合薄膜	393
C. 胶泥	394
第十四章 包装工业	394
A. 包装材料的上漆	395
B. 包装材料的复层	396
C. 纤维制包装容器	398
D. 包装用薄膜	399
E. 聚氯乙烯薄膜制的包装容器	402
F. 聚氯乙烯织物制的包装容器	404
G. 容器封口材料	404
第十五章 文具	406
A. 铅笔包皮	406
B. 打字色带	406
C. 打字机幌和盖	406
D. 擦拭剂	407
E. 打印胶垫	407
F. 招牌	417
第十六章 印刷与照相工业	408
A. 重氮法	408
B. 照相石版印刷	409
C. 照相制版	409
D. 照相	409
E. 文件图纸的保存	410
第十七章 化学工业	411
A. 矿物油产品的改良加工	411

B. 杀虫剂.....	412
C. 合成材料工业.....	412
模型及印模材料.....	412
D. 炸药工业.....	413
第十八章 玻璃工业	413
A. 安全玻璃.....	414
B. 有机玻璃.....	415
C. 光学玻璃.....	416
第十九章 防腐蚀	417
A. 容器衬里.....	417
B. 金属管涂复.....	421
外涂复(422) 内涂复(423)	
C. 机器仪表护层.....	423
第二十章 设备制造业	424
A. 管道加工.....	425
弯管(425) 管材连接(426) 连接管件(426) 导管配件(426)	
管路(427)	
B. 隔热材料.....	429
C. 滤器与筛.....	430
D. 隔膜及渗透膜.....	434
E. 密封垫及软垫.....	434
F. 传动带及运输带.....	437
第二十一章 机械工业	438
A. 锻造.....	438
B. 镀铬.....	439
C. 电镀.....	439
第二十二章 电器工业	439
A. 电气绝缘材料.....	440
B. 导线的绝缘.....	446
漆包线(449) 挤压法制导线(449) 薄膜包线(451) 编织线(455) 管包	
线(456) 绝缘导线的修理(456)	
C. 电缆的绝缘.....	457
隔离层(460) 电缆包皮(461) 电缆附件(465)	
D. 绝缘体.....	466
E. 线圈绝缘.....	466
F. 电极.....	466
G. 电阻.....	466
H. 磁芯.....	467
I. 电容器.....	467
J. 发电机.....	468
K. 蓄电池.....	468
L. 干电池.....	469

M. 电气用具.....	469
N. 幻灯罩.....	470
O. 密闭扩音器与扩音喇叭隔膜.....	470
第二十三章 建筑业	470
A. 压制木材.....	470
B. 墙壁镶面.....	471
C. 地板镶面.....	471
D. 街道铺面.....	475
E. 防潮材料.....	475
第二十四章 医学	476
A. 医疗.....	476
B. 牙科用品.....	477
第二十五章 杂项用途	479
A. 固化洗涤剂.....	479
B. 研磨材料.....	479
C. 火柴擦面.....	480
D. 火花塞.....	481
E. 自行车内外胎.....	481
F. 录音材料.....	482
唱片(482) 录音磁带(487)	
G. 玩具及广告模型.....	488
专利索引	489
索引	511

引 論

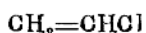
I. 氯 乙 烯

聚氯乙烯及氯乙烯共聚物的原料为氯乙烯，它一般可视为不稳定的乙烯醇的盐酸酯。

氯乙烯的实验式为



其结构式为



氯乙烯在常温下为气体，在常压下， $-13.9^{\circ}C$ 液化为无色液体。

A. 制 造

第一个制成氯乙烯的化学家为雷諾(Regnault)，他于1835年在他的氯化烃类的研究中，已制出了氯乙烯，所用方法是由二氯乙烷裂解脱氯化氢。

制氯乙烯的第二种基本方法，由克拉特(F. Klatte)在格金斯海电化厂(Griesheim Elektron)是在80年后发明的。此法系乙炔与氯化氢直接加合。

上述氯乙烯的两种制造法，多年来在各方面都有所改变，在技术上也作了改进，这将在下面再略述之^①。

在乙炔加合上所用的氯化氢的来源也可用二氯乙烷在一定条件下，使之分解，同样可与乙炔产生氯乙烯。

最后，在一定的操作条件下，采用乙烯或乙烷氯化直接获得氯乙烯的方法，是众所周知的。

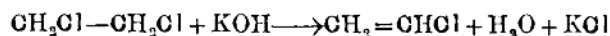
1. 裂解脱氯化氢法

a) 由二氯乙烷

由二氯乙烷裂解脱氯化氢可以用碱皂化法，或用适当的催化剂，但也可以加热至高温来达到目的。

此方法用1, 2-二氯乙烷或1, 1-二氯乙烷均可。

a) 碱皂化法 由乙烯氯化而得的1, 2-二氯乙烷，雷諾^②用苛性钾酒精溶液处理，如下式反应而得到氯乙烯^①：

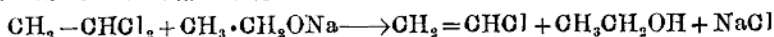


他将二氯乙烷与苛性钾酒精溶液混合后，静置四天，然后加热。

① Kainer, F., Kolloid-Z. 113, 121(1949).

