

氯化聚烯烃的研究进展

王 苇, 王 立^{*}, 王驰亮, 周峻峰

(浙江大学材化学院聚合反应工程国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要:综述了氯化聚烯烃(氯化聚乙烯、氯化聚丙烯、氯化天然橡胶)的制备反应机理、结构、性能、典型工艺及其应用方面的研究进展。

关键词:氯化聚合物; 氯化聚乙烯; 氯化聚丙烯; 氯化天然橡胶

氯化聚烯烃是各种聚烯烃的氯化产品, 其分子链结构中不含双键, 氯原子呈无规则分布, 分子无序排列, 分子间缔合力很低, 基本为低结晶或无结晶聚合物。由于氯化聚烯烃的制备反应机理的复杂性及影响因素的多样性, 使得有许多问题仍不是很清楚; 并且随着人们环保意识的增强, 原来常用的溶剂型氯化工艺面临淘汰, 新的工艺开发又带来了许多新的问题。因此氯化聚烯烃的制备、和新工艺的开发研究是目前非常活跃的研究领域。氯化聚烯烃种类很多, 本文着重介绍氯化聚乙烯、氯化聚丙烯、氯化天然橡胶这三种物质的制备反应机理、结构及典型的生产工艺等方面的研究进展。

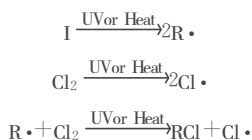
1 氯化聚乙烯

氯化聚乙烯具有良好的化学稳定性以及一系列的优良特性, 如: 耐候、耐油、耐老化、耐化学药品等。由于氯化聚乙烯的链上含有卤原子, 使其具有良好的阻燃性能, 此外氯化聚乙烯是通过聚乙烯氯化制得的, 因此高分子链中含有未氯化的聚乙烯链段, 整个材料呈现出介于橡胶和塑料之间的性能, 可以用作塑料和橡胶的优良改性剂和添加剂等。

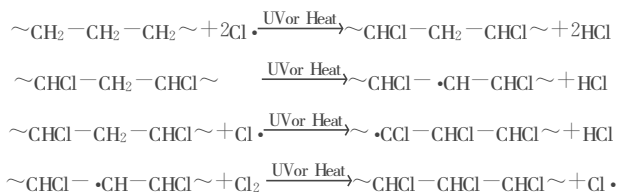
1.1 聚乙烯的氯化机理及合成方法

氯化聚乙烯是由聚乙烯氯化而得到的。聚乙烯在氯化过程中, 分子链上将有多种构型、构象出现^[1], Shimanouchi 等^[2]研究聚氯乙烯时发现: 不同构型的分子链会出现不同的 C—C 链构象。例如对于聚氯乙烯间规立构构型, 当 C—C 链旋转构象为反式时最稳定, 原因是这种构象避免了相邻两个氯原子的近距离排斥; 而对于全同立构构型, 则需要 2 个连续的 C—C 链构象为反式+旁式时最稳定。基于此, Quenum 等^[3]提出了聚乙烯在光氯化 and 热氯化过程中的反应机理, 氯化过程可描述为: (a) 链引发, (b) 自由基取代, (c) 取代产物脱 HCl 后形成的双键被 Cl₂ 加成或(d)被 HCl 所加成。

(a) 链引发:



(b) 自由基取代:



基金项目:宁波市科技计划资助项目;

作者简介:王苇(1980—), 男, 河南郸城人, 浙江大学材化学院聚合反应工程国家重点实验室硕士研究生, 主要从事聚烯烃等方面的改性工作;

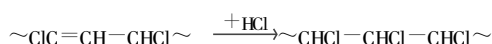
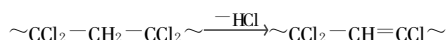
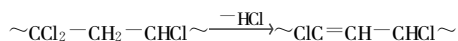
*** 通讯联系人:** E-mail: opl-wl@ dial. zju. edu. cn



(c)取代产物脱除 HCl,形成的双键被 Cl₂ 所加成:



(d)取代产物脱除 HCl,形成的双键被 HCl 所加成:



Chang 等^[4]通过电镜和红外谱图研究了氯化后的聚乙烯晶体也认为,聚乙烯晶体在氯化时,氯原子优先取代聚合物链折痕处的碳原子上的氢原子且此时取代速度较快,之后取代速度变慢。

