

С. И. САДЫХ-ЗАДЕ, С. Д. ЮЛЬЧЕВСКАЯ

# ДИВИНИЛ

007

АЗЕРБАЙДЖАНСКОЕ  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО  
Баку — 1966

## АННОТАЦИЯ

В работе приводятся основные способы получения дивинила, физические и химические свойства, а также очистка и анализ его. Описываются промышленные способы получения дивинила из этилового спирта, бутан-бутиленовой фракции, ацетилена, полимеризация и сополимеризация его с другими мономерами, применение полимерных продуктов и получение ценных мономеров на основе дивинила.

Приводятся данные последних лет о новых катализаторных системах полимеризации дивинила.

Работа может быть полезна сотрудникам научно-исследовательских институтов, инженерам и техникам, студентам и аспирантам, занимающимся проблемами синтетических каучуков.

## ВВЕДЕНИЕ

Дивинил, впервые полученный Кавенту в 1863 году, до сих пор продолжает привлекать внимание химиков.

После установления С. В. Лебедевым способности дивинила образовывать каучукоподобные полимеры, а затем разработки им промышленного способа получения этого ценного мономера из спирта, интерес к дивинилу возрос еще больше.

Впервые получение дивинила этим способом было осуществлено в Советском Союзе, когда создавалась промышленность синтетического каучука.

Впоследствии были разработаны новые, более экономичные способы получения дивинила. Так, в настоящее время существуют способы получения дивинила двухстадийным и одностадийным дегидрированием бутана и н-бутиленов. Это позволило резко снизить затраты на производство этилового спирта и использовать продукты переработки нефти.

Большую роль в этом деле сыграли исследования Н. Д. Зелинского и А. А. Баландина с сотрудниками, а также работы химиков Азербайджана, разработавших способ получения дивинила дегидрированием бутан-бутиленовой фракции в сквозном потоке.

Перспективным может оказаться также способ получения дивинила из этилена и ацетилена.

Дивинил имеет важное значение не только как мономер для получения синтетических каучуков, но и как полупродукт в производстве синтетических волокон, в частности — найлона.

Несмотря на такую ценность дивинила, до сих пор нет ни одного печатного труда, который обобщил бы

успехи в этой области. Это и побудило нас собрать и обобщить наиболее существенные сведения о нем (вплоть до 1964 года).

Мы приводим наиболее рациональные способы получения дивинила в промышленности. Так как метод получения дивинила из этилового спирта подробно описан Н. И. Смирновым в его монографии, на нем мы подробно не останавливаемся.

В разделе „Диеновый синтез“ приводятся только наиболее интересные реакции, учитывая наличие монографии А. С. Онищенко „Диеновый синтез“.

Мы будем благодарны всем читателям, которые пришлют свои замечания и пожелания. В следующем издании они будут учтены.

## ГЛАВА I

### МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДИВИНИЛА

Среди углеводородов с двумя двойными связями в молекуле особое место по своему практическому значению занимают углеводороды с сопряженной системой двойных связей, т. е. когда двойные связи расположены через одну простую ( $-C=C-C=C-$ ). Первым представителем этих углеводородов является дивинил.

Дивинил впервые был получен в 1863 г. Кавенту [1] пропусканием паров амиловсго спирта через раскаленную фарфоровую трубку. При пиролизе амилового спирта наряду с этиленом, пропиленом и бутиленом образовалось значительное количество дивинила, наличие которого в газах пиролиза было доказано бромированием. После отгонки под обычным давлением бромидов этилена, пропилена, бутилена Кавенту извлек горячим 33% раствором этилового спирта кристаллы с температурой плавления  $110-115^{\circ}C$ , оказавшиеся тетрабромидом дивинила.

Позднее, в 1867 г. Бертло [2] предложил другой метод синтеза дивинила, состоящий в пропускании равных количеств смеси ацетилен и этилена через нагретую до красного каления железную трубку. Выход дивинила в этом случае оказался ничтожно малым. Тем не менее этот способ впоследствии привлек внимание многих химиков.

В 1873 году Кавенту [3] удалось выделить дивинил бромированием продуктов разложения сжатого светильного газа.

В 1885 году Нортон и Эндрьюс [4] сообщили о том, что дивинил может быть получен пиролизом пентана и гексана.

Заслуживает внимания метод получения дивинила пиролизом нефтяных масел, предложенный впервые в 1886 г. Армстронгом и Миллером [5]. Этому методу было посвящено много работ.

Наиболее интересные исследования в этой области начались после того, как С. В. Лебедевым [6] в 1910 г. была показана возможность получения каучукоподобных полимерных продуктов на основе дивинила.

Ниже приводятся основные методы получения дивинила.

### **Получение дивинила пиролизом нефти и нефтепродуктов**

В настоящее время большая часть дивинила, являющегося ценным сырьем для получения каучука и других полимерных продуктов, производится как у нас в СССР, так и за рубежом из продуктов крекинга и пиролиза нефти и нефтепродуктов.

Первые сообщения о получении дивинила крекингом нефтепродуктов приводятся в патентной литературе, согласно которой при крекинге предельных и непредельных углеводородов образуется незначительное количество дивинила. Выход составляет 4—6% на исходное сырье.

При многократной циркуляции этилена в условиях пиролиза, как указано в патентах [7, 8], выход дивинила достигал 34,8% на прореагировавший этилен.

Получение дивинила крекингом нефтепродуктов основательно было изучено русским химиком Б. В. Бызовым [9], который в 1915 г. запатентовал способ получения дивинила пиролизом продуктов переработки нефти в присутствии раскаленной платины. Имеется ряд патентов, в которых предлагаются различные модификации указанного метода. Так, например, в 1927 г. Б. В. Бызов взял патент [10, 11] на способ получения дивинила пиролизом тяжелого бензина или других фракций нефтяных остатков. Пиролиз проводился при пониженном давлении и температуре 750—1000° С в присутствии платиновых катализаторов.

При однократном пропускании керосина в указанных выше условиях получался дивинил с выходом 9—10%, а в случае пиролиза бензина выход дивинила

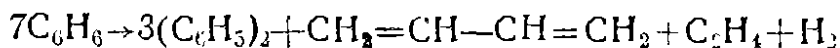
увеличивался до 14—15%. Улавливание и очистка полученного дивинила производились путем ступенчатого сжижения отходящего газа и разгонки полученных конденсатов.

Аналогичную работу по получению дивинила из нефтяных углеводородов запатентовал Мерсеро [12]. Согласно данным патента содержание дивинила в продуктах пиролиза достигало 6—8%.

Пиролиз минеральных масел [13] в условиях, описанных в [9], приводит также к получению дивинила. Однако, к сожалению, выход основного продукта не указан.

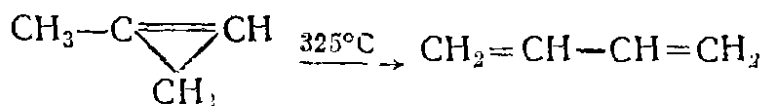
Другим источником получения дивинила по указанному выше методу могут служить углеводороды предельного, непредельного и ароматического рядов. В качестве исходного сырья предлагались н-пентан, н-гексан, i-пентан, изобутилен, i-пентен-1 (2), гексен-1, 4-метил-пентен-1, триметилэтилен [14—20]. В качестве катализатора были использованы силикагель, платина и др.

В 1915 г. появилась первая работа Н. И. Остромысленского [21], в которой он сообщил, что при пиролизе ароматических углеводородов, в частности — бензола, образуется ряд продуктов, основным из которых является дивинил:



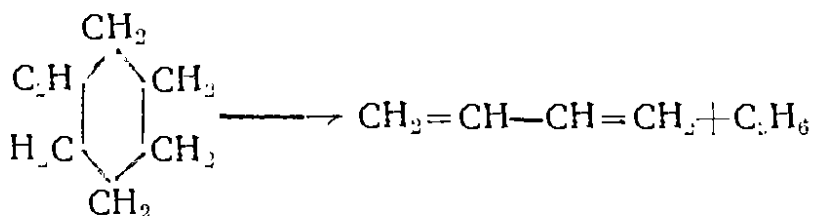
Не менее интересные результаты были получены пиролизом трех-, четырех-, пяти- и шестичленных циклановых углеводородов. Оказалось, что при пиролизе указанных углеводородов основным продуктом реакции является дивинил.

На способ получения дивинила указанным методом был взят ряд патентов [22, 26]. Так, например, при пиролизе 1-метилциклопропена-1 в присутствии окиси алюминия почти с количественным выходом образуется дивинил:



Наиболее богатым источником получения дивинила являются пяти- и шестичленные циклановые углеводо-

роды, содержащиеся в большом количестве в нефтях нафтенного основания. Впервые синтез дивинила термическим разложением циклогексана, метилциклогексана и декалина был осуществлен Н. Д. Зелинским [27], который показал, что при пиролизе циклогексана в присутствии водяных паров, при температуре 750°C, с хорошим выходом образуется дивинил:



Выход дивинила в указанных условиях зависит от природы циклановых углеводородов.

Так, например, при пиролизе циклогексана дивинил образуется с выходом 65,2 мол.%, из метилциклогексана—с выходом 54,6 мол.%, из этилциклогексана—с 41,2 мол. %. При термическом разложении декалина выход дивинила значительно уменьшается—до 11,6 мол. %.

Имеются сведения [28] о том, что пиролиз смеси бензола и 1-винилциклогексана приводит к образованию дивинила, выход которого составляет 60%.

Заслуживающий внимания способ получения дивинила разработала французская фирма. Способ состоит в том, что нефтепродукты облучаются электронами большой скорости [28<sup>a</sup>].

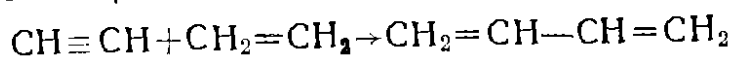
### Получение дивинила из этилена и ацетилена

Впервые этилен, как сырье для получения дивинила, был предложен Бертло [2], но ввиду отсутствия в те годы дешевого способа получения этилена и ацетилена этот метод получения дивинила долгое время не применялся. По мере удешевления способов получения этилена и ацетилена возрастал интерес к этим источникам сырья для получения дивинила. Были подобраны оптимальные условия реакции, в которых выход дивинила намного повысился по сравнению с выходами, указанными Бертло.

В 1930 году было сообщено [29], что при пропускании смеси этилена и ацетилена, разбавленных азотом,

при температуре 525—550° через раскаленную алюминиевую трубку, наполненную элементарным кремнием, образуется дивинил (выход—13%). Выход дивинила менялся в зависимости от состава сплава трубок.

А. В. Лозовой [30] подробно изучал термическую конденсацию ацетилена и этилена в присутствии  $ZnCl_2$ .



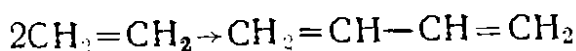
Образование дивинила А. В. Лозовой представляет тремя различными схемами:

- 1) за счет двух молекул этилена;
- 2) за счет двух молекул ацетилена;
- 3) за счет молекул этилена и ацетилена.

За образование дивинила по схеме 3 говорят исследования Лаусона, получившего дивинил конденсацией ацетилена и этилена (выход 15—20%) в присутствии катализаторов—оксихлоридов, окисей щелочноземельных металлов, едких щелочей и др. под давлением [31].

Впоследствии было установлено, что при конденсации этилена с ацетиленом в присутствии окиси кальция, при 850° F, выход дивинила увеличивается до 30% [32].

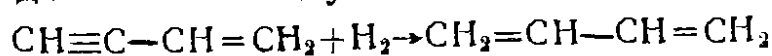
Чрезвычайно интересным является получение дивинила непосредственно из этилена. Так, при пропускании этилена через нагретую трубку (700—750°), наполненную восстановленной медью, образуется дивинил [33, 34]:



Этот способ получения дивинила может представлять как теоретический, так и практический интерес. Детальное изучение этого метода может привести к разработке очень экономичного способа получения дивинила из этилена—дешевого сырья продуктов нефтепереработки.

Одним из перспективных способов получения дивинила является восстановление винилацетилена и производных ацетиленовых углеводородов.

Разработка Ньюландом [35] доступного способа синтеза винилацетилена, являющегося дешевым промышленным продуктом, открыла широкую возможность синтеза из него селективным гидрированием дивинила. Селективное гидрирование винилацетилена подробно изучено С. В. Лебедевым с сотрудниками [36] и может быть представлено следующей схемой:



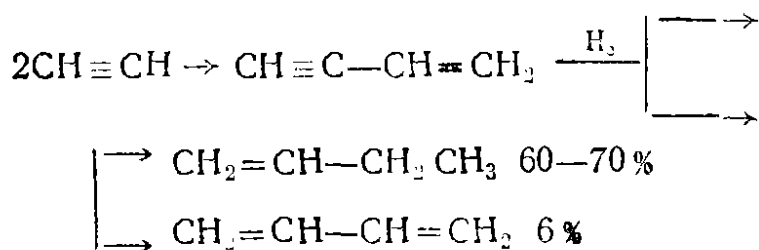
В качестве гидрирующих катализаторов были испытаны платиновая чернь, палладий на никеле, палладий на протальбиновокислом натрии. Изучались гидрогенизация водородом в момент выделения и гидролитическое гидрирование. В результате этих исследований было установлено, что гидрирование винилацетилен с платиновой чернью одновременно идет по двойной и тройной связям почти с одинаковой скоростью и приводит к образованию смеси продуктов.

Действие водорода в момент выделения направлено почти исключительно на гидрогенизацию тройной связи.

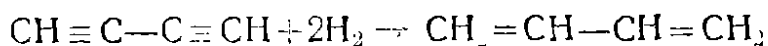
В последнем случае выход дивинила колеблется в пределах 60—95% и может служить удобным методом получения дивинила из винилацетилен.

Другие авторы [37] в качестве катализаторов восстановления винилацетилен использовали растворы соединения двухвалентного хрома.

А. Д. Петров и Л. И. Анцус [38], полимеризуя ацетиленводородную смесь в присутствии  $\text{NiCl}_2$  и  $\text{ZnCl}_2$ , выделили 6% дивинила, образование которого может быть представлено схемой:



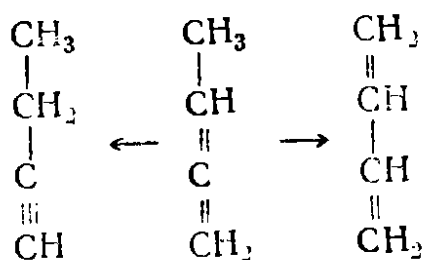
В других патентах [39, 40] указываются способы получения дивинила гидрированием винилацетилен при обработке его амальгамой щелочных металлов в присутствии воды и спирта, цинковой пыли, Na, бутилнафталинсульфоната и раствора  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Дивинил может быть получен восстановлением диацетилен в присутствии  $\text{NiO}$  при температуре 40—80° [41]:



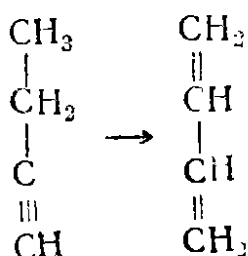
При восстановлении диацетилен может образоваться значительное количество и других продуктов, в сильной степени загрязняющих дивинил. По-видимому, по этой причине авторы выхода дивинила не указывают.

Я. М. Слободин [42] исследовал изомеризацию метилаллена в дивинил и показал, что при его изомеризации над флоридином при температуре 245—330° образуются

бутин-1 и дивинил. Выход последнего при температуре 330°C достигает 20,6 %.