② Regnault, Liebigs Ann. 14, 30(1835).

随后伏尔茨 (A. Würtz) 及弗拉保利 (Frapolli)^① 氏发现, 1, 1-二氯乙烷也可用乙醇钠如下式加以皂化而得氯乙烯,



此后, 关于二氯乙烷的皂化反应曾经多方研究。

奥斯特罗米斯伦斯基 (I. Ostromysslenski)^② 提議的氯乙烯制造法如下:

将100克90%苛性钠溶解在150毫升水中, 加入100克1,2-二氯乙烷及100毫升96%乙醇。沸騰后产生氯乙烯, 产率达理論产量的85%。

由1,2-二氯乙烷裂解脫氯化氢是用与酸結合的药品, 如苛性钠或苛性钾最好与甲醇并用, 因后者較乙醇容易脱水且苛性钠在其中較易于溶解。

碱皂化二氯乙烷以制氯乙烯的方法以后发展为各种方法。

据科馬罗夫 (W. P. Komarow) 氏^③ 等三人的方法, 将二氯乙烷与苛性钠酒精水溶液混合, 当另一部份混合物通过固体苛性钠过滤入反应器內时, 另一部分混合物由注射器注入反应器內, 所产生的氯乙烯連續排出, 并分餾。

据另一建議^④, 由二氯乙烷用苛性碱酒精溶液制取氯乙烯时, 可掺用乙二醇或其醚类 (其中仍含有一个游离羟基者)。

在2.5~3公斤的二氯乙烷中, 加入25克二縮三个乙二醇的一乙基醚及1公斤的粒状苛性钠 (分批加入)。产生的氯乙烯量由加入的二氯乙烷量控制之。

布魯斯氏 (S. L. Brous)^⑤ 則將 1, 1-二氯乙烷在常压下与水及有揮发性的水溶性醇 (如甲醇) 和浓苛性钠碱液处理。此时, 苛性钠量应在二氯乙烷当量以下。

杨氏 (CH. O. Young)^⑥ 則在加压下使 1,2-二氯乙烷用苛性碱水溶液加热皂化。

此外皂化时使用碳酸钠水溶液亦可得氯乙烯, 但同时产生其他副产物^⑦。

对于工业上的大规模制造, 則上述方法皆不适用。

β) 催化裂解脫氯化氢 用催化法可以简单而迅速地进行二氯乙烷的裂解脫氯化氢^⑧。

① Würtz, A., u. Frapolli, Liebigs Ann. 108, 224 (1858).

② Ostromysslenski, I., J. Russ. Phys.-chem. Ges. 48, 1143 (1916).

③ Komarow, W. P., P. I. Pawlowitsch u. S. B. Korotkewitsch, Russ. P. 51962.

④ F. P. 885877, Union des Fabriques des Textiles Artificiels Fabela Soc. An. 各国专利的縮写, A. P. — 美国专利, DRP. — 德国专利, E. P. — 英国专利, F. P. — 法国专利, Holl. P. — 荷兰专利, Belg. P. — 比利时专利, Ital. P. — 意大利专利, Canad. P. — 加拿大专利, Norweg. P. — 挪威专利, Schwed. P. — 瑞典专利, Osterr. P. — 奥地利专利, Schwz. P. — 瑞士专利, Dän. P. — 丹麦专利, Jap. P. — 日本专利, Russ. P. — 苏联专利 (西方国家文献中有这样的縮写), Tschek. P. — 捷克专利, Hung. P. — 匈牙利专利——譯者注。

⑤ A. P. 2041814, B. F. Goodrich Co.

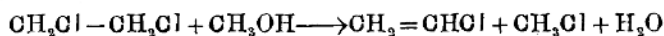
⑥ A. P. 1752049, Carbide and Carbon Chemicals Corp.

⑦ Klobanski, A. L., u. I. M. Dolgopolski, Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. 7, 790 (1934).

⑧ Krczil, F., Techn. Adsorptionsstoffe in der Kontaktanalyse, S. 239, 599, Leipzig 1938.

例如，将1,2-二氯化乙烷与醇或其衍生物在高温下通过氧化铝或活性矾土胶或其他氧化物（如钪、钛、锆的氧化物）或铝、银、铬、锡、铁、铜、钙、铀等的磷酸盐或硼酸盐^①，即能得到氯乙烯。

用甲醇时，其反应如下：



例如，将甲醇与1,2-二氯乙烷在290°C下通过氧化铝则得氯乙烯，同时产生一氯甲烷与水。

巴特博士(Baxter)^②等将用8倍量的水蒸汽稀释后的1,2-二氯乙烷，以高速度通过加热至800~1000°C的装有浮石的反应塔。

不用水蒸汽时，也可用他种稀释剂，如氯化氢、氮或二氧化碳。

用浮石作为催化剂，使1,2-或1,1-二氯乙烷裂解脱氯化氢，以前已由比尔茨(H. Biltz)^③氏采用过。将二氯乙烷气体导至烧红的催化剂上，即会发生裂解。

真德伦氏(J. B. Senderens)^④所描述的工作法采用加热至350°C的氧化铝使1,2-二氯乙烷裂解脱氯化氢。

随后，法本公司(I. G. Farbenindustrie A. G.)^⑤发现了更有效的催化剂——“活性炭”。活性炭能使裂解在250°C温度及在相当的速度下定量地进行。如采用较高的温度（如300~350°C），则在同一时间与同一反应容积内，能使1,2-二氯乙烷的裂解多倍地加速进行。