工业上主要采用的合成方法有水相悬浮法^[5~6]、固相氯化法^[7~10]和溶液氯化法^[11~13]。另外,顿佐夫等^[14]还介绍了几种聚乙烯的特殊氯化方法,包括液氯氯化法,聚合物本体氯化法以及混和氯化法等等。

1.2 氯化聚乙烯的结构及性能

氯化聚乙烯因聚集态结构的不同而呈现出塑料和橡胶的各种形态,聚集态结构则主要取决于氯原子在分子链上的分布方式,国内外研究者采用 NMR 和 IR 等分析手段,对氯原子在分子链上的分布方式进行了大量的研究^[15~18],结果表明,氯化过程中,氯原子的取代是一种受阻型取代,即已取代上去的氯原子影响氯原子进一步取代同一个碳上或邻近碳上的氢原子。另外,周子南等^[19~20]通过取代效应法定量计算了氯化聚乙烯分子链上氯原子的序列分布。

氯原子在分子链上的分布方式对氯化聚乙烯的结晶,重结晶以及熔点都有影响。关于氯原子在分子链上的分布方式对氯化聚乙烯结晶的影响,到目前为止已有较清楚的认识,即氯原子在分子链上嵌段分布时有利于形成结晶,均匀分布时不利于形成结晶。氯化聚乙烯的残余结晶度主要由长亚甲基序列形成,长亚甲基序列含量越高越有利于结晶;含两个或多个氯原子短序列对结晶的破坏作用很大,当这种短序列在分子链上均匀分布时对结晶的破坏程度最大;氯化聚乙烯的长亚甲基序列可以形成比较完善的共结晶,长亚甲基序列的亚甲基数越大越有利于共结晶的形成^[21]。Gaddy 等^[22]利用公式对链上氯原子的无规分布对氯化聚乙烯熔点的影响作了定量分析。

Chai 等^[13]分析了水相悬浮氯化产物和溶液氯化产物的红外谱图后认为,悬浮氯化是嵌段氯化,而溶液氯化为无规氯化。因此,含氯质量分数相同时,悬浮氯化产物与溶液氯化产物相比具有较高的结晶度,因而具有较高的硬度、耐溶剂性、较高的软化温度和较小的溶解度,并且悬浮氯化产物的阻燃性胜过溶液氯化产物。

聚乙烯进行固相法氯化时,当含氯质量分数<50%时,氯化取代是受阻型取代机理,所得的氯化聚乙烯的分子链主要由-CH₂-和-CHCl-基团组成,当含氯质量分数超过50%后,有一-CCl₂-基团产生,但量较少^[23]。在固相法氯化过程中,氯化温度和供氯速度对氯化产物的性能都有影响^[27],一步和两步固相氯化产物在结构与性能上也有所不同^[25]。固相法氯化聚乙烯的非晶相含量和非晶相中氯含量可以通过广角 X 射线衍射(WAXD)进行定量分析^[27~28]。

由于氯化聚乙烯在制备方法上有差别,所得产品在形态、结构、性能上存在差异。赵季若等^[8]用 DSC 和¹H-NMR 分析了固相法、水相悬浮法制得的氯化聚乙烯样品后认为,固相法氯化所得样品其分子链上氯取代基的分布比水相悬浮氯化样品的更均匀。

1.3 氯化聚乙烯的应用

氯化聚乙烯具有广泛的用途,主要用作硬质聚氯乙烯塑料的抗冲击改性剂;软质聚氯乙烯塑料的增塑剂和耐寒性添加剂;聚丙烯、聚苯乙烯、聚乙烯和 ABS 等聚烯烃类树脂的阻燃剂;可用于特种合成橡胶

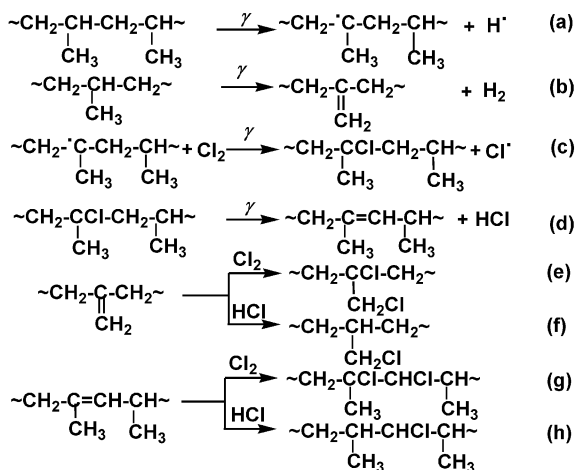
的硫化和非硫化制品中,可与其它胶种并用作改性剂;作为橡胶基体与不饱和单体(如丙烯腈、苯乙烯、氯乙烯、丙烯酸酯等)进行接枝共聚。