Этим же автором [43] было показано, что образующийся бутин-1 в присутствии указанного выше катализатора при температуре 275° легко изомеризуется в дивинил:



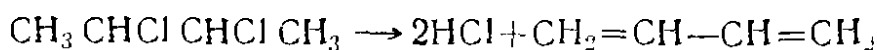
### Получение дивинила дегидрогалогенированием галоидопроизводных парафиновых,олефиновых и циклических углеводородов

Дегидрогалогенирование галоидопроизводных парафиновых, олефиновых и циклических углеводородов является удобным промышленным и препаративным методом получения дивинила.

Дегидрохлорирование дихлорбутана было первым, проводившимся в большом масштабе методом производства дивинила. Впоследствии из-за неэкономичности он был заменен более эффективными.

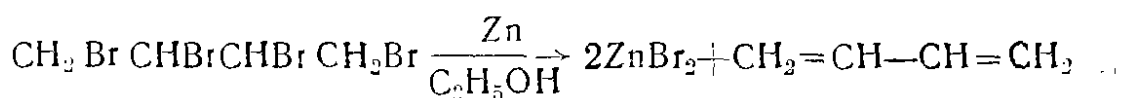
Дегидрогалогенирование может быть осуществлено действием щелочей и органических оснований при повышенных температурах, а также пропусканием галоидопроизводных над контактной массой, пропитанной  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$  и др., или пропусканием их через трубки, наполненные  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [44]. Этот метод получения дивинила был разработан Гаррисом в 1911 году [45]. Он показал, что при отщеплении двух молекул  $\text{HCl}$  от 2,3-дихлорбутана в присутствии спиртового

раствора щелочи образуется с хорошим выходом дивинил:



Бутадиен был получен также отщеплением 4 атомов галогена от 1,2,3,4-тетрагалогенбутана действием цинкового порошка в спиртовой среде.

Этим способом Тиле [46] получил бутадиен из тетрабромбутана с высоким выходом (80—90%). Эта реакция может быть использована для очистки небольших количеств сырого бутадиена:



Показано, что дегидрохлорирование 1,2-, 1,3- или 1,4-дихлорбутанов в присутствии  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  приводит к образованию дивинила [47].

Далее было установлено, что при дегидрохлорировании 2,3-дихлорбутана в присутствии катализаторов, при температуре  $600^\circ\text{C}$ , образуется смесь диеновых углеводородов—дивинил и бутадиен-1,2. Последний при изомеризации превращается в дивинил.

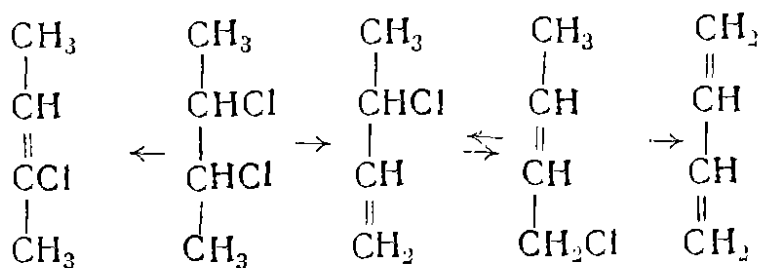
Аналогичная работа была опубликована в германских патентах [48, 49].

Подобно дихлоридам, дибромиды также подвергаются дегидробромированию с образованием бутадиена. Так, при пропускании 2,3-дибромбутана через нагретую до  $600^\circ$  трубку, наполненную  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и насыщенную  $\text{CO}_2$ , или над  $\text{BaCl}_2$  при  $300^\circ$  и 40 мм остаточного давления образуется дивинил:



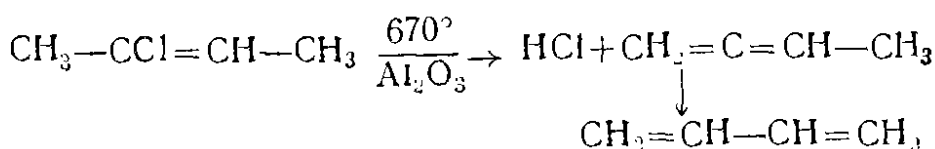
Гутнер и Тищенко [50] провели подробное исследование парофазного разложения 2,3-дихлорбутана в присутствии водяных паров при температуре  $300-400^\circ\text{C}$  над  $\text{MgCl}_2$  и  $\text{CaCl}_2$ , нанесенных на силикагель. При оптимальных условиях опыта (т-ре  $350-400^\circ$  и объемном соотношении водяной пар:дихлорид, 14:1) выход дивинила составил 35—38% на пропущенный дихлорид. Наряду с дивинилом из реакционной смеси были выделены 2-дихлорбутен-2 (21—25%), метилэтилкетон (26—28%). При уменьшении количества водяного пара выход дивинила снижается до 19%. Следует отметить, что при отсутствии воды главным продуктом реакции явля-

ются 2-хлорбутен-2 и псевдобутилен. Все это указывает на то, что разложение 2,3-дихлорбутана идет в сторону отщепления HCl по правилу Вагнера—Зайцева по схеме:

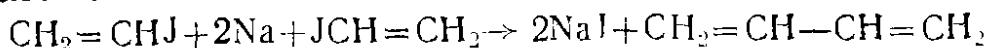


В качестве исходного сырья для получения дивинила могут быть использованы галоидалкены.

Например, при дегидрохлорировании 2-хлорбутена-3 или хлористого изокротила [51, 52] образуются алленовые углеводороды, которые затем изомеризуются в дивинил по схеме:



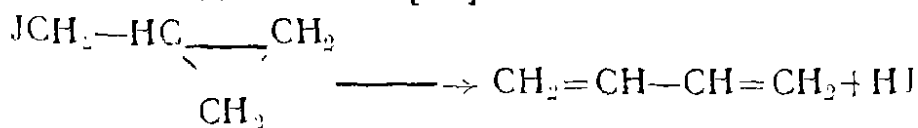
Одним из старейших способов получения дивинила является способ, разработанный Вюрцем. Заключается он во взаимодействии двух молей йодистого винила с металлическим натрием в среде инертных растворителей, по схеме:



Генне и Мидглей [53] при изучении реакционной способности фторсодержащих алифатических углеводородов установили, что с повышением числа атомов фтора в молекуле стабильность последних уменьшается. Так, 1,2-дифторэтан даже при 0° распадается с образованием дивинила по реакции:

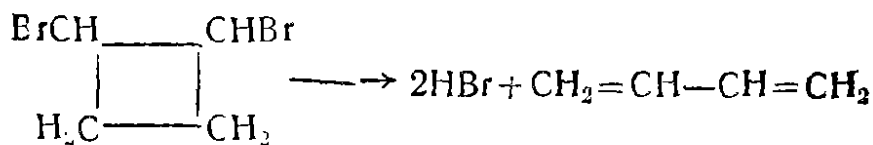


При действии спиртового раствора едкого калия на йодметилциклопропан происходит разрыв кольца с образованием дивинила [54]:



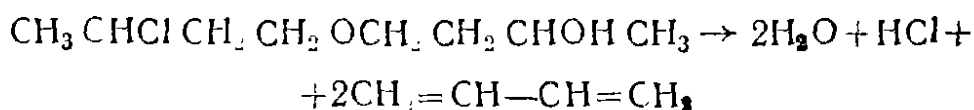
Аналогично ведут себя и четырехчленные циклы, разлагающиеся на дивинил при нагревании до темпера-

туры 110—120° в присутствии хинолина [55]:



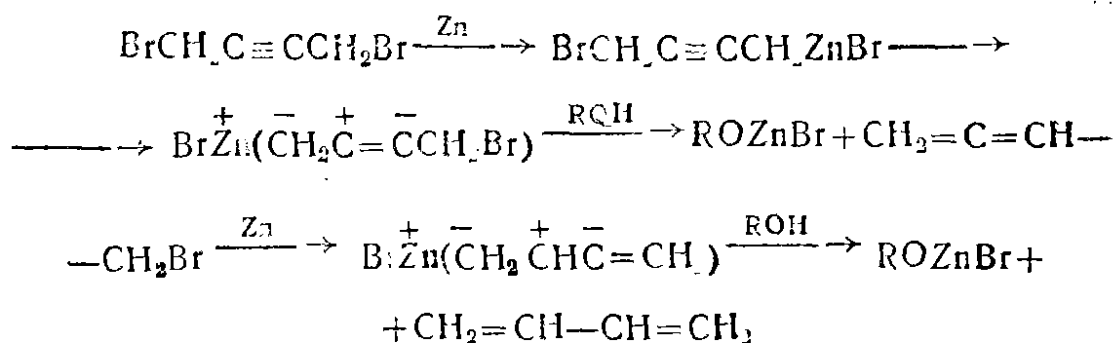
Шестичленные циклы, содержащие галогены, при нагревании с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , насыщенной  $\text{CO}_2$ , подобно циклобутану, разлагаются с образованием дивинила [56].

Деструктивное разложение оксихлорэфиров под вакуумом (36—50 мм) при температуре 350° в присутствии  $\text{BaCl}_2$  приводит к образованию дивинила с 30—40% выходом [57] по реакции:



При действии цинковой пыли на некоторые непредельные бромиды образуется бутадие-1,3, идентифицированный бромом при —20°С с образованием 1,4-дибромбутена-2 с т. пл. 54°, который с избытком брома при 20° дал 1, 2, 3, 4-тетрабромбутан с т. пл. 116° [57<sup>a</sup>].

Образование дивинила объясняется следующей схемой:

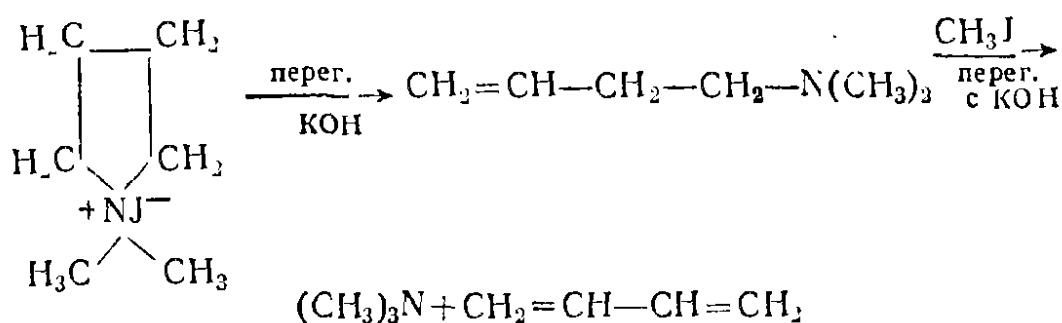


## Получение дивинила из замещенных аминов

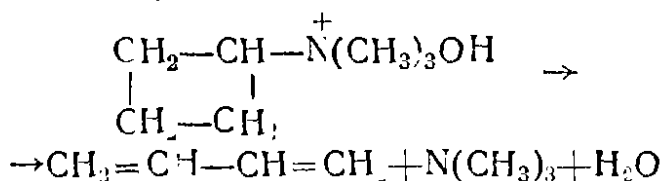
Алифатические и циклические амины и амины, содержащие атомы галогена и другие заместители, при нагревании в присутствии щелочей разлагаются с образованием дивинила.

Впервые получение дивинила этим методом было предложено Чиамичаном и Манахи [58], которые при

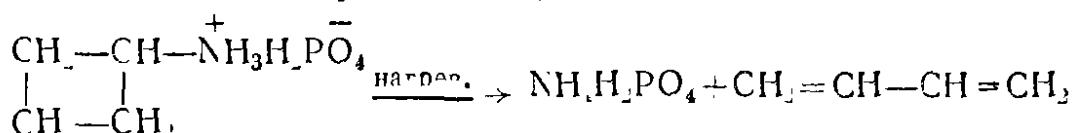
перегонке диметилпирролидиниодида в присутствии щелочи получили дивинил:



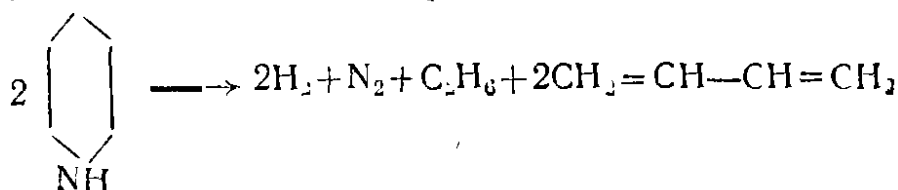
При перегонке гидроокиси циклобутилтриметиламмония Вильштеттер [59] получил дивинил:



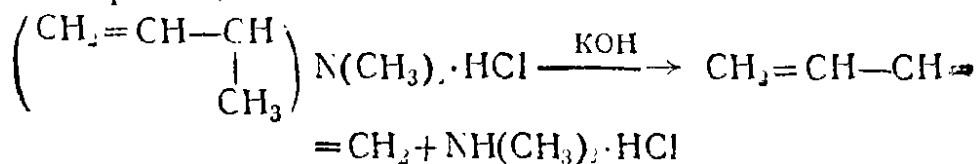
Вильштеттеру [60] удалось получить дивинил нагреванием циклобутиламинфосфата:



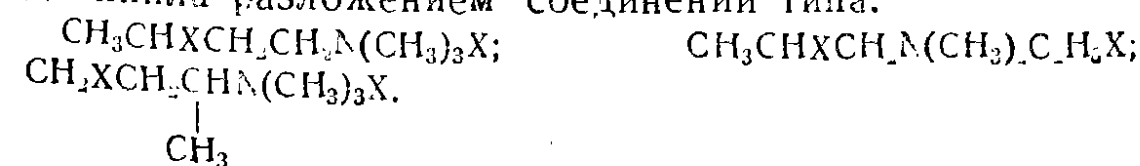
Гетероциклические соединения, такие, как пиридин [61], этилметилпиридин [62] и др., при высокой температуре разлагаются с образованием дивинила:



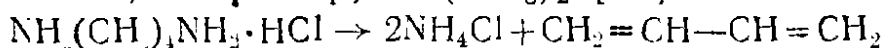
По данным германских патентов [63, 64], при нагревании гидрохлорида диметил- $\alpha$ -метил-аллиламина со щелочью выделяются дивинил и гидрохлорид диметиламина по реакции:



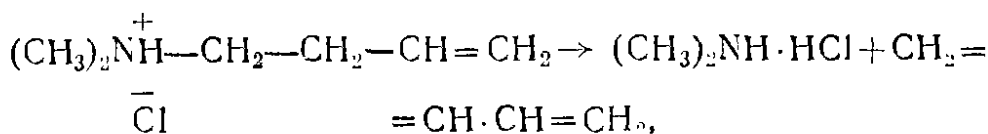
В этих же патентах указывается на образование дивинила разложением соединений типа:



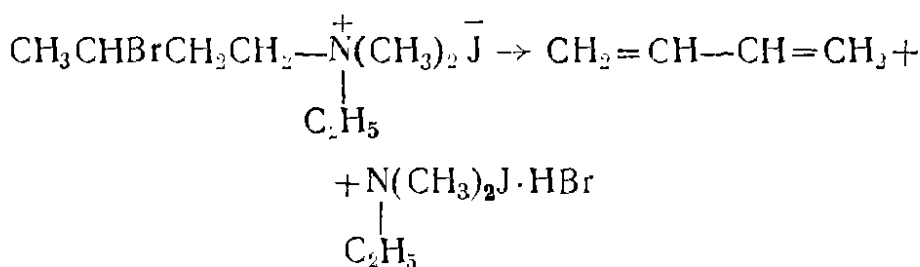
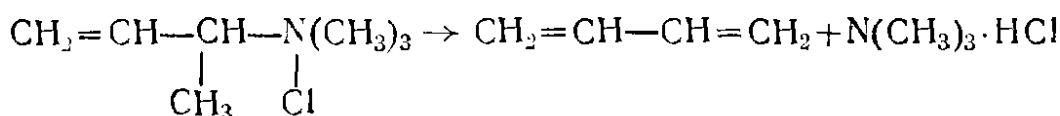
Взамен щелочи могут быть использованы соли азотной кислоты, например,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  [65]:



С образованием дивинила разлагаются производные I-амино-бутена-3 [66]:



а также четвертичных аммониевых соединений:



Выходы дивинила во всех случаях количественные.