夫吕格特(J. C. Vlughter)^⑥等氏也用活性炭进行裂解，即将1,2-二氯乙烷在540°C以下的温度下（例如在400~410°C下）通过活性炭。

后来证明，用磷酸活化的或者在活化温度分解出磷酸的物质用活性炭活化作催化剂特别有效^⑦。

将1,2-二氯乙烷蒸汽以高于活性炭的反应能力的数量，通过装有活性炭催化剂的接触管，温度保持在230°C以上，即可获得氯乙烯。

在230°C下，每升催化剂每小时约形成10~30克氯乙烯，在300°C时则能形成110~170克。

未分解的二氯乙烷用凝缩法从氯乙烯中分离出来，再循环使用。反应气内的氯化氢用水洗去，氯乙烯则用低温冷却或用吸收溶剂回收。

由1,2-二氯乙烷催化脱氯化氢以制造氯乙烯，近来在美国取得工业上的重要地位。

① F. P. 805563, I. G. Farbenindustrie A. G.

② E. P. 363009, Imperial Chemical Industries Ltd.

③ Biltz, H., Ber. deutsch. chem. Ges., 35, 3524(1902).

④ Senderens, J. B., Bull. Soc. chim. France(4), 3, 828(1908)—C. r. Acad. Sci. Paris 146, 1213(1908).

⑤ DRP. 585793, I. G. Farbenindustrie A. G.

⑥ Holl, P. 59461, N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.

⑦ DRP. 371691, DRP. 408926, Farbwerke Höchst vorm. Meister, Lucius & Brüning.

用乙烯或含乙烯的气体作为原料。这种气体用蒸馏、热裂、催化裂解、烃合成等方法，其中除了能获得乙烯、乙烷、甲烷、氮以外，也能获得高级烃。

用这种混合气为原料，美国壳牌石油建设公司(Shell Development Co.)^①先以氯化法制出1,2-二氯乙烷，再催化裂解脱氯化氢制成氯乙烯。

在第一个氯化阶段，先在乙烯的双键上加入1分子氯而制出1,2-二氯乙烷，作用温度20~150°C，最好在50~100°C。氯气量应以全部乙烯氯化度为度，应避免过量。氯化在常压或高压下进行，例如在2~15大气压的压力下，同时采用催化剂，催化剂主要是采用氯化钙，它可单独使用或与银、铈、铁、钴、铜、铅、钨、铝、锑的卤化物共用，最好使之形成细粉状或用载体使成粒状（如浮石、硅胶或炭）。

从生成的1,2-二氯乙烷与接触剂（如浮石、石英石或煅烧矾土）一同加热，氯化氢即被脱去。此时，产生氯乙烯与氯化氢。后者被导入第二氯化器，在此它与同时导入的乙烯气混合，加热至150~300°C，最好加热至200~270°C，同时加压至5个大气压以进行氯化。氯化时，应采用金属卤化物为催化剂，例如铜或铁的卤化物，此外有铈、钛、钒、铬、锰、钴、镍的氯化物，催化剂载于载体上。在第二氯化器，导入一定量的乙烯，其数量以使所导入的氯化氢气能完全反应即可。

此法的氯乙烯工艺制造过程如下：

来自催化裂解吸附精馏的原料混合气的成分如下，26%（克分子百分数，下同）的氮、氢、一氧化碳，51.4%的甲烷，13.2%的乙烯，8.4%的乙烷及1%的高沸点物。将混合气分为两部分。

一部分混合气与所含乙烯气量等量的氯气混合，在90°C以下的温度使之与氯化钙接触，则大部分乙烯被氯化为1,2-二氯乙烷。从出来的气流中，将1,2-二氯乙烷分离再加以分馏。剩下的纯净的混合气体先被预热后在13.6公斤绝对压力与630°C温度下加以热分解，生成的气体成分如下：

1克分子%	一氯甲烷
42.2克分子%	氯乙烯
12.5克分子%	1,2-二氯乙烷
1.1克分子%	三氯丙烷
34.2克分子%	氯化氢

混合气分离为各成分，含有二氯乙烷部分返回到制造系统，含氯化氢部分与新鲜的原料气体在第二段和空气混合并通过氯化铜与活性铝的混合催化剂，加热至243°C（1克分子空气混合1.8克分子氯化氢）。同时为了维持温度与催化剂的流动液态，而导入蒸汽。结果80%乙烯变为1,2-二氯乙烷。引出的气流被水洗中和后，用煤油加以萃取蒸馏。1,2-二氯乙烷部分仍返回系统中循环使用。按此操作方法，78.5%原料乙烯气可变为氯乙烯。

^① F.P.918985, Shell Development Co.