2 氯化聚丙烯

氯化聚丙烯具有无毒、耐酸、耐水、透明性好、易成膜、不易燃烧等特点。根据氯含量的不同,熔点一般在 80~160℃,分解温度 180~200℃,除不溶于醇、脂肪烃外,能溶于芳烃、酯类、酮类及氯代烃等多种溶剂。

2.1 氯化聚丙烯的氯化机理和合成方法

氯化聚丙烯是聚丙烯经氯化制得。Omichi 等^[30]认为聚丙烯在 γ 射线照射下的氯化是一自由基反应历程,其氯化历程可以简要描述为:在 γ 射线照射下,聚合物分子链或脱去氢而形成聚合物分子链自由基(a),或脱氢气在分子链上形成双键(b);分子链自由基与 Cl_2 作用在分子链上形成 C—Cl 键(c),之后分子链上脱 HCl 在分子链上形成双键(d);(b)和(d)形成的双键被 Cl_2 或 HCl 加成形成(e~h);(e~h)再形成分子链自由基或脱除 HCl 后与 Cl_2 或 HCl 反应,依次类推。Sharma 等^[32]研究也发现,聚丙烯在无光的情况下氯化几乎不能进行,同样也说明了聚丙烯的光氯化是一种自由基反应历程。



等规聚丙烯和无规聚丙烯在氯化过程中,氢原子的氯化顺序即它们的氯化活性有着显著的不同。等规聚丙烯氢原子的氯化活性为 $\text{R}(\text{CH}_2) > \text{R}(\text{CH}) > \text{R}(\text{CH}_3)$,而无规聚丙烯中氢原子的氯化活性为 $\text{R}(\text{CH}) > \text{R}(\text{CH}_3) > \text{R}(\text{CH}_2)$,这可能是由于等规聚丙烯中甲基的规整排列而削弱了叔氢原子的反应活性,提高了伯氢原子的反应活性。因此,在上述氯化进程中,等规聚丙烯优先进行仲氢原子的氯化取代,而无规聚丙烯则优先进行叔氢原子的氯化取代^[32,33,35]。

目前工业上典型的氯化聚丙烯的合成方法有溶液法^[36]、固相法^[37]以及水相悬浮法^[38]。溶液法是最早采用的方法,该法耗用了大量的 CCl_4 ,需要增设溶剂回收装置,且后处理较为困难,产品中有残留溶剂,产品质量较差,特别是该方法中使用的溶剂 CCl_4 是“关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书”中限制使用的物质,因而在美国、日本等工业发达国家均已被淘汰。现如今为发达国家所广泛采用的水相悬浮法生产的产品在溶解度、色泽、粘接性能、杂质含量等方面均优于溶液法生产的产品,并且利于环保。国内在水相悬浮法工艺上已开展了研究工作,并且取得了一定进展,主要有安徽省化工研究院和清华大学开发研究所等。马继盛等^[33,39~41]还对聚丙烯固相法氯化工艺进行了有益的探索。

2.2 氯化聚丙烯的结构、性能及其应用

2.2.1 氯化等规聚丙烯(CIPP)的结构、性能及其应用 (1)氯化等规聚丙烯的结构与性能 Mitani 等^[32]用 $^1\text{H-NMR}$ 谱图研究了溶液法和水相法氯化等规聚丙烯的结构后发现,在低度氯化时,溶液法氯化产物主要为等规聚丙烯链上仲氢原子被氯取代的产物,而水相法氯化产物则主要是叔氢原子被氯取代的产物;

DSC 分析结果表明,水相法氯化样品中含有部分结晶结构,即未氯化链段,而溶液法氯化样品中几乎没有,从而两者具有不同的最低熔点,相同氯含量的两种样品的熔点也不相同,即相同氯含量时水相法氯化样品的熔点较高。