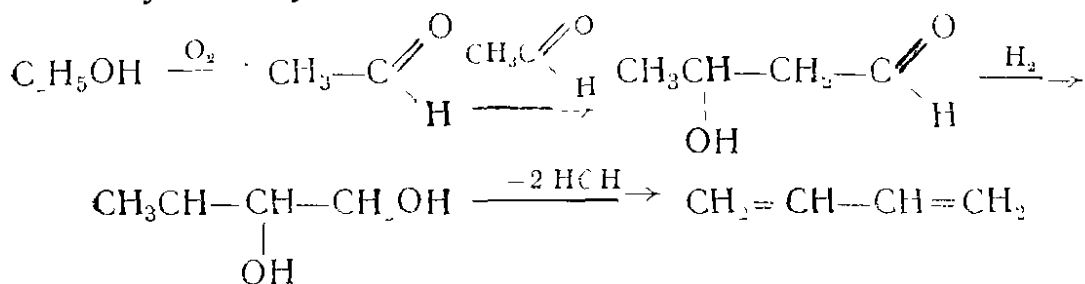
### Получение дивинила из этилового спирта и других кислородсодержащих соединений

Разработка способа получения дивинила из этилового спирта является крупнейшим достижением науки, позволяющим получать дивинил в промышленном масштабе. Об этом будет подробно рассказано в главе о промышленном получении дивинила из этилового спирта.

Впервые этиловый спирт, как сырье для получения дивинила, исследовал в 1903 году В. И. Ипатьев [44], который показал, что при пропускании этилового спирта через нагретую докрасна трубку, наполненную алюминиевым порошком, образуется дивинил с небольшим выходом. Наряду с дивинилом были обнаружены уксусный альдегид и этилен.

Весьма интересный метод получения дивинила из этилового спирта был предложен Остромысленским в 1911 году [66, 67]. Первоначальный вариант этого метода состоял в получении дивинила из уксусного альдегида, образующегося из этилового спирта.

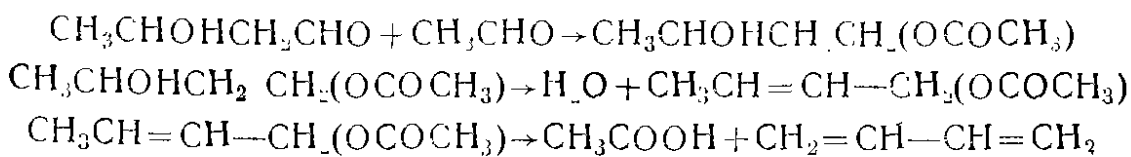
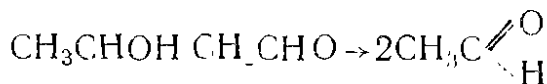
При действии на безводный уксусный альдегид порошкообразного едкого калия (2—3%) получался альдоль, электролитическое восстановление которого приводило к образованию бутиленгликоля. Дегидратацией последнего в присутствии водоотнимающих средств был получен бутадиен:



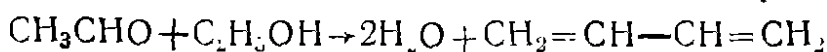
Дегидратация бутиленгликоля в дивинил проводилась при температуре 350—480° в присутствии глиозема, красного фосфора или сульфаниловой кислоты. Выход дивинила в этом случае, как указывает Остромысленский, был удовлетворительным. Однако этот процесс был дорогим вследствие высокой стоимости в то время электроэнергии.

В дальнейшем для удешевления процесса Остромысленский разработал другой метод восстановления альдоля газообразным водородом в присутствии порошкообразного никеля.

Несколько позже Остромысленский [68] показал, что при действии амальгамы натрия на альдоль или на бензольный раствор альдоля образуется уксусный эфир кротонового спирта. По мнению Остромысленского, альдоль в первой фазе реакции деполимеризуется в уксусный альдегид, который затем реагирует с неизмененным альдолом по реакции:

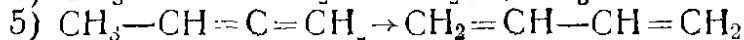
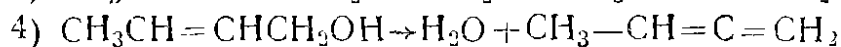
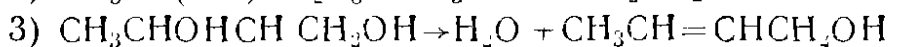
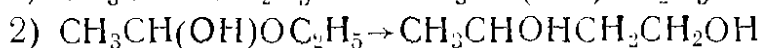
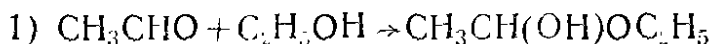


Одновременно с разработкой методов получения дивинила через бутиленгликоль и его сложные эфиры Остромысленским велись исследования и в других направлениях. Из них он остановился на процессе конденсации уксусного альдегида и этилового спирта:



Указанная реакция протекает при температуре 360—400° и в присутствии глинозема.

При детальном изучении реакции Остромысленский [68] пришел к выводу о том, что этиловый спирт и уксусный альдегид (или паральдегид) дают в определенных условиях оксиэфир, а затем бутиленгликоль и кротониленовый спирт. Последний, отщепляя воду, превращается в метилаллен. Метилаллен, изомеризуясь, превращается в дивинил.



Следует отметить, что хотя способ Остромысленского не получил в свое время практического осуществления, однако он оказал значительное влияние на дальнейшее развитие каталитического синтеза дивинила из этилового спирта.

Так, например, согласно итальянскому патенту, при пропускании смеси этилового спирта с альдегидом над сульфатом алюминия или основным сульфатом алюминия при температуре 380—450° образуется дивинил [69].

В одном из обзоров Баррона [70] указывается, что в США фирма „Карбид энд карбон“ получает дивинил из этилового спирта и уксусного альдегида в производственных условиях. Выход дивинила составляет 33—34% от прореагировавшего спирта.

Оригинальный способ получения дивинила непосредственно из этилового спирта был разработан Лебедевым в 1928 году. На этот способ были взяты патент и авторское свидетельство СССР.

Способ получения дивинила непосредственно из спирта отличается тем, что безводные метиловый, этиловый, пропиловый спирты или их смеси подвергаются нагреванию в присутствии катализаторов, отщепляющих от спирта одновременно воду и водород. В качестве катализаторов применялись окись урана или смеси катализаторов, например, гидросиликаты или окись алюминия с окислами или солями цинка, марганца и т. п.

Идеальный процесс получения дивинила из спирта должен дать: дивинила—58,7%, водорода—2,2% и воды—39,1%.

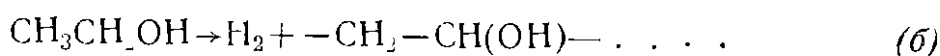
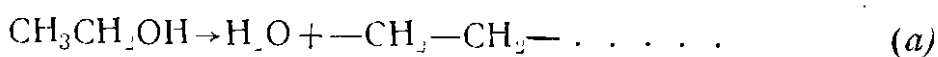
№№ по пор.	Наименование	Выход (в %) на разложенный спирт
<b>Углеводороды</b>		
1	Метан и другие предельные . . . . .	0,4—0,6
2	Этилен . . . . .	5—8
3	Бутен-2 . . . . .	3—4
4	Дивинил . . . . .	20—25
5	Пентен-2 . . . . .	0,5—0,7
6	Пентадиен-1,3 . . . . .	0,4—0,5
7	Гексен-2 . . . . .	0,6—0,8
8	Гексадиен-2,4 . . . . .	0,1—0,2
9	Толуол . . . . .	0,5—0,8
10	Параксиллол . . . . .	0,05
11	Винил-1-циклогексен-2 . . . . .	
<b>Простые эфиры</b>		
12	Этиловый . . . . .	2—5
13	Этилбутиловый . . . . .	0,05—0,1
<b>Спирты</b>		
14	Н-бутиловый . . . . .	2—4
15	Кротиловый . . . . .	0,5—1
16	Н-амиловый . . . . .	0,1
17	Н-гексиловый . . . . .	0,5—0,8
18	Непред. гексиловый норм. (гек- сен-4-ол-1) . . . . .	0,05—1
19	Н-октиловый . . . . .	0,3
<b>Карбонильные соединения</b>		
20	Уксусный альдегид . . . . .	2,5—5
21	Масляный » . . . . .	0,1—0,2
22	Кротоновый » . . . . .	0,05
23	Ацетон . . . . .	0,3—0,5
24	Метилэтилкетон . . . . .	0,1—0,2
25	Н-валериановый альдегид . . . . .	
26	Капроновый » . . . . .	
27	Каприловый » . . . . .	

Однако в лучшем случае выход дивинила по указанной выше схеме составляет около 40% ввиду образования большого количества побочных продуктов: этилена, уксусного альдегида, этилового эфира и др.

Выше приведен состав продуктов разложения спирта по Лебедеву [71]. Эти продукты были выделены из продуктов реакции и охарактеризованы.

Содержание побочных продуктов зависит от состава катализатора.

Лебедевым было детально изучено образование дивинила и побочных продуктов [72]. Он предложил механизм этой реакции, состоящий в следующем: после отщепления от молекул спирта водорода и воды на поверхности катализатора остаются осколки двух типов со свободными валентностями:



Существование осколков (a) и (б) зависит от состава катализатора, состояния его поверхности, длительности пребывания осколков на поверхности катализатора, концентрации осколков различных типов и водорода в момент выделения, а также от температуры процесса.

Осколки (a) и (б) при потере связи с катализатором могут перестроиться в стойкие молекулы или вступить во взаимодействие с другими осколками.

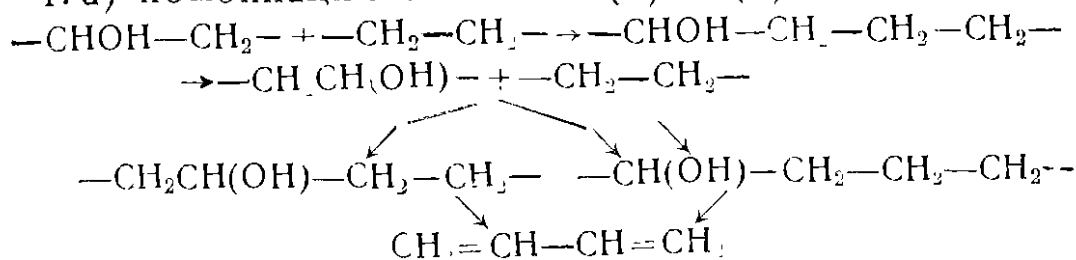
В первом случае осколки (a) перестраиваются в этилен, а осколки (б)—в уксусный альдегид.

Во втором случае взаимодействие может наступить или между одинаковыми осколками или между различными. Если соединяются одинаковые осколки, то это приводит к полимеризации, если различные—к соединению двууглеродных цепей в более длинные цепи. Неоформленные в молекулы осколки имеют по концам свободные валентности. За счет этих валентностей наступает либо удлинение цепи, либо присоединение атомов водорода с прекращением роста цепи.

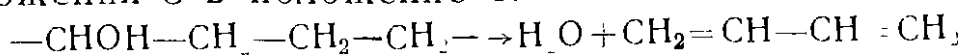
В результате взаимодействия отдельных осколков образуются соединения, которые в процессе реакции подвергаются гидрогенизации, изомеризации.

Лебедев предполагает 5 возможных путей образования дивинила:

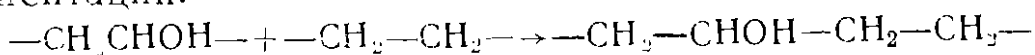
1. а) комбинация осколков (а) и (б):



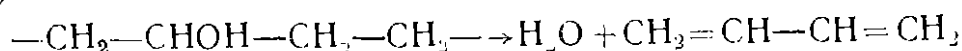
б) отщепление воды от образовавшегося комплекса с последующим перемещением водородного атома из положения 3 в положение 1:



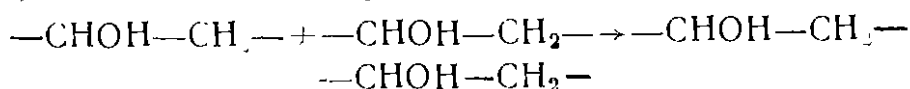
2. а) комбинация осколков (а) и (б) при другой ориентации:



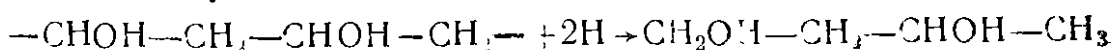
б) отщепление воды и стабилизация молекул:



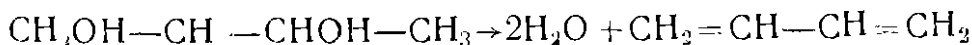
3. а) комбинация двух осколков (б):



б) присоединение двух атомов водорода с образованием бутиленгликоля:



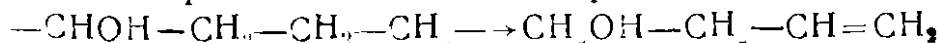
в) отщепление воды с образованием дивинила:



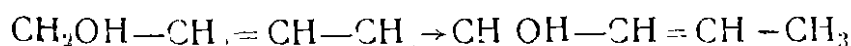
4. а) комбинация осколков (а) и (б)



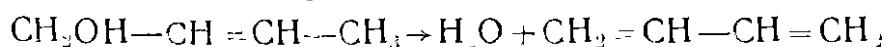
б) перемещение водорода из положения 3 в положение 1 с образованием аллилкарбинола:



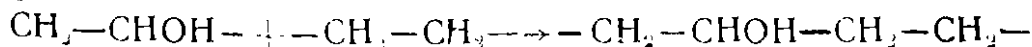
в) изомеризация аллилкарбинола в кротиловый спирт:



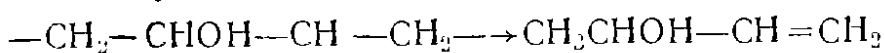
г) дегидратация кротилового спирта в дивинил:



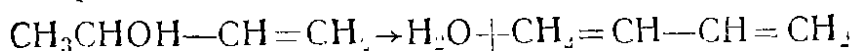
5. а) комбинация осколков (а) и (в) в другом сочетании:



б) перемещение водорода из положения 3 в положение 1 с образованием метилвинилкарбинола:



в) дегидратация метилвинилкарбинола в дивинил:



Наиболее вероятным Лебедев считает образование дивинила по второму пути.

Все это указывает на значительную сложность процесса.

Образование побочных продуктов с четным числом атомов углерода Лебедев объясняет удвоением, утроением и учетверением молекулы этилового спирта. Вещества с нечетным числом атомов углерода образуются сложнее. Лебедев приводит подробное описание механизма образования побочных продуктов.

В первые годы выход дивинила, полученного по способу Лебедева, составлял 20% (вес.) от прореагировавшего спирта или 34% от теории. Дальнейшая разработка и усовершенствование способов приготовления катализаторов и его состава привели к созданию ряда более эффективных катализаторов. Выход дивинила на современном высокоактивном катализаторе составляет 42% (вес.) от прореагировавшего спирта или 71,5% от теории.

После опубликования Лебедевым механизма реакции получения дивинила из спирта А. А. Баландин [73], основываясь на мультиплетной теории катализа, предложил гипотетическую схему образования дивинила, заключающуюся в конденсации этилового спирта и альдегида, образующегося в промежуточной стадии, в бутиленгликоль.

Мультиплетная теория образования дивинила из спирта, предложенная Баландиным, полностью совпадает со схемой, предложенной Остромысленским, получившим дивинил из спирта и альдегида.

Дальнейшие представления Лебедева о механизме образования дивинила из этилового спирта были развиты и предложены его учениками — Ю. А. Гориным и Ф. Н. Каганом [74,75].

Горин [74] установил, что уксусный альдегид, прибавленный к спирту при его каталитическом превращении в дивинил на двухкомпонентном катализаторе,

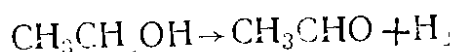
оказывает значительное влияние на ход реакции, в результате чего выход дивинила на прореагировавший спирт значительно повышается. Однако, как показал Лебедев [76], из одного уксусного альдегида при пропускании его над катализатором дивинила не образуется.

Дальнейшие исследования учеников Лебедева показали, что из двух вариантов механизма образования дивинила, по Лебедеву, сочетание осколков (а) и (б), о чем было сказано ранее, более близким к действительности является второй вариант, т. е. тот, которому Лебедев придавал второстепенное значение. Установлено, что образование дивинила не может быть связано с осколком (а), дающим этилен. С другой стороны, он оказался в зависимости от образования уксусного альдегида, генетически связанного с осколком (б).

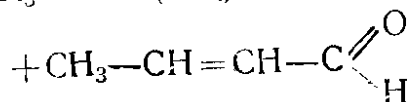
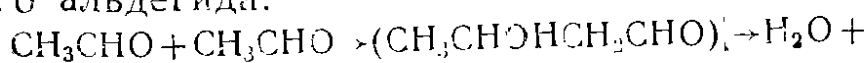
При изучении влияния различных веществ, добавленных к спирту, Гориным были открыты весьма интересные превращения, которым подвергаются масляный альдегид, ацетон, метилэтилкетон, ацетальдоля, кротоновый альдегид и другие смеси с этиловым спиртом в условиях реакции Лебедева [77,78]. Оказалось, что при добавлении к спирту масляного альдегида в продуктах реакции возрастает количество бутилового спирта и псевдобутилена. Добавление ацетона повышает выход этилена, а метилэтилкетона — псевдобутилена. При добавлении к этиловому спирту альдоля или альдегида повышается выход дивинила на прореагировавший спирт.

Исходя из указанных данных, Горин предположил, что процесс превращения спирта в дивинил проходит через стадию образования кротонового альдегида, восстановлением последнего в кротиловый спирт с последующей дегидратацией его, сопровождающейся перегруппировкой в дивинил [79] по схеме:

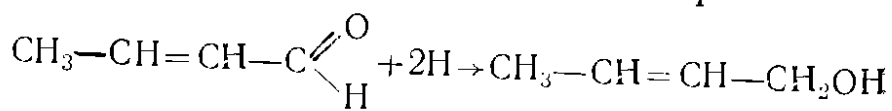
1. Образование уксусного альдегида из спирта на дегидрирующем компоненте катализатора:



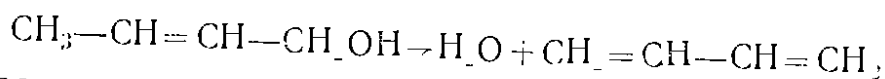
2. Конденсация альдегида типа альдолевой, сопровождающаяся отщеплением воды и образованием кротонового альдегида:



3. Восстановление карбонильной группы кротонового альдегида водородом, отщепляющимся от этилового спирта, и образование кртилового спирта:

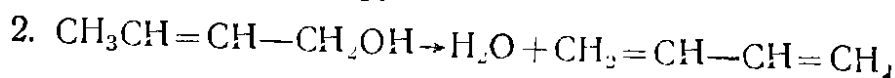
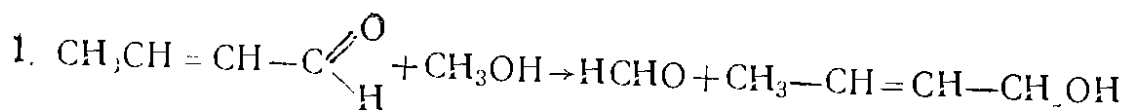


4. Дегидратация кртилового спирта, сопровождающаяся перегруппировкой двойных связей и образованием дивинила:

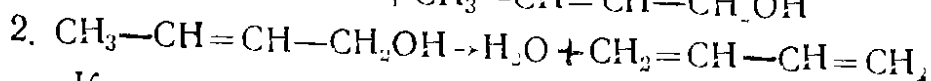
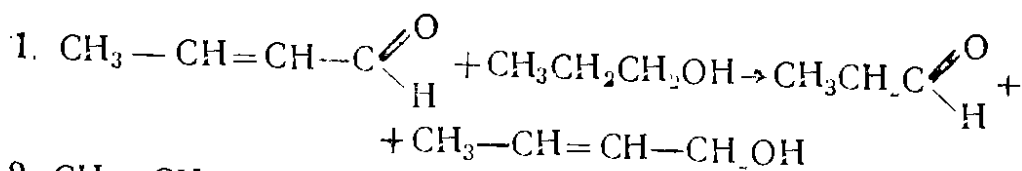


Указанная схема основана на представлении о конденсации двух молекул альдегида и в этом отношении напоминает вариант образования дивинила по Лебеву.

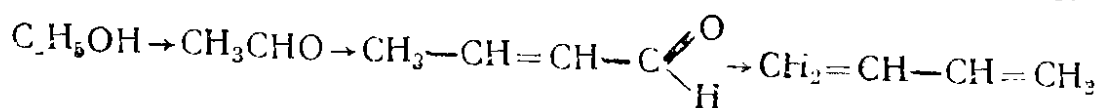
Источником водородных атомов, необходимых для восстановления кротонового альдегида по схеме 4, по мнению Горина, является этиловый спирт. Однако из схемы видно, что для образования дивинила из кротонового альдегида не обязательно участие этилового спирта. В качестве донора водорода может быть использован какой-нибудь другой спирт. Проведенные Гориним исследования показали, что в присутствии этих спиртов в условиях реакции Лебедева из уксусного альдегида, альдоля и кротонового альдегида может быть получен дивинил по схемам:



или



К аналогичному выводу о механизме образования дивинила из этилового спирта пришли Каган и др. [80], которые показали, что процесс образования дивинила из этилового спирта по методу Лебедева состоит из ряда следующих каталитических реакций по схеме:



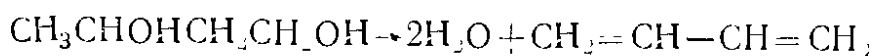
Авторами была экспериментально установлена возможность получения дивинила из ацетальдегида и кротонового альдегида без участия этилового спирта.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что механизм каталитического образования дивинила как по способу Остромысленского, так и по способу Лебедева, один и тот же.

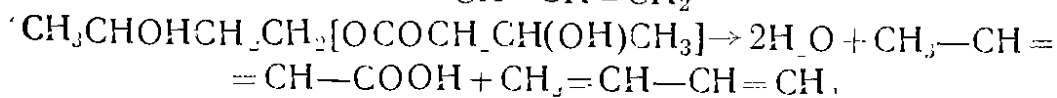
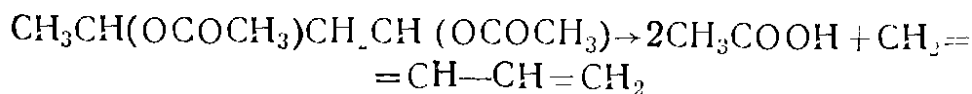
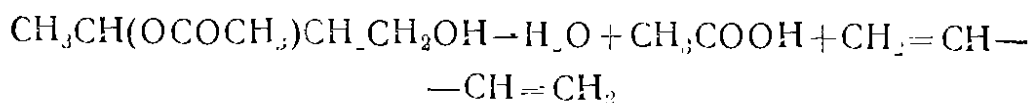
### Получение дивинила из других кислородсодержащих соединений

Источником получения дивинила может служить целый ряд кислородсодержащих органических соединений. Впервые на эту возможность получения дивинила указал Остромысленский [61]. Наиболее важными из них являются следующие:

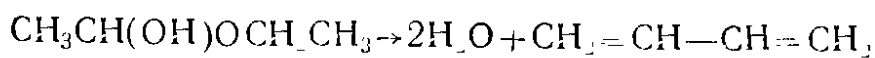
1. Каталитическое отщепление двух молекул воды от гликолей по реакции:



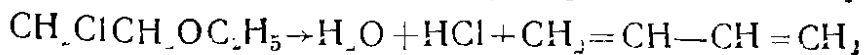
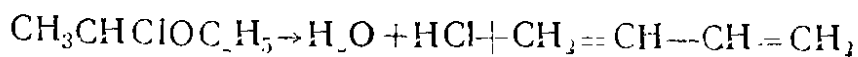
2. Каталитическое отщепление воды и кислоты от сложных эфиров гликолей:



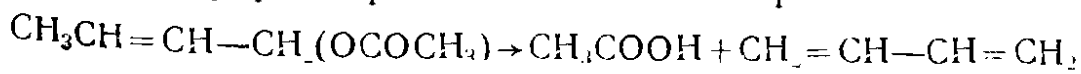
3. Каталитическое отщепление воды из оксиэфиров:



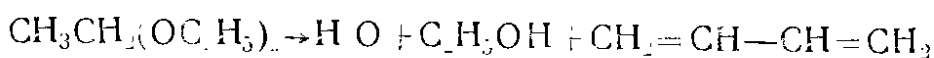
4. Каталитическое отщепление молекул хлористоводородной кислоты и молекулы воды из хлорэфиров:



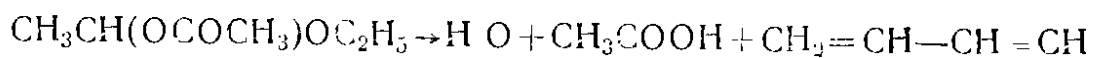
5. Каталитическое отщепление молекулы кислоты из сложных эфиров кротиленового спирта:



6. Каталитическое отщепление молекулы спиртов и молекулы воды из ацеталей:

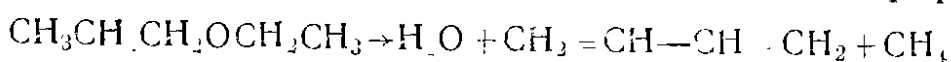


7. Каталитическое отщепление молекулы воды и молекулы кислоты из сложных эфиров оксиэтилового эфира:

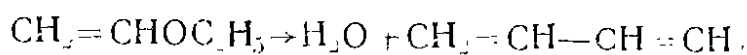


Как видно из приведенных реакций, оксиэфиры общей формулы  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ROC}_2\text{H}_5$  (как показал Остромысленский), где R может быть галогеном, гидроксильной группой или оксиалкильным радикалом, могут служить источником получения дивинила.

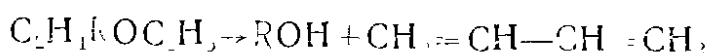
Гомологи простого этилового эфира обычно дают больший выход дивинила, чем сам этиловый эфир.



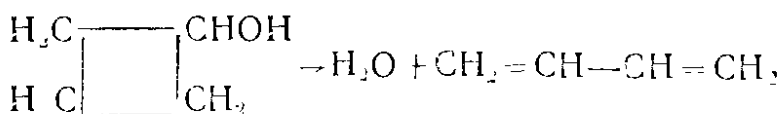
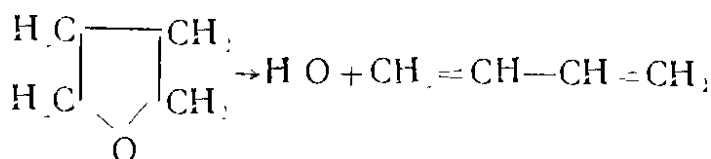
8. Каталитическое отщепление воды из винилэтилового эфира:



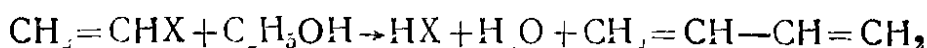
Следует отметить, что еще в 1910 году О. Г. Филиппов [81] разработал получение дивинила каталитическим разложением паров эфира в присутствии металлического алюминия по схеме:



9. Отщепление воды от кислородсодержащих циклических соединений:

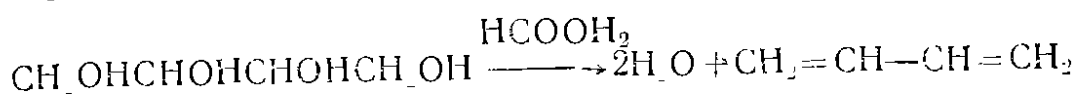


Дивинил был получен также пропусканием смеси этилового спирта и производных этана, содержащих атома галогена или винилгалогенидов над катализаторами ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCl}_2$ ) при температуре  $400^\circ$  по схеме:

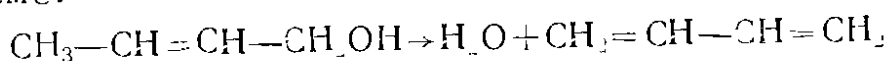


Фирмой ФРГ для получения дивинила из соединений спиртового характера, например—бутилового спирта, был применен катализатор  $\text{ВРO}_4$ , приготовленный нагреванием  $\text{НВO}_3$  и 85%-ной  $\text{Н}_3\text{РO}_4$  при  $350^\circ$  [88a].

Кроме указанных способов получения дивинила из кислородсодержащих соединений, существует еще ряд других методов. Так, было сообщение [82], что при кипячении эритрита с муравьиной кислотой образуется с хорошим выходом дивинил по реакции:

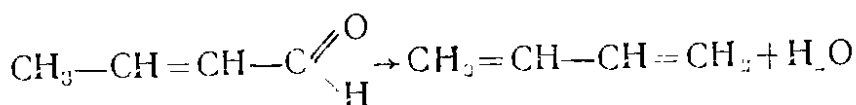


Как отмечалось выше, при получении дивинила из этилового спирта по способу Остромысленского и Лебедева в качестве промежуточного продукта получался кротиловый спирт, а в Германии в 1913 году был взят патент [83] на получение дивинила непосредственно из кротилового спирта при нагревании его с толуидинсульфатом или избытком щавелевой кислоты при  $140-160^\circ$  по схеме:

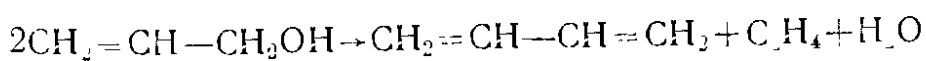


В качестве конденсирующего агента при взаимодействии этилового спирта с кротоновым альдегидом можно применять либо смесь  $\text{ZnO}$  с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , либо катализаторы, применяемые при способе Остромысленского [84,85].