马继盛等^[33]用红外和¹H-NMR 谱图分析了溶液法和水相法氯化等规聚丙烯的结构后发现,等规聚丙烯在固相法氯化过程中,优先发生仲氢原子的氯化取代反应,在适中的反应温度(125~135℃)下制备的含氯质量分数<42%的氯化产物,其氯原子大多连接在分子链的仲碳上,过高的反应温度以及深度氯化包括局部深度氯化都有可能造成叔氢和伯氢原子的氯化取代;其氯化产物的溶液特性粘度 $[\eta]$ 则随着氯含量的升高而下降,原因为等规聚丙烯是典型的非极性结晶高聚物,室温下不溶于甲苯及一般溶剂中。氯化后,随着氯化程度的增大,结晶能力被破坏,室温下在甲苯中的溶解性逐渐变好。氯原子是极性基团,氯化等规聚丙烯的极性随氯含量的增加而增强,分子间的内聚力也逐渐增大,在甲苯这样的非极性溶剂中,受溶剂的作用很小,分子链会变得较为弯曲,因而粘度逐渐降低^[39]。

Sakai 等^[42]在研究氯化等规聚丙烯的热稳定性时发现,氯化等规聚丙烯具有两个热转变温度,一个较高的转变温度(T_H)和一个较低的热转变温度(T_L)。DSC 分析表明, T_H 在氯化等规聚丙烯含氯质量分数为39%时最低,而 T_L 则随着含氯量的增加而呈线性增大趋势。红外分析表明, T_H 与氯化产物中的氯化部分的热运动有关,而 T_L 与未氯化部分的热运动有关。

(2)氯化等规聚丙烯的应用 含氯质量分数为63%~67%的高氯化等规聚丙烯,主要用作氯化橡胶的替代品,可用于防腐材料、油漆粘合剂及橡塑制品的阻燃剂与增塑剂;含氯质量分数为20%~40%的低氯化等规聚丙烯主要用作优良的油墨载色剂和粘合剂,也广泛用于双向拉伸聚丙烯薄膜(BOPP)印刷的复合油墨、聚丙烯注塑制品的涂料、聚丙烯薄膜热封的预涂层以提高热封性、聚丙烯压敏胶带的内涂层,亦可用作聚丙烯等聚合物的改性剂、聚丙烯管材接头的密封剂、聚丙烯纤维的柔软改性剂^[43]及聚丙烯/Al箔、聚丙烯/聚乙烯复合膜的粘合剂等。

2.2.2 氯化无规聚丙烯的结构、性能及其应用 (1)氯化无规聚丙烯的结构与性能 Keller 和 Matida 曾报道过无规聚丙烯氯化产物的结构,但其所用的“无规聚丙烯”实际上都含有相当的等规物;而且 Keller 和 Matida 得出了相反的氯化取代活性规律。李伟生等^[36]考察了溶液氯化无规聚丙烯的氯化规律,用 DSC、红外谱图和核磁共振碳谱对氯化产物的结构进行表征后发现,在氯化度很低时,叔氢就有明显的氯代,并且随着氯化度的提高,其吸收峰强度增强。通常二氯代很少发生,直到氯化度达46.74%时,才有微弱的一 CCl_2 —吸收峰,并且在氯化度为52.84%时,仍然很少,这也表明,已取代上去的氯原子对邻近氢原子的进一步被氯化取代有阻碍作用,氢原子的被氯代的活性顺序为 $\text{R}(\text{CH}) > \text{R}(\text{CH}_3) > \text{R}(\text{CH}_2)$ ^[36]。

顿佐夫等^[14]研究了氯化无规聚丙烯的热稳定性认为,当氯化无规聚丙烯的含氯质量分数为45%左右,并且叔碳原子上的氢原子完全被氯取代时,这种聚合物最容易降解。随着氯含量的进一步增加,聚合物的耐热性提高,这是因为伯氢原子和仲氢原子逐渐为氯原子所氯代,导致活泼氢原子数目减少,从而氯化产物脱氯化氢的降解活化能增加,热稳定性提高。

Mukherjee 等^[44]发现,氯化无规聚丙烯的在氮气气氛中的稳定性高于在空气气氛中的稳定性,这与在空气中有热氧化降解有关;由于无规聚丙烯中氯原子的引入,聚合物由非极性结构变为了极性结构,随着含氯质量分数的增加,聚合物分子链的内聚能密度增加,从而聚合物的玻璃化温度(T_g)增加; T_g 随着氯含量的增加而增大也可以这样认为,无规聚丙烯中氯子的引入增加了分子链的硬度,限制了分子链的自由运动,降低了分子链的柔性,从而聚合物的 T_g 增大,熔点升高。