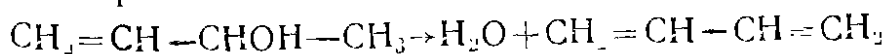
Пирогенетическое разложение кротонового альдегида в присутствии водорода и катализаторов— $\text{W}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_3$  приводит к образованию дивинила [86] по схеме:



Источником получения дивинила могут служить и ненасыщенные спирты. Так, при температуре  $150-300^\circ$  в присутствии квасцов из аллилового спирта образуется дивинил [87]:

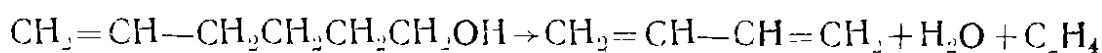


Дегидрирование бутена-1-ола-3 в присутствии  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также катализаторов, содержащих фосфор [88], приводит к образованию дивинила:



При применении в качестве катализатора  $\text{Al}_2\text{O}_3$  выход дивинила очень незначительный (3%).

Ненасыщенные спирты, содержащие более четырех атомов углерода, образуют дивинил при пропускании их над дегидрирующими катализаторами при температуре  $150^\circ$  [96]:

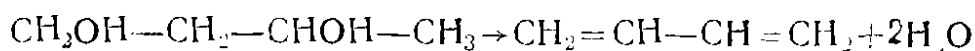


Большое число работ и патентов посвящено получению дивинила из бутандиолов, их ацетатов, эфиров гликолей, эритрита.

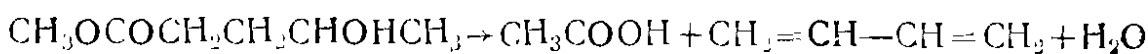
Катализаторами при получении дивинила из бутандиолов служат:  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  [89], красный фосфор с  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_3$  (выход дивинила в этих случаях достигает 80%); соли кислот, нанесенные на пемзу [90]  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  при температуре  $280^\circ\text{C}$  (выход дивинила—95% [91—96]);  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при  $240-250^\circ\text{C}$  (выход дивинила—50—60% [97]).

Бутиленгликоль был дегидратирован также в газовой фазе. При применении в качестве катализатора смесей окиси бора, бериллия и красного фосфора, а особенно окиси тория, выход дивинила достигает 60%. В качестве побочных продуктов образуются метилэтилкетон и метилвинилкарбинол [98].

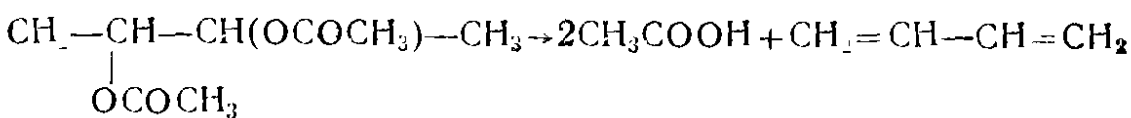
Реакция представляется следующей схемой:



Из моноацетата бутандиола-1,3, а также из диацетата образуется дивинил с 50—60% выходом [99] по схеме:

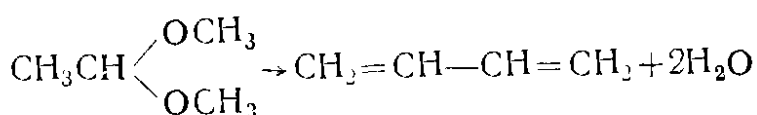


Моно- или диэфиры 2,3-бутиленгликоля при нагревании их с алифатическими или ароматическими монокарбоновыми кислотами [100] приводят к образованию дивинила:

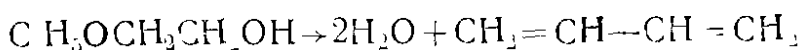


Этот способ получения дивинила применяется в промышленном масштабе [101—106].

В Японии был разработан способ получения дивинила крекингом диметилацетала [105]:



В присутствии катализатора, судя по патентным данным [107], дивинил над катализаторами дегидрируется в моноэтиловый эфир гликоля:

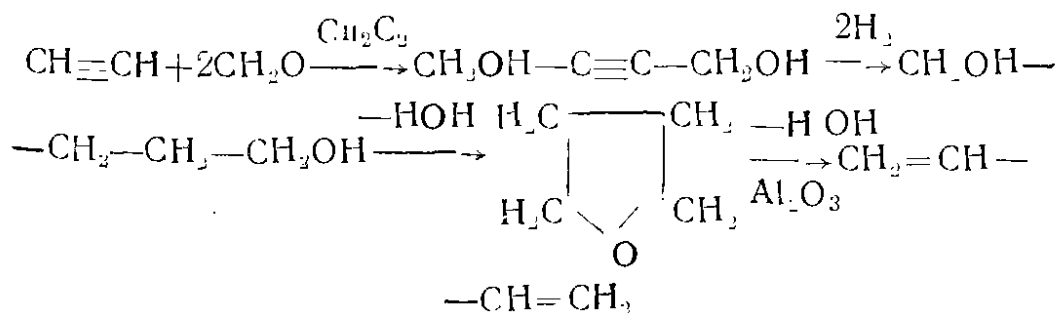


Алкоксиалканы с алкоксилем у третичного атома углерода при парофазном каталитическом дегидрировании при 560—680° в присутствии 3—50 молей инертного газа превращаются в диолефины [108].

Первичные и вторичные бутиловые спирты при пропускании через раскаленную трубку с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или кизельгуром, а также бокситами дают дивинил с 20% выходом [109—110].

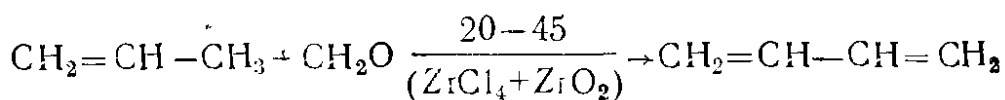
## Получение дивинила из $\text{CH}_2\text{O}$ , $\text{CH}_3\text{CHO}$ и непредельных углеводородов

Оригинальный процесс получения дивинила из ацетилена и формальдегида был разработан Репле [111—112]. Этот способ лег в основу промышленного способа получения дивинила в Германии в годы II мировой войны.



При действии борфтористоводородной кислоты [113] на пропилен и формальдегид образуются сначала аллилкарбинол, который дегидратируется затем в дивинил над фосфорнокислым алюминием с применением 1% двуокиси циркония. В случае применения в качестве катализатора смеси хлорида и двуокиси циркония реак-

цию можно проводить в одну стадию. Выход дивинила достигает 80%:



Сопряженные диолефины можно получать из низших моноолефинов (с числом атомов углерода до 6 при взаимодействии их с  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ).

Реакция протекает при  $150-400^\circ$  и повышенном давлении (до 7 ат). Исходную смесь разбавляют азотом, углекислым газом. В качестве катализаторов используют минеральные кислоты, активную окись алюминия, фосфаты металлов, полигетерокислоты, V, W, Mo и т. д. [114].

### Получение дивинила из соединений циклического и алициклического рядов

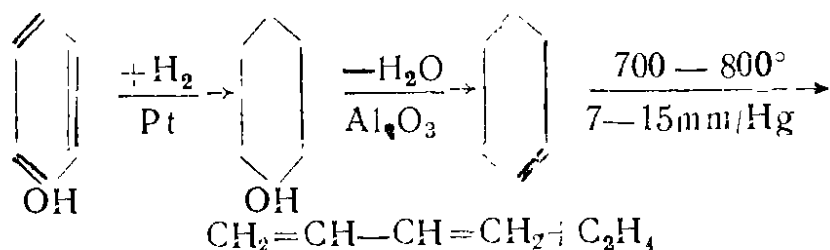
Имеется целый ряд работ и патентов по получению дивинила из циклических окисей, спиртов и углеводов родов алициклического ряда.

В 1912 г. был взят патент [115] на получение дивинила из симметричной окиси бутилена при нагревании ее под вакуумом над  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при температуре  $400-500^\circ$ .

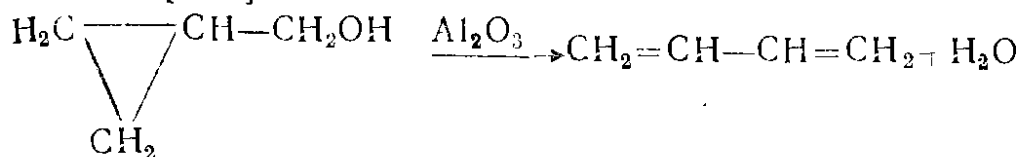
Тетрагидрофуран при пропускании его над нагретым  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также твердыми фосфатами дает дивинил 80—90% выходом [116]. Тетрагидрофуран — промежуточный продукт при производстве дивинила в процессе Реппе.

Расщепление 1,3-диоксанов под воздействием перегретого водяного пара, при температуре  $160-230^\circ$  и повышенном давлении, в присутствии 1—50 вес. %  $\text{H}_3\text{PO}_4$  или 10—40 вес. %  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  приводит к образованию 1,3-диолефинов [117].

Термическое разложение фенолов приводит к образованию дивинила [118] по схеме:



При нагревании циклопропилкарбинола или циклобутанола при 300—350° получается дивинил с 53% выходом [119].



Предложен способ получения производных бутадиена из циклооктатетраена [120].

### Получение дивинила дегидрированием бутана, бутиленов и пиролизом нефтяных газов

Вскоре [121] должно прекратиться в производстве СК использование сырья из пищевых продуктов и развитие в соответствии с этим новой сырьевой базы путем широкого использования попутных газов нефтедобычи, природных газов и газов нефтепереработки.

Из нефтяных углеводородов наиболее близки по химическому составу к мономерам, применяемым в синтезах каучуков, углеводороды  $\text{C}_4$ , и в первую очередь *n*-бутилены.

Проведенные технико-экономические исследования показали нецелесообразность дальнейшего расширения производства дивинила из спирта и в перспективе промышленность СК будет базироваться на использовании попутных газов нефтедобычи и природных газов. Подробно о получении дивинила дегидрированием *n*-бутана и *n*-бутиленов будет сказано в главе IV.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Caventou E., Ann., 127, 93 (1863).
2. Berthelot M., Ann., 9.406 (1867).
3. Caventou E., Ber., 6,70 (1873).
4. Norton L. M., A. O., Am. Chem. J., 8, 362—4 (1886).
5. Armstrong H. E., Miller A. K., J. Chem. Soc., 49, 80 (1886).
6. Лебедев С. В., ЖРФХО, 42, 726 (1910) 43, 1124 (1911)
7. Friedr. Bayer Co. Герм. пат.; 252, 499; С., 11 1708 (1912).
8. Bayer F. F. Герм. пат.; 241, 895; С., 1, 175 (1912).
9. Бызов Б. В., Русск. пат.; 1102 (1915).
10. Бызов Б. В. Анг. пат.; 297321 (1927); ВСА, 843 (1928)
11. Бызов Б. В. ЖПХ, 6, 1074 (1933).

12. Merseburg, Франц. пат.; 1282906, 29 окт. 1918; С. 13, 185 (1919).
13. Русск. пат.; 11018, 1102; С. А. 22, 4132 (1928).
14. Ann Chem. J., 8, 362 (1888).
15. Monats, 23, 788, 793 (Faraday J. E., Encyclopedia of Hydrocarbons comp., № 4, 1946.)
16. Compl. rend., 194, 2220 (1932).
17. Remick A. E., J. Am. Chem. Soc., 58, 735 (1936).
18. Михайлов Б. М., Арбузов Ю. А.; ДАН СССР, 423 (1936).
19. RCS., 47, 1475, 1975 (Faraday J. F. Encyclopedia of Hydrocarbons comp., № 4, 1946).
20. Брит. пат.; 15049 (1913).
21. Остромысленский И. И., ЖРФХО, 47, 1472—1506 (1915).
22. Friedr. Bayer, Co. Терм пат.; 262533; С, 11, 632 (1913).
23. Friedr. Bayer, Co. Герм. пат.; 248738; С, 11, 299 (1912).
24. Герм. пат.; 278647; С 11, 1012 (1914).
25. Frolich K., Simard R. и др., Ind. Eng. Chem., 22, 240 (1930).
26. Зелинский Н. Д., ЖОХ, 4, 856 (1934).
27. RCS, 47, 1474 (1915); С., 1, 780, 1133 (1916) (Faraday I. E. Encyclopedia of Hydrocarbons comp., № 4, 1946).
28. Англ. пат. 316422; С. А. 24, 1649 (1930).
- 28а. Браш. Франц. пат. 1023438, 10, 03, 53; РЖХ, 9, 17304 (1955)
29. Лозовой А. В., ЖОХ, 1 (63), 717 (1931).
30. Lauson H. R., Villi J. A., Zbl., 11, 655 (1921).
31. Ньюлэнд Ю., Фогт, Химия ацетилена, Госиниздат 1947.
32. Clinton H., Holder, Амер. пат. 2 388 916 (1945).
33. Кофман Л. С. Синтетический каучук 3, 7 (1934).
34. Воронов Ф. Н., Воронова А. В., Синтетический каучук, 3, 5 (1933).
35. Цюрих Л. Г., Ефремова М. Г. и др., ЖОХ, 6, 197 (1936).
36. Лебедев С. В., Гуляева А. И., ЖОХ, 5, 1471 (1936)
37. Англ. пат. 486094; С. А., 32, 7528 (1938).
38. Петров А. Д., Андус Л. И., ЖФХ, 14, 1308 (1940).
39. Stadler K., Амер. пат., 2 145 059.
40. I. G. Farbepind, A. G., 834, 3, 5, 14 (1938).
41. Амер. пат. 1777600; С. А. 24, 5770 (1930).
42. Слободин Я. М., ЖОХ, 7, 2376 (1937).
43. Слободин Я. М., ЖОХ, 5, 48 (1935)
44. Ипатьев В. Н., Chem. Zbl., 26, 530 (1903). J. Prakt. Chem., (2) 67, 420 (1903).
45. Harries C., Lieb. Ann., 383, 157, 206 (1911); С., 1912, 11, 210.
46. Thiele J., Ann., 308, 339 (1899).
47. Амер. пат. 2336620 (1945).
48. Герм. пат. 738272 (1943).
49. Герм. пат. 730519 (1943).
50. Гутнер Р., Тищенко Д., ЖОХ, 6, 1729 (1936).
51. Амер. пат. 2336620 (1945); С. А. 39, 2076 (1945)
52. Амер. пат. 2379697 (1945); С. А. 39, 4331 (1945).

53. Henne A. L., Midgley T., J. Am Chem. Soc., 58, 882 (1936).
54. Chem. Zentralblatt, 11, 489 (1903).
55. Ber., 38, 1997 (1902).
56. Герм. пат. 268722; С, 1, 436 (1914).
57. Герм. пат. 268722; С 1914, 1, 436.
- 57a. Troyanowsky C., Comp. rend. Acad. Sci., 6, 618 (1953);
58. Ciamician C., Magnaghi, Ber., 18, 2079 (1885).
59. Willstätter R., Schmaedel W., Ber., 38, 1922 (1905).
60. " " " 39, 3987 (1906).
61. Остромысленский М. И., ЖРФХО, 47, 1472 (1915).
62. Остромысленский И. И., J. Prakt. Chem., 145, 23 (1936).
63. Герм. пат. 247144; 261876; С, 11, 159 (1912); С, 11, 395, (1913).
64. Герм. пат. 247145; 267040; 247271; С 11, 72 (1912).
65. RCS, 24, 348 (Faraday I. E., Encyclopedia of Hydrocarbons comp., № 4, 1946).
66. Остромысленский И. И., „Каучук и его аналоги“ 170—9 (1912).
67. Остромысленский И. И., ЖРФХО, 47, 1472 (1915).
68. Остромысленский И. И., ЖРФХО, 47, 1494 (1915).
69. Ital. Pat., 370 482 (1938); Chem. Zentr., I, 388 (1940).
70. Баррон, „Новые каучуки“, Издательство, 1958.
71. Лебедев С. В., ЖОХ, 3 (65), 698 (1933); Сов. пат. 24393 (1931).
72. Лебедев С. В., Жизнь и труды, ОНТИ (1938).
73. Баландин А. А., Успехи химии, 4, 1041, (1935).
74. Горин Ю. А., ЖОХ, 16, 283 (1946).
75. Каган М. Я., Любарский Р. Д., Изв. АН СССР, ОХН, 173 (1947).
76. Лебедев С. В., Горин Ю. А., Хуторецкая С. Н., Журнал СК, 1, 8 (1935).
77. Горин Ю. А., Каган Ф. Н., Научно-технический бюллетень опытного завода СК лит. „Б“, 23, (2).
78. Горин Ю. Л., Каган Ф. Н., Журнал СК, 11—12, 6 (1936).
79. Горин Ю. А., Авторское свидетельство, 188544 (1936)
80. Каган М. Я., Любарский Р. Д., Изв. АН СССР ОХН, 173 (1947).
81. Филиппов О. Г., ЖРФХО, 42, 364 (1910).
82. Ann. (6), 7, 211, 216.
83. Герм. пат. 263016; С. 11, 729 (1913).
84. Герм. пат. 261642; С 11, 324 (1913).
85. Quattlebaum W. M., Toussaint W. J., Dunn J. T., J. Am. Chem. Soc., 69, 593—599 (1947).
86. Амер. пат. 168, 2919; СА, 22, 3893 (1928).
87. Канадский пат. 300572; С 11, 1250 (1933).
88. Герм. пат. 261642; С 11, 324 (1913).
- 88a. Пат. ФРГ, 882 700, 09. 70. 53; РЖХ 11, 22230 (1955).
89. Англ. пат. 315595; СА, 24, 1652 (1930).
90. Франц. пат. 659314; СА, 23, 5197 (1929).
91. Англ. пат. 317500 (1929); Chem Zbl., 1, 1049 (1930).
92. Франц. пат. 844893 (1930) Chem Zbl., 11, 3881 (1939).

93. Амер. пат. 2241792 (1941); СА, 35, 5136 (1941).
  94. Англ. пат. 506038 (1939); СА, 33, 9328 (1939).
  95. Герм. пат. 725532 (1942).
  96. Амер. пат. 2427704 (1947); СА, 42, 788 (1948).
  97. Воронов Ф. Н., Воронова А. В., Синтетический каучук, 3, 5, (1933).
  98. Winfield M. E., Counsil J., Sci. Ind. Research, 18, 412 (1945); С. А., 40, 3719 (1946).
  99. RCS 47, 1478 (1915); С 1, 780 (1916).
  100. Англ. пат. 483989; СА, 32, 7058 (1938).
  101. Morells A., Gelder H. H., Ind. Eng. Chem., 37, 877-884 (1945).
  102. Schlechter N. Othmer D. F., Ind. Eng. Chem., 37 905—08 (1945).
  103. Англ. пат. 483989 (1948); СА, 32, 7058 (1938).
  104. Англ. пат. 2224012 (1941); СА, 35, 2160 (1941).
  105. Амер. пат. 2383205 (1945) СА, 39, 5546 (1945).
  106. Амер. пат. 2391508 (1945); СА, 40, 1862 (1946).
  107. Герм. пат. 599503; СА, 28, 7268 (1934).
  108. Vesdol I. A., Ам. пат. 2972645 (1961).
  109. Герм. пат. 26426; С 11, 1179 (1913).
  110. Герм. пат. 544290; С 1, 2237 (1932).
  111. Reppe W., Reichsamt Wirtschaftsaufbau Chem. Ber., Prüf-Nr, 38 (PB52007), 37—68 (1940)
  112. Hanford W. E., Ind. Eng. Chem., 40, 1171—7 (1948).
  113. Амер пат. 2412762 (1946); СА 41, 1694 (1947).
  114. Oldham Wilfred John. Англ. пат. 863136 (1961)
  115. Англ. пат. 12771 (1912).
  116. RCS 47, 14881969; С. 1., 780, 1133 (1916).
  117. Nowotny Josef Max и др. Пат. ФРГ 1088478 (1961).
  118. Z. Angew. Chem., 42, 355 (1929); СА, 1, 2982 (1929)
  119. RCS, 58, 27 (1926); С. А., 21, 570 (1927).
  120. Criege Rudolf, Höranf Werner, Chem. Ber. 86, 1, 126—13. (1953).
  121. Граевская И. М. Химическая промышленность, 3,1 (1959)
-

## ГЛАВА II

# ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИВИНИЛА

### Физические свойства дивинила

Дивинил—бесцветный газ с характерным запахом. Нормальная температура кипения, по данным наиболее точных работ, колеблется от  $-4,41$  до  $-4,6^{\circ}\text{C}$ . Эта разница температур соответствует разнице в давлении в  $5,6$  мм или  $0,7\%$ . Для температуры кипения дивинила при нормальном давлении принято значение  $-4,6$  [1].

Температура плавления дивинила— $108,9^{\circ}$  [2—4].

$d_4^{-6}$  (жидк.)  $0,650$ ;  $d_4^{20}$  (газ)  $0,6206$ ;  $1\text{ м}^3$  весит  $2,43\text{ кг}$  (при  $0^{\circ}$  и  $760$  мм рт. ст.);  $n_D^{25} = 1,4293$  [4<sup>a</sup>];  $n_D^{-6} = 1,422$  [4<sup>r</sup>].

Температура критическая  $163,1^{\circ}$  [4<sup>b</sup>], давление критическое  $42,6\text{ ат}$ .

Упругость пара [4<sup>6</sup>] в зависимости от температуры:

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Упругость пара, мм
$-78,51$	$11,2$
$-4,6$	$760$
$0$	$908$
$25$	$2144(2,82\text{ ат})$
$40$	$3338(4,39\text{ ат})$

$dT/dp$  при нормальной температуре кипения бутадиена— $1,3$  найдено равным  $0,0334\text{ град/мм}$  (4<sup>6</sup>).

Зависимость давления пара жидкого дивинила от температуры Вуд и Хиггенс [4<sup>6</sup>] выражают уравнением:

$$\lg P \text{ (мм)} = 6,96128 - \frac{973,6}{243,2}$$

Теплота испарения при 0°C—96,2 ккал/моль [5].

” ” ” 4,6°C—99,8 ” ”

Теплота образования газообразного дивинила при 25°C—26,748 ккал/моль [6].

Теплота образования жидкого дивинила при 25°C и давлении насыщения— $21,629 \pm 0,23$  ккал/моль [6].

Теплота горения газообразного дивинила при 25° и 760 мм рт. ст.  $607,907 \pm 0,225$  ккал/моль [6].

Теплота горения жидкого дивинила при давлении насыщения— $602,788 \pm 0,229$  ккал/моль [6].

Теплоемкость жидкого дивинила при 25° и давлении насыщения 0,517 кал/г °C [5].

Теплота плавления 35,28 кал/г [5].

Теплота полимеризации 17,4 ккал/моль (5—50°).

Теплота сополимеризации 17,1—17,7 ккал/моль.

Теплота гидрирования в бутан 56,560 ккал/моль.

Пределы воспламеняемости в смеси с воздухом 2,0—11,5 (объемн. %) [6].

Растворимость при 15° на 100 г/мм рт. ст. [7]:

1) в воде 0,13/793;

2) в этиловом спирте 15/807;

3) в керосине 23,08/800;

4) в скипидаре 24,1/798;

5) в тетралине 28,6/818.

Вязкость жидкого дивинила 0,178 сн (5°); 0,133 сн (30°).

Дипольный момент газообразного дивинила—0.

Твердый дивинил, как было определено рентгенографически, имеет кристаллическое строение [8].

Сирил и Крагол [107] приводят термодинамические свойства дивинила в интервале температур от—164°F до —288°F.

Дивинил поглощает свет только с длинной волны короче  $\lambda = 230$ ; в остальных частях видимого и ультрафиолетового спектра он прозрачен [198].

Были изучены ультрафиолетовые [9—11] и инфракрасные спектры [12, 13], а также спектр комбинационного рассеяния света дивинила [14—20].

Термодинамическим методом исследования было найдено, что молекула дивинила имеет транс-конфигурацию [20<sup>a</sup>].

## Строение дивинила

Создание А. М. Бутлеровым теории химического строения [21] послужило толчком для суждения о строении предельных и непредельных углеводородов, в том числе и дивинила, обладающего сопряжением.

Понятие сопряжения было введено в химию в конце XIX века для объяснения некоторых особых свойств молекул, содержащих сопряженные связи.

Соединения, содержащие сопряженную систему связей, обладают целым рядом особенностей (в отличие от соединений с изолированными двойными связями).

Например, дивинил ведет себя в реакциях присоединения так, как будто двойные связи теряют свою индивидуальность, образуя единую ненасыщенную систему.

В таких реакциях присоединение ионов или радикалов к дивинилу происходит главным образом в положении 1,4-; при этом между вторым и третьим атомами углеродов возникает двойная связь.

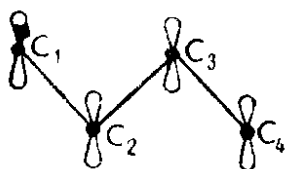
В настоящее время особые свойства молекул этого типа объясняются перекрыванием р-орбит, в результате чего связь между центральными атомами  $C_2$  и  $C_3$  становится средней между двойной и простой [22]. Изучение бутадиена при помощи рентгеновских лучей, а также методом дифракции электронов показало, что расстояние между средними атомами углерода не соответствует расстояниям ни простой ни двойной связи и является средней величиной между длинами простой связи ( $1,54 \text{ \AA}$ ) и двойной связи ( $1,34 \text{ \AA}$ ), т. е.  $1,44 \text{ \AA}$ .

Об эффекте сопряжения можно судить и по теплоте сгорания, образования, молекулярной рефракции, дипольному моменту и спектрам поглощения дивинила. Так, соединения, содержащие сопряженные двойные связи, характеризуются более высокими значениями молекулярных рефракций, чем соединения, содержащие изолированные двойные связи. Это указывает на большую поляризуемость системы с сопряженными двойными связями. Такое отличие в поведении угле-

водородов с сопряженными связями обусловлено особым характером взаимного влияния ненасыщенных атомов углерода.

Природу сопряженных двойных связей можно объяснить как результат большой подвижности  $\pi$ -электронов, смещение которых происходит по всей цепи.

Схематически электронная структура  $\pi$ -связей в бутadiене может быть представлена следующим образом [22]:



Из этой схемы видно, что перекрывание  $p$ -орбиты каждого из двух центральных атомов углерода ( $C_2$  и  $C_3$ ) может быть одинаково сильным как одной, так и другой соседними орбитами, так что, например,  $p$ -электрон атома  $C_2$  находится в зоне влияния одновременно трех ядер ( $C_1$ ,  $C_2$  и  $C_3$ ).

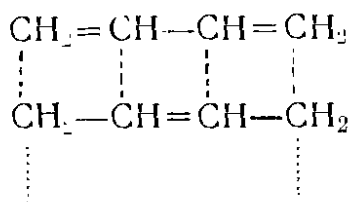
Вещества, содержащие сопряженную систему двойных связей, наряду со статическим эффектом, проявляют и динамический, играющий обычно преобладающую роль и выражающийся в большой поляризуемости в момент химической реакции под влиянием атакующих реагентов.

Особые свойства сопряженных углеводородов обуславливаются еще и тем, что при образовании таких связей атомы затрачивают на взаимное соединение не все количество химической энергии и, следовательно, они обладают запасом потенциальной химической энергии, сродством.

Для объяснения остаточного сродства был предложен ряд гипотез. Так, Байер предположил [23], исходя из того, что нормально направления сил сродства составляют друг с другом углы  $109^\circ 28'$ , что при образовании двойных или тройных связей направления валентных сил отклоняются до линии, соединяющей центры атомов, и составляют  $54^\circ 44'$  для двойной и  $70^\circ 32'$  для тройной.

М. А. Ильинский (1887 г.) [24] для объяснения особых свойств непредельных соединений принимал наличие так называемого „остаточного сродства“ у атомов с кратными связями. Эту теорию позже развил Тиле (1899) [25], который считал, что атомы углерода связываются только той слагающей, направление которой совпадает с линией, соединяющей центры атомов, а „остаточное сродство“ обуславливают слагающие, перпендикулярные к линии центров.

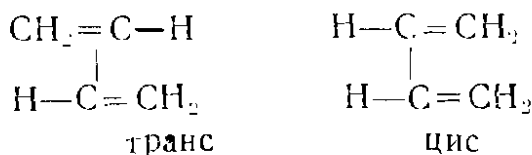
Эту теорию Тиле распространил и для объяснения особых свойств дивинила, считая, что остаточные валентности атомов 2 и 3 взаимно насыщаются, обуславливая присоединение таких реагентов, как бром, в положение 1,4.



### Конформации бутадиена

Классическая стереохимия считала, что вокруг простых связей возможно свободное вращение частей молекул, а следовательно, и отсутствие у них изомеров. Однако изучение таких физических свойств, как дипольный момент, оптические свойства и др., показало, что вращение вокруг простых связей не свободное, а заторможенное, а поэтому молекулы могут существовать в виде энергетически неравноценных форм, называемых конформациями.

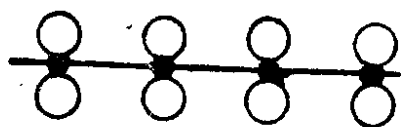
В результате спектральных и термодинамических исследований было найдено, что и бутадиен обладает ограниченным вращением вокруг связи  $\text{C}_2-\text{C}_3$ . Плоская конформация обеих форм бутадиена обусловлена частичной кратностью связи  $\text{C}_2-\text{C}_3$  [26]. Но они существуют не в заторможенных конформациях (син или анти), а в двух плоских формах:



транс-форма устойчивее цис-формы на 2, 3 ккал/моль.

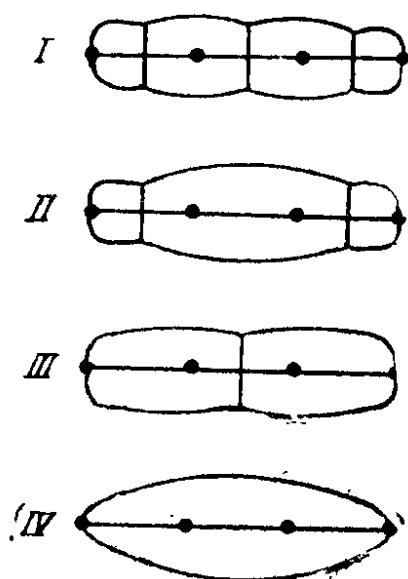
# Квантово-механическая трактовка сопряженных систем

Молекула бутадиена содержит 4 атома углерода связанных между собой  $\sigma$ -связями. Каждый атом углерода обладает одной p-орбитальной (занятой одним  $\pi$ -электроном):



p-орбиты в молекуле  $C_4H_6$  до перекрывания

Согласно теории молекулярных орбит, четыре p-орбиты сливаются, образуя 4 молекулярных орбиты различной энергии с узловой плоскостью, совпадающей с плоскостью атомов углерода по схемам:



четыре молекулярных орбиты  $C_4H_6$

Молекулярная орбита с наименьшей энергией (наиболее устойчивая) распространяется на все четыре атома углерода, усиливая связь между ними (IV).