(2)氯化无规聚丙烯的应用 氯化无规聚丙烯的应用在近年来越来越受到人们的重视。它主要用作表面活性剂^[45]、非纺织型纤维的连接剂^[46]、阻燃胶粘剂^[47]、润滑油添加剂^[48]、油墨载色剂^[49],作为聚氯乙烯的增塑剂可以使聚氯乙烯容易加工且可以增加其拉伸强度和硬度^[31]。

3 氯化天然橡胶

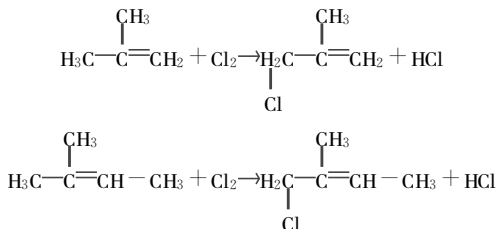
氯化天然橡胶是由天然或合成橡胶聚异戊二烯经氯化反应制得的,由于其具有极强的成膜能力及优

异的耐腐蚀性、抗渗透性、阻燃性、热稳定性,因而成为涂料行业的重要成膜树脂,广泛用于制造船舶漆、集装箱漆、道路标志漆及重防腐漆。氯化天然橡胶自 Peachey 于 1915 年首先取得工业化专利,迄今已有 85 年的历史,多年来因其产品附加值高而倍受国内外氯碱企业的关注。

3.1 天然橡胶的氯化机理及其合成方法

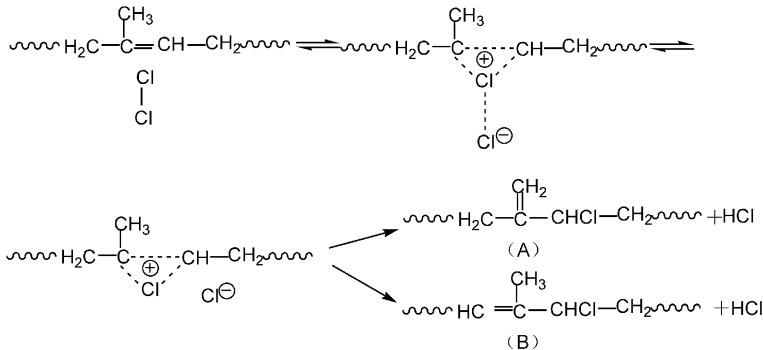
天然橡胶的氯化机理相当复杂,氯化过程中,有取代、加成及环化过程发生^[64~71]。其反应机理及结构到目前为止还不是很清楚^[62],不过,离子反应机理和 $(C_{10}H_{11}Cl_7)_n$ 六元环结构,目前较为人所接受。最近,杨丹等^[71]用 GC-MS 分析氯化橡胶的结果也证实了氯化天然橡胶分子链中六元环结构的存在。

Koningsberger^[64]认为,带支链的烯烃,例如二甲基丙烯、1,1,2-三甲基乙烯,至少在低度氯化阶段,主要发生的是取代反应。



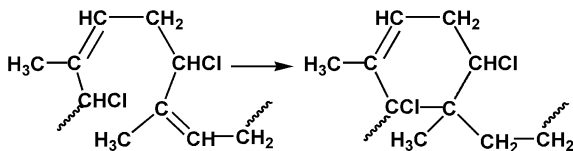
由于天然橡胶的分子结构链也是一个带支链的烯烃聚合物—— $\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2$ ——,因此认为天然橡胶的最初氯化主要是取代反应^[64],这与 Eskina 等^[65]运用¹H-NMR 谱图研究的结果一致。

Litmanovich 等^[66]通过动力学方法分析后,提出了起始阶段的氯化取代是一种离子机理:

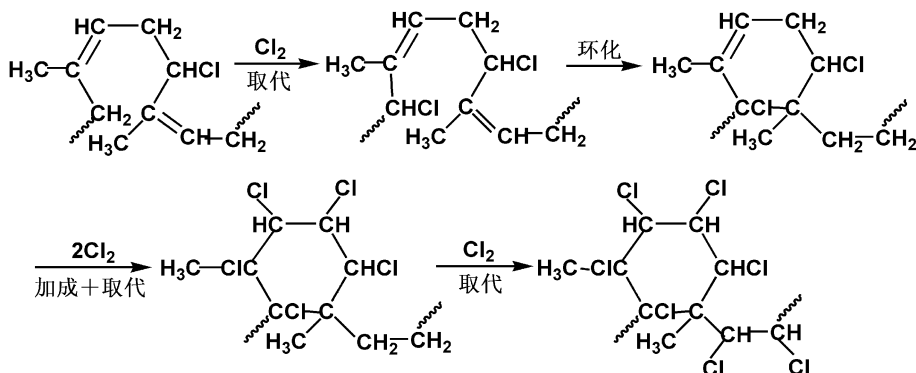


Troussier^[69]在研究了氯化过程中溶液的粘度后发现,在含氯质量分数 $<35\%$ 时,随着氯化的进行,橡胶溶液的粘度下降;在含氯质量分数 $>35\%$ 后,随着氯化的进行,橡胶溶液的粘度上升。分析认为,粘度的变化主要来自于大分子的结构变化,说明低氯化阶段有很明显的分子变小的现象。Richardson 和 Sacher^[72]研究了氯化天然橡胶的红外谱图后认为很可能是环化的结果。

通过成环结构分析,他们认为取代反应产生的两种结构 A、B^[66]中,B 为主要产物参与成环过程。Troussier^[69]给出了如下成环机理:



成环后接下来的氯化反应相当复杂,加成和取代同时进行,Gnecco 等^[62]给出了天然橡胶整个氯化过程的机理:

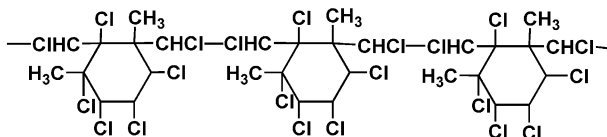


目前氯化天然橡胶主要生产工艺有:英国 ICI 公司的醇析法工艺^[50];德国 Bayer 公司溶剂交换技术^[51];日本的水相法工艺(包括日本旭化株式会社水相法氯化天然橡胶技术^[52,53],日本山阳国策纸浆公司水相法氯化天然橡胶技术^[54,55],日本制纸株式会社水相法氯化天然橡胶技术^[56]),意大利的 Cataldo 公司的液氯氯化天然橡胶技术^[57]。同时,近年来,用天然胶乳直接氯化制备氯化天然橡胶的技术也取得了较大进展^[58~63]。

国内的主要生产工艺有:溶剂水析法^[50];溶剂乳化法^[50];二氯乙烷溶剂替代法制备氯化天然橡胶工艺^[50]。

3.2 氯化天然橡胶的结构、性能及其应用

关于氯化天然橡胶的结构有两种不同意见:一种认为是五元环结构^[65];一种认为是六元环结构^[73]。杨丹等^[71]用 HRPYGC-MS 分析结果证实了 Bloomfield^[73]提出的六元环结构:



氯化天然橡胶的结构特点赋予了它多种优良的特性:能生成硬的、稳定的漆膜,漆膜耐酸、耐碱和霉菌;与许多物质的表面有良好的附着力;有优良的溶剂释放性和快干性能;漆膜有良好的耐久性;不燃,毒性低;与其他树脂互溶性好。

朱敏等^[74]发现,随着氯化天然橡胶中氯含量的增加,氯化橡胶趋于稳定。

当含氯质量分数为 40%~45%时,氯化天然橡胶柔软,有粘性,不稳定;含氯质量分数达 50%~54%时,氯化天然橡胶为固体,比较硬,但仍不稳定;当氯化充分,反应时间较长时,可以得到含氯质量分数为 54%~56%的比较稳定的氯化天然橡胶,这种氯化天然橡胶呈白色粉末状,无毒、无臭、无味。

钟杰平等^[75]运用热重分析方法研究了氯化天然橡胶的热稳定性和热氧化稳定性。结果表明:氯化天然橡胶在 N₂ 中的热降解是一步反应,热降解开始温度为 283℃,在 350℃时热降解趋于稳定,此时热降解率为 70%,剩余 30%的碳化物。从 350℃至 700℃,碳化物的损失仅仅 3%,说明生成的碳化物是稳定的;氯化天然橡胶在空气中的热氧化降解是一个多步反应过程,第一个峰可能是由氯化天然橡胶分子链上脱 HCl 所致;第二个峰可能与氯化天然橡胶分子的氧化裂解有关,热氧化降解的开始温度为 260℃,在 560℃时,氯化天然橡胶的热氧化降解率为 99.9%。

基于氯化天然橡胶优良的溶剂释放性、优良的快干性能、良好的耐久性等优良性能,它广泛应用于海洋涂料、集装箱漆、标志漆、防腐漆等。

4 结束语

由于氯化聚烯烃的独特、优良的性能,因此应用领域正在越来越广泛,进一步搞清机理及结构和性能之间的关系,开发新的制备工艺是今后的研究重点。

参考文献:

[1] Qiu B, M. et al. Polym J, 1975, 7, 277. <http://www.cnki.net>

- [2] Shimanouchi T, Tasumi M. *Spectrochim Acta*, 1961, 17, 755.
- [3] Quenum B M, et al. *Polym J*, 1975, 7 (3), 287.
- [4] Chang B H, Siegmman A, Hiltner A. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1984, 22, 255.
- [5] Farbwerke Hoechst Company. *GBP* 882524, 1958.
- [6] Schoen A A. *USP* 4, 197, 386, 1980.
- [7] Tayler R S, Arlington N J. *USP* 2, 592, 763, 1952.
- [8] 赵季若, 冯莺, 等. *应用化学*, 1997, 14 (1), 41.
- [9] Benedikt G M, Kurtz D M. *USP* 4, 473, 451, 1982.
- [10] Hutchiuson L B. *USP* 4, 425, 206, 1984.
- [11] Farbwerke Hoechst Company. *GBP* 828938, 1957.
- [12] Farbwerke Hoechst Company. *GBP* 889108, 1958.
- [13] Chai Z, Shi L, Sheppard R N. *Polymer*, 1984, 25, 369.
- [14] 顿佐夫 A A 等编, 丁振威等译. *氯化聚合物*. 北京: 化学工业出版社 1983.
- [15] Eva V A, et al. *Makromol Chem*, 1974, 175 (7), 2191.
- [16] Chang B H, et al. *Polym Eng Sci*, 1988, 28, 1167.
- [17] Quenum B M, Philippe B, Gorges V. *Polym J*, 1975, 7, 277.
- [18] Abu-Isa A I, Mers M E. *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1973, 11, 225.
- [19] 周子南, 李三喜, 吴盛容. *波谱学杂志*, 1991, 8, 63.
- [20] 周子南, 戴文琨, 田文晶. *中国科学 B 辑*, 1991, 8, 813.
- [21] 赵若飞, 程树军, 黄拥军. *华东理工大学学报*, 2000, 26 (3), 284.
- [22] Gaddy G D, Eby R K. *Polym Commun*, 1990, 31, 298.
- [23] 李文光, 景遐斌, 徐正炎, 冯之榴. *应用化学*, 1986, 3 (6), 20.
- [24] 何培新, 赵文斌. *合成橡胶工业*, 1988, 11 (6), 464.
- [25] 余仲元, 谢笔钧. *高分子学报*, 1987, 2, 93.
- [26] 刘良炎. *塑料*, 1989, 18 (1), 19.
- [27] Li X D, et al. *Spectroscopy Lett*, 1990, 23 (4), 435.
- [28] 姚宁. *高分子材料科学与工程*, 1990, 6, 78.
- [29] Saglio N, Berticat P, et al. *J Appl Polym Sci*, 1972, 16, 2991.
- [30] Hideki O, Miyuki H, Kunio A. *Makromol Chem*, 1979, 180, 1923.
- [31] Shama Y N, Satish S, Bhardwaj I S. *J Appl Polym Sci*, 1981, 26, 3213.
- [32] Mitani K, Ogata T, Iwasaki M, et al. *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1974, 12 (8), 1653.
- [33] 马继盛, 杨玉伟. *合成橡胶工业*, 1999, 24 (4), 233.
- [34] 沈德言. *红外光谱法在分子研究中的应用*. 北京: 科学出版社 1982, 62.
- [35] 李伟生, 等. *高分子学报*, 1989, 3, 291.
- [36] Veba C A. *DEP* 2, 052, 041, 1972; Bronstert K D. *DEP* 3, 346, 137, 1985; Yabuki M, Nakashima K. *JP* 8, 401, 511.
- [37] Mukerjee A N. *Fr P* 2, 211, 484, 1974; Kurausu B. *JP* 7, 919, 916; Kang H D. *DEP* 4, 014, 406, 1990.
- [38] Akers Jr. James B. Douglas E. Randall J. *USP* 4, 524, 189, 1985; Maejima H, Nakano T, Tanaka S, Iwamura M. *DEP* 4, 040, 382, 1991; Iwamura M, et al. *JP* 7, 773, 995.
- [39] 马继盛, 杨玉伟. *中国胶粘剂*, 2001, 11 (2), 34.
- [40] 马继盛, 等. *弹性体*, 1999, 9 (3), 24.
- [41] 马继盛, 华静, 等. *中国胶粘剂*, 1998, 8 (4), 1.
- [42] Sakai K, Sobue H. *J Appl Polym Sci*, 1972, 16, 2657.
- [43] Nesmith B W. *USP* 2, 849, 431, 1958; Armour W B. Diamantopoulos M P. *USP* 3, 291, 862, 1966.
- [44] Mukherjee A K, Patri M. *J Macromol Sci, Chem*, 1989, 26 (1), 213.
- [45] Cowling R, Gazzard E G, Kay E, et al. *BriP* 1, 211, 830, 1970.
- [46] Armour W B, Brown G H, Mazzarella B D. *USP* 3, 316, 122, 1967.
- [47] National Starch and Chemical Corp. *BriP* 998, 868, 1965.
- [48] Crawford W, Wood J A H. *BriP* 985, 547, 1965.
- [49] Trieschmann H G, Thomu G S. *GBP* 1, 157, 244, 1963.
- [50] 肖爱冰. *广东化工*, 2003, (1), 7.
- [51] BAYERZ Rubber Inder, 1997, (6), 10~12.
- [52] Kokura M, Ozawa Y, Sugimura T, Tsuchiya H. *EP* 545, 593 A1, 1993.