Вторая орбита (II) обладает узловой плоскостью между атомами  $C_2$  и  $C_3$ ; она усиливает только связи между  $C_1-C_2$  и  $C_3-C_4$ , ослабляя связь  $C_2-C_3$ .

Третья орбита (III), обладающая двумя узловыми плоскостями, усиливает исключительно связь  $C_2—C_3$ .

Четвертая орбита обладает узловыми плоскостями между всеми атомами углерода и не усиливает никакой связи.

В основном состоянии заняты только две более устойчивые орбиты, каждая связана двумя электронами со спаренными спинами.

Орбиты с большей энергией получают электроны в возбужденных молекулах при поглощении квантов лучистой энергии.

Как видно из приведенной выше схемы, плотность  $\pi$ -электронов наибольшая между связями  $C_1—C_2$  и  $C_3—C_4$ , но и связь  $C_2—C_3$  не является простой  $\sigma$ -связью, как указывает классическая формула; она обладает некоторой плотностью  $\pi$ -электронов, т. е. слабым характером двойных связей.

## Химические свойства дивинила

Вследствие своеобразия химических свойств дивинила он, начиная со второй половины прошлого века, привлекает к себе внимание исследователей. Исследование химических свойств дивинила получило особенно большое развитие с начала XX века, в связи с развитием химии синтетического каучука и пластмасс. Ввиду наличия в дивиниле взаимодействия между  $\pi$ -электронами кратных связей последний характеризуется рядом особенностей, наиболее полно проявляющихся в реакциях: 1) присоединения; 2) замещения; 3) гомоциклизации; 4) гетероциклизации, 5) комплексообразования и 6) полимеризации.

### 1. Реакции присоединения

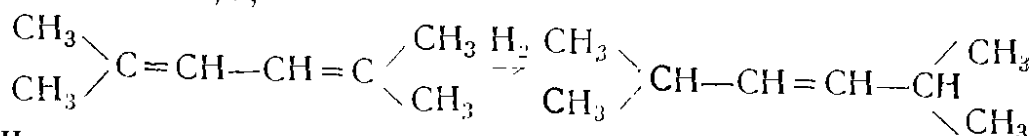
К реакциям присоединения относятся: а) гидрирование, б) галогенирование, в) гидрогалогенирование, г) присоединение гипогалоидных соединений, д) присоединение органических кислот, меркаптанов, аммиака, diaзосоединений и фосфористых соединений, е) присоединение кислорода и озона.

Ввиду большого разнообразия течения реакций соединениях типа дивинила для процессов присоединения в настоящее время нет еще твердо установленных закономерностей.

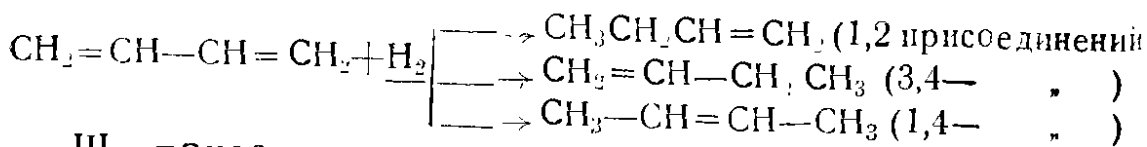
Порядок присоединения в сильной степени зависит от природы самого дивинила, природы присоединяющихся агентов и от условий проведения реакций.

Гидрирование дивинила и подробный состав образующихся продуктов наиболее полно были изучены Лебедевым и Якубчик [27—29]. Гидрирование проводилось каталитически возбужденным водородом (катализатор—Pt—чернь). Исследование каталитической гидрогенизации сопряженных систем дало возможность Лебедеву разделить их по отношению к этой реакции на четыре типа:

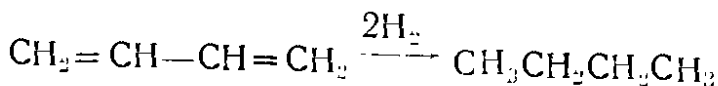
I—первая молекула водорода присоединяется исключительно в положении 1,4. Вторая молекула водорода с большей или меньшей скоростью присоединяется в положении 2,3,



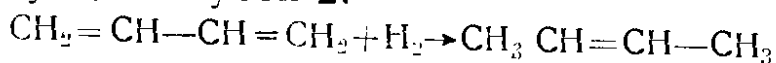
II—процесс гидрогенизации протекает по всем возможным направлениям с образованием продуктов присоединения в положениях 1,2-, 3,4-, 1,4- по схеме:



III—присоединение практически сразу двух молекул водорода:



IV—присоединение водорода в момент выделения к дивинилу дает бутен-2.



Гидрирование проводилось также [30, 31, 32] в присутствии катализаторов—Cr, Ni, Cu и их соединений.

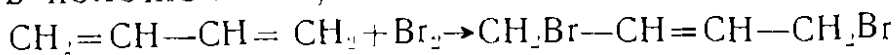
Циглер [33] проводил гидрирование дивинила при помощи щелочных металлов и аминов.

## б) Галогенирование

**Бромирование.** Бромирование дивинила—одна из наиболее полно изученных реакций галогенирования сопряженных систем.

Дибромид дивинила был впервые получен в 1886 г. [34] при обработке бромом сжиженной части светильного газа.

В 1889 году Тиле [35, 36] доказал, что твердый дибромид является главным и первоначальным продуктом реакции и что присоединение брома идет в основном в положении 1,4 по схеме:



Однако наряду с присоединением в положение 1,4 идет также присоединение в положение 1,2.

Преимущественное присоединение в положение 1,4 объясняется тем, что в бутадиене-1,3 наиболее электрононизованные области [37, 38, 39] — области углеродных атомов 1,4 с метиленовыми группами, о чем свидетельствуют их высокие колебательные частоты ( $-\text{CH}_2-$ —2853, 2908  $\text{см}^{-1}$ ) [40].

Поэтому положительный конец  $X$  молекулы реагента ( $X=\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^+$ ,  $\text{Br}^+$  и др.) направляется в эти области молекулы.

Однако соотношение между изомерными дибромидами сильно зависит от условий проведения реакций, ибо это связано со склонностью дибромидов к взаимной изомеризации [41].

Слободин и др. [42] считают, что при бромировании дивинила образуется 1,4-дибромбутен-2 с т. пл.  $53^\circ$ , имеющий цис-конфигурацию.

В противоположность этому Мислов [43] приводит доказательства в пользу транс-конфигурации (ИК-спектр; восстановление 1,4-дибромбутена-2 при помощи  $\text{ZiAlH}_4$  дает трансбутен-2, который может быть переведен в мезо-2,3-дибромбутан, дипольный момент 1,4-дибромбутена-2 близок к дипольному моменту транс-1,4-дибром-2,3 диметилбутена-2).

**Хлорирование.** Хлорирование дивинила впервые было проведено в 1886 г. Хеннингером [44].

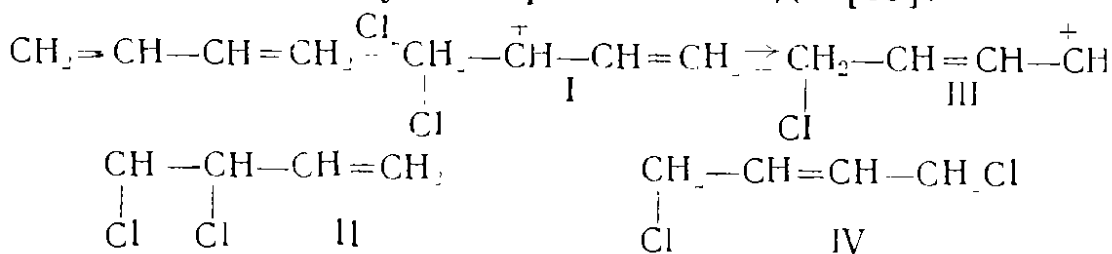
Позднее, хлорирование дивинила было более подробно изучено Петровым [46], Пудовиком [47] и др. [45].

При проведении хлорирования в хлороформе Петров выделил 2 продукта: 1,2-дихлорбутен-3 и 1,4-дихлорбутен-2. Причем продукта 1,4-присоединения образуется больше и соотношение продуктов присоединения 1,4-и 1,2- в смеси равно 3:2.

Петров считает, что на изомерный состав дихлоридов оказывают влияние скорость и количество пропущенного хлора.

Данные Пудовика отличаются от данных Петрова. Так, Пудовиком было найдено, что содержание 1,2-дихлорбутена-3 составляло в различных опытах от 5 до 60% общего веса дихлоридов и мало зависело от количества пропущенного хлора.

В 1930 г. появилась работа Муската и Нортон [48] в которой подробно описывается хлорирование дивинила, а также предполагаемый его механизм. При объяснении механизма хлорирования Мускат и Нортон использовали ионную теорию Ингольда [49]:



I стадия—присоединение положительного атома хлора к начальному атому углерода с образованием продукта I.

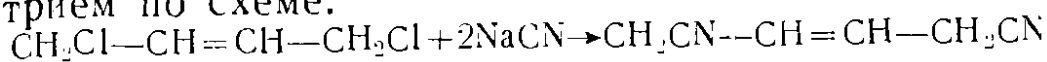
II стадия—присоединение отрицательного атома хлора с образованием продукта II.

Продукт I может перегруппироваться в продукт III, а отрицательный атом может снова присоединиться к 4-му атому с образованием продукта IV.

Пудовик на основании изучения присоединения α-галогидэфиров к бутадиену [50] и каталитической изомеризации продуктов присоединения считает, что полностью схема Муската и Нортон принята быть не может, ибо реакция частично идет и по молекулярному типу. При этом поляризация атомов галогенов в молекуле в момент присоединения не доходит до полной ионизации, что видно из сравнения соотношений 1,2- и 1,4-продуктов присоединения.

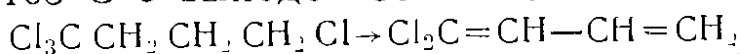
Особый интерес представляет 1,4-дихлорбутен-2 обладающий двумя подвижными атомами хлора. Так.

при взаимодействии 1,4-дихлорбутена-2 с цианистым натрием по схеме:



образуется ненасыщенный динитрил, который гидрированием может быть превращен сначала в адипонитрил— $\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$ , а затем восстановлением в гексаметилендиамин—исходный продукт для получения нейлона.

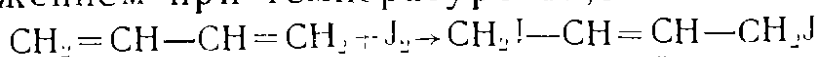
В 1951 г. Кауман [51] получил 1,1-дихлорбутадиен-1,3 из 1,1, 1,3-тетрахлорбутана и  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  при температуре  $105^\circ\text{C}$  с выходом 55—60%.



Хлорйод присоединяется к дивинилу с образованием, главным образом, 1-хлор-4-йодбутена-2 [50].

При действии хлорброма [52] образуется смесь изомерных хлорбромбутенов.

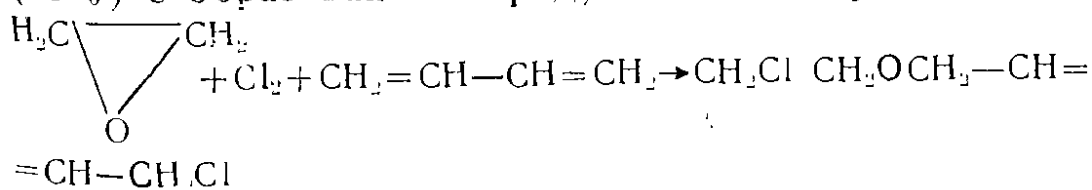
Петровым [53] был изучен порядок присоединения йода к дивинилу. Им было найдено, что в эфирном растворе образуется с 95% выходом только один продукт—кристаллический 1,4-дийодбутен-2, плавящийся с разложением при температуре  $57,5^\circ$ :



При переходе от хлора к бром и йоду количество 1,4-продуктов присоединения возрастает. Это объясняется пространственными факторами. Так, вступление йода в положение 1,4-пространственно более вероятно, чем 1,4-присоединение хлора.

Арбузовым [54] было изучено одновременное действие хлора и окиси этилена на бутadiен.

Было найдено, что наряду с хлорированием бутadiена происходит присоединение элементов хлорэтилгипохлорита по двойной связи. Присоединение в этом случае происходит как в 1,2-положение, так и в 1,4- (38%) с образованием продукта по следующей схеме:



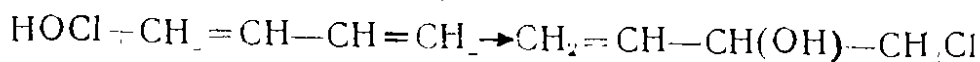
### в) Присоединение гипогалоидных соединений

Продукты присоединения гипогалоидных соединений к дивинилу представляют как практический интерес, так как могут быть использованы для синтеза

разнообразных виниловых соединений, так и теоретический интерес (для выяснения природы конъюгации). Поэтому реакция присоединения гипогалоидных соединений к дивинилу стала предметом детального изучения.

Большая работа в этом направлении была проделана Петровым [55—59]. Он изучил присоединение к дивинилу  $\text{HOCl}$  и ее эфиров,  $\text{HOBr}$ , ацилгипобромитов, алкилгипобромитов,  $\text{HOI}$ , алкилгипойодитов, а также продукты их превращений.

Так, им было найдено, что  $\text{HOCl}$  и алкилгипохлориты,  $\text{HOBr}$ , алкил- и ацилгипобромиты,  $\text{HOI}$ , алкилгипойодиты,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  присоединяются к дивинилу в основном в положение 1,2- по схеме:



На основании этого Петров пришел к выводу, что те молекулы, которые имеют в качестве отрицательно поляризованного атома галоиды или другие атомы, близкие по размерам к галоидам, присоединяются преимущественно в 1,4-положении.

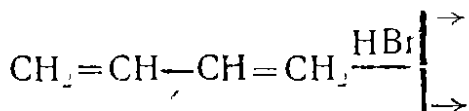
Те же соединения, у которых отрицательно поляризованным атомом является кислород, занимающий значительно меньший объем в пространстве, чем галоиды, присоединяются в 1,2-положение. Петровым был проведен синтез и изучены свойства  $\beta$ -,  $\gamma$ -галоидэфиров, что позволило установить ряд закономерностей в области влияния структуры каучукообразователя на склонность к полимеризации.

Большой интерес представляет синтез галоидпроизводных диеновых эфиров и изучение совместного влияния галоидов и окислительных радикалов на скорость полимеризации и свойства полимеров. Полимеры галоидалкокспипренов по своему характеру ближе подходят к естественному каучуку.

## 2) Гидрогалогенирование

На порядок присоединения галоидводородных кислот большое влияние оказывают: температурные условия, полярность растворителя, отсутствие или наличие перекисных соединений. Большое влияние на порядок присоединения  $\text{HBr}$  к дивинилу оказывает присутствие

в системе перекисей. Так, Караш с сотрудниками [60] показал, что в присутствии перекисей происходит преимущественно 1,4-присоединение, в отсутствие — 1,2-присоединение.



→ в присутствии перекиси  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$  90 %  
 → в отсутствие перекиси  $\text{CH}_3-\text{CHBr}-\text{CH}=\text{CH}_2$  70 %

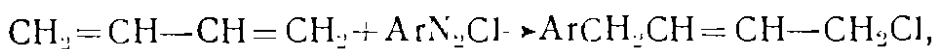
В обычных условиях дивинил с HBr дает преимущественно 1,4-гидробромид [61, 62].