[53] Yabuki M, Nakashima K. JP 446,905, 1992.

[54] Hikasa S, Kimura I, Nobori K. GBP 2,245,569 A, 1992.

[55] Hikasa S, Kimura I, Nobori K. USP 5,143,980, 1992.

[56] Kimura I. JP 6,234,884, 1994.

[57] Franco C. J Appl Polym Sci, 1995,58(11);2063.

[58] Kimura I, Nobori K, Hikasa S. DEP 4,119,097, 1992.

[59] Hikasa S, Kimura I, Kimura T. JP 04,298,502, 1992.

[60] Hirota M, Hiranaka H, Kimura I. JP 06,306,105, 1994.

[61] Kimura I, Hikasa S, Koyama K. JP 06,116,303, 1994.

[62] Sara G, Amalia P, et al. Polym Bull, 1997,39(2);605.

[63] Li S D, Zhong J P, et al. J Appl Polym Sci, 2001,82(10);2590.

[64] Koningsberger C. Rubber Chem Technol, 1953, (26);406.

[65] Eskina M V, et al. Eur Polym J, 1990, (26);181.

[66] Litmanovich A D, et al. Eur Polym J, 1985, (21);405.

[67] Rene A,Leon O. Rubber Chem Technol, 1953, (26);411.

[68] Siku M, et al. J Appl Polym Sci, 1984, (29);4081.

[69] Maurice T. Rubber Chem Technol, 1956, (29);302.

[70] Shelby F, Thames, et al. J Appl Polym Sci, 1994, (52);917.

[71] Dan Y, et al. J Appl Polym Sci, 2003, (87);199.

[72] Richardson S. J Polym Sci, 1953, (10);353.

[73] Bloomfield G F. J Chem Soc, 1943, (2);289.

[74] 朱敏,等. 橡胶化学与物理, 化学工业出版社, 1984; 190.

[75] Zhong J P, et al. J Appl Polym Sci, 1999, (73);2863.

Progress of Chlorinated Polyolefins

WANG Wei, WANG Li^{*}, WANG Chi-liang, Zhou Jun-feng

(The State Key Lab of Polymer Reaction Engineering, College of Materials Science and Chemical Engineering,
Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The research development of chlorinated polyolefins ’ (chlorinated polyethylene, chlorinated polypropylene, chlorinated natural rubber), reaction mechanisms, structures, characteristics, typical technology and applications is reviewed in this paper.

Key words: Chlorinated polymers; Chlorinated polyethylene; Chlorinated polypropylene; Chlorinated nature rubber