Караш подробно изучил присоединение HCl к дивинилу и показал, что в зависимости от условий реакции образуются продукты 1,2- или 1,4-присоединения [61].

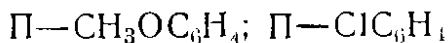
Без растворителя, при  $-80^\circ$  и в уксусной кислоте при обычной температуре образуется продукт, содержащий 75—80% 2-хлорбутена-3 (1,2-присоединение) и 20—25% хлористого кротила (1,4-присоединение).

#### д) Хлорариллирование дивинила

Домбровский и Терентьев [63] изучили реакцию дивинила с хлористым арилдиазонием в присутствии  $\text{CuCl}_2$  по схеме:

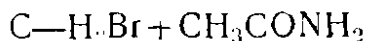
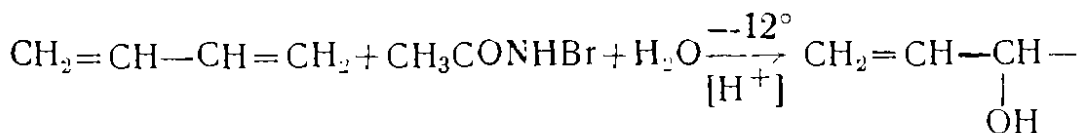


где  $\text{Ar} = \text{p}-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ;  $\text{m}-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ;  $\text{o}-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$

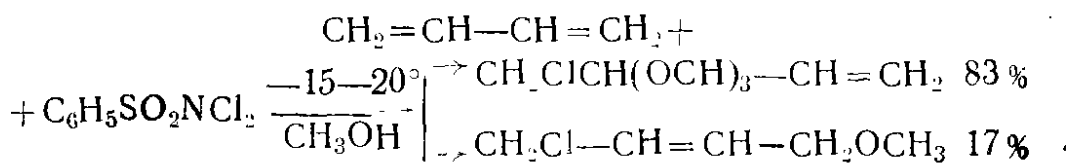


Было установлено также влияние факторов, способствующих присоединению по типу 1,4- при реакции хлористого и бромистого фенилдиазония.

В положение 1,2- к бутадену присоединяются соединения, способные отщеплять в качестве катиона галоген: например, хлормочевина [64, 65], амиды карбоновых кислот с галогеном при атоме азота [66].

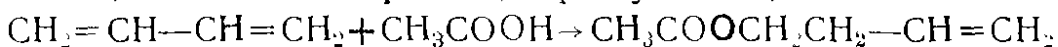


и сульфамиды [67—69]:

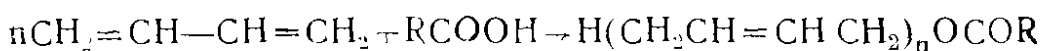


е) Присоединение органических, минеральных кислот, меркаптанов и  $\text{H}_2\text{S}$  к дивинилу

Присоединение органических кислот к дивинилу было подробно изучено Петровым. В частности, им было найдено [70], что присоединение к дивинилу уксусной кислоты в присутствии  $\text{BF}_3$  приводит к образованию, главным образом, продукта 1,2- по схеме:



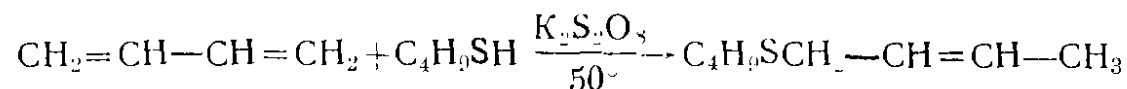
В присутствии хлорной кислоты уксусная и пропионовая кислоты присоединяются к дивинилу, главным образом, в положение 1,4-, причем одновременно идет теломеризация [71] по схеме:



$\text{H}_2\text{SO}_4$  действует на диены гораздо интенсивнее, чем на моноолефины. Дивинил поглощается 83%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , более разбавленная кислота на него не действует [72]. Поэтому этот способ можно использовать для отделения дивинила от изобутилена и других ненасыщенных углеводородов [73].

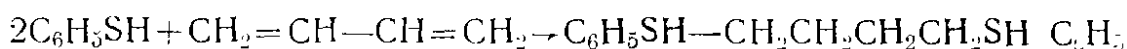
К дивинилу присоединяются алифатические и ароматические меркаптаны.

Алифатические меркаптаны в присутствии перекисей присоединяются в положении 1,4 [74] по схеме:

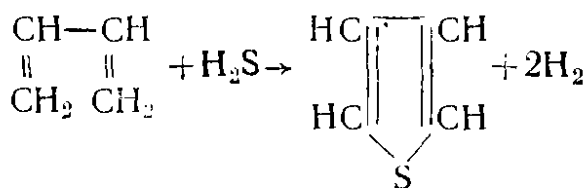


Ароматические меркаптаны присоединяются к дивинилу, в отличие от алифатических, в положении 1,2.

Марвел [75], присоединяя 2 молекулы тиофенола к дивинилу, под действием ультрафиолетовых лучей получил эфир дитиола:

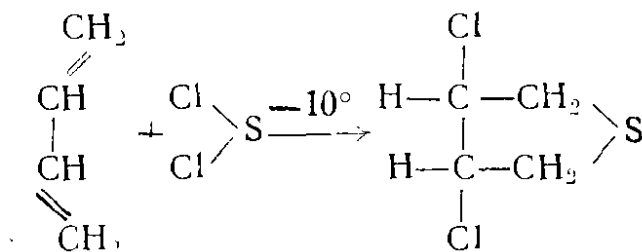


Гринсфельдер [76], присоединяя под действием активированной  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при температуре  $600^\circ$   $\text{H}_2\text{S}$  к дивинилу, получил тиофен



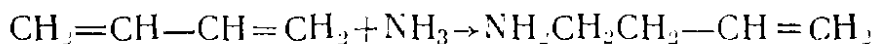
$\text{Al}_2\text{O}_3$  играет роль дегидрирующего катализатора.

К дивинилу присоединяются также двуххлористая сера с образованием циклических сульфидов [77].



*ж) Присоединение к дивинилу аммиака, аминов, diaзосоединений парафинового ряда и фосфористых соединений*

В одном из патентов [78] указывается на присоединение аммиака к дивинилу в присутствии металлического натрия при температуре  $80^\circ$ . При температуре  $-15^\circ$  был получен с 45% выходом 3-бутениламин по схеме:



Катализаторами аминирования могут служить, кроме натрия, калий, литий или их гидриды [79].

Амины в отсутствии катализатора к дивинилу не присоединяются даже при высокой температуре.

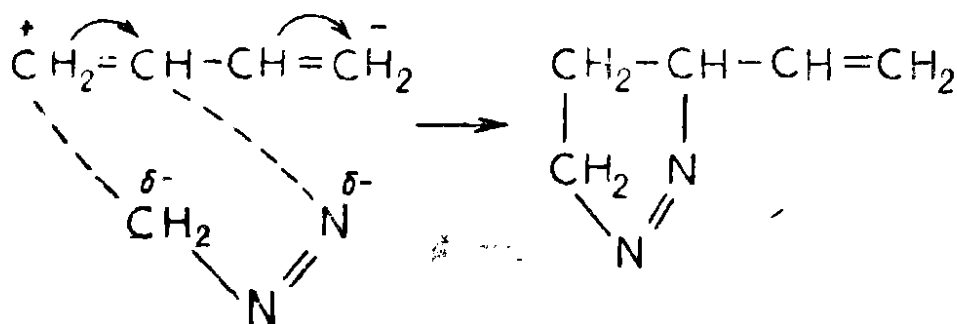
Присоединение к дивинилу гексаметилендиамина [80] в присутствии Na, под давлением 3 ат ведет к образованию N-монобутенил-3-гексаметилендиамина:



Аналогично присоединяется этилендиамина [81]. Хиккинботтом [82] исследовал реакцию присоединения ароматических аминов к дивинилу в присутствии HCl и HBr.

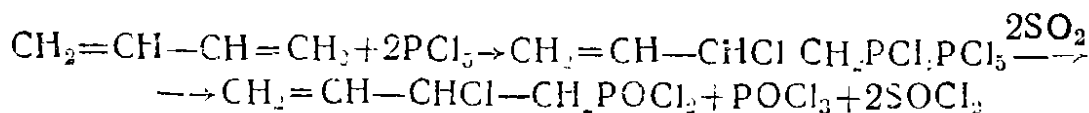
Главные продукты реакции;  $\alpha$ -p-аминофенил- $\Delta^3$ -бутен и  $\alpha$ -анилино- $\Delta^3$ -бутен.

Дивинил легко присоединяет жирные diaзосоединения, причем во всех случаях получаются в основном продукты 1,2-присоединения. При стоянии в эфирном растворе дивинил присоединяет 1 моль diaзометана с образованием 3-винилпиразолина [83] по схеме:



Dиазоуксусный эфир присоединяется только при нагревании (100°) с образованием 5,5-дипиразолин-3,3-дикарбонового эфира [84].

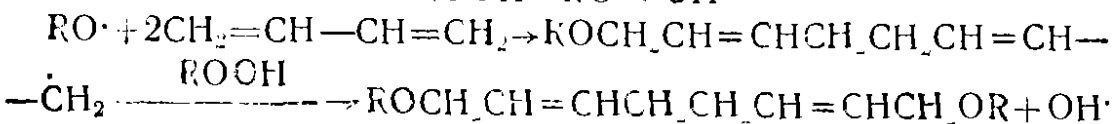
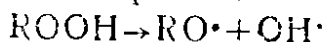
Косолапов [85] взял патент на присоединение  $\text{PCl}_5$  в бензоле к дивинилу с образованием хлорангидрида по схеме:



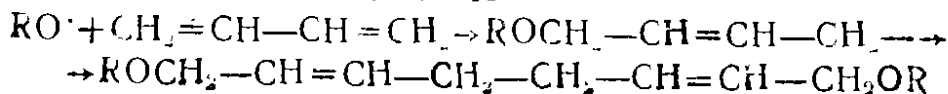
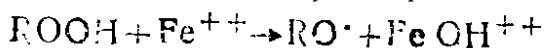
### з) Присоединение к дивинилу свободных радикалов

Присоединение свободных радикалов к дивинилу ведет к удлинению углеродной цепи.

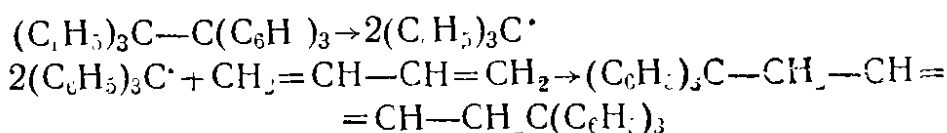
Присоединение алифатических радикалов к дивинилу было изучено Роммом [86], Юнингем [87] и Волманом [88], которые показали, что алифатические радикалы вызывают полимеризацию по схеме:



Караш [89] изучал присоединение свободных алкоксирадикалов к дивинилу. Свободные алкоксирадикалы были получены при действии солей двухвалентного железа на гидроперекиси



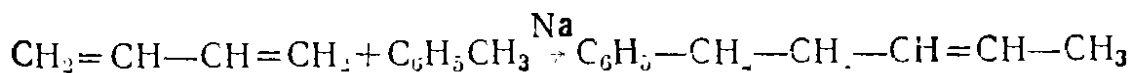
Ароматические радикалы могут присоединяться к дивинилу в положении 1,4 и 1,2. В частности, Коннант [90] изучал присоединение к дивинилу трифенилметильных радикалов и установил, что в этом случае присоединение идет в положении 1,4. Гексафенилэтан и дивинил образуют также продукт присоединения в положении 1,4 по схеме:



### *и) Присоединение к дивинилу ароматических и гетероциклических соединений*

К дивинилу в присутствии таких катализаторов, как кислоты, щелочные металлы, алкилсульфонокислоты, хлориды, присоединяются бензол, толуол, фенол, а также гетероциклические соединения—пиридин, тиофен.

При взаимодействии ароматических углеводородов с дивинилом в присутствии щелочных металлов (Na) было отмечено во всех случаях, что они присоединяются в положении 1,4 [91] с образованием, в случае толуола, 1-фенилпентена-3, по схеме:



Так как Na является эффективным катализатором полимеризации дивинила, то продукт присоединения толуола (бензола) к дивинилу в этих условиях присоединяет вторую, третью и т. д. молекулы дивинила с образованием полимера.

Проел [92] изучил присоединение бензола к дивинилу в присутствии этилсульфата. Им было найдено, что бензол и дивинил дают транс- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$  наряду с небольшим количеством  $\text{C}_6\text{H}_4\text{R}_2$  ( $\text{R}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ ).

Пайнс [93] изучил реакцию взаимодействия дивинила и бензола в присутствии силикофосфорной кислоты при температуре 216° и давлении 27 ат. В этом случае были получены продукты, содержащие 50% фенилбутена, а также небольшие количества 1,4-дибутенилбензола и циклические углеводороды.

Мамедалиев с сотрудниками [94] изучил реакцию алкилирования кумола и этилбензола дивинилом в присутствии серной кислоты. Изучались следующие факторы: влияние температуры, мольного соотношения ароматика: дивинил, скорость подачи дивинила. Было найдено, что в оптимальных условиях реакции в случае алкенилирования кумола бутадиеном образуется 46% смеси о- и п-1-кумол-2-бутена, а в случае этилбензола—50,6% смеси о- и п-1-этилбензол-2-бутена.

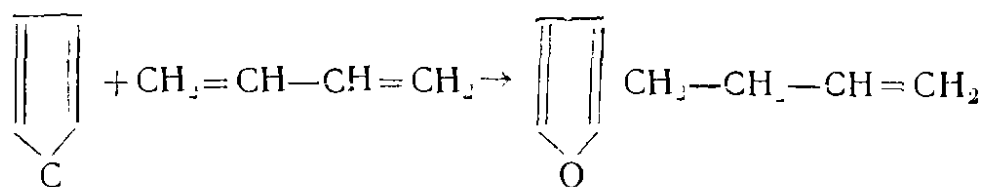
Взаимодействие фенолов с дивинилом, как указывают Кляйзен [95] и Смит [96], приводит к образованию циклических продуктов типа хромана или кумарана.

Смит [97] получил соединение аллилфенольного типа.

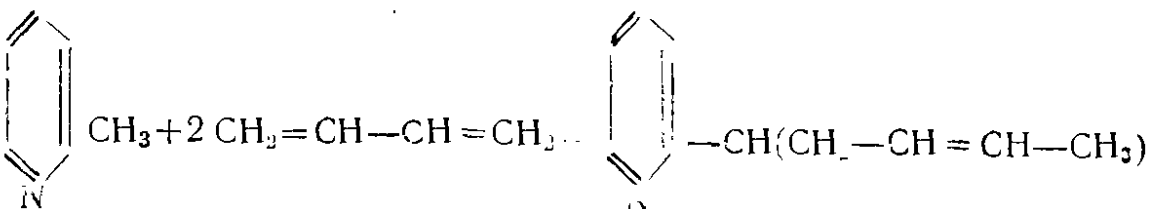
Проел [92] исследовал также реакцию алкенилирования фенола бутадиеном и установил, что в присутствии этансульфокислоты (10—12%) образуется с выходом 50% на бутадиен, смесь веществ нефенольного характера. Присоединение фенола к дивинилу может идти как в 1,4-, так и в 1,2-положении.

Арбузов с сотрудниками [98] установил строение образующихся продуктов присоединения фенола к дивинилу окислением перманганатом калия метилированных продуктов реакции.

Дивинил в присутствии  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , как катализатора, алкилирует фуран [99]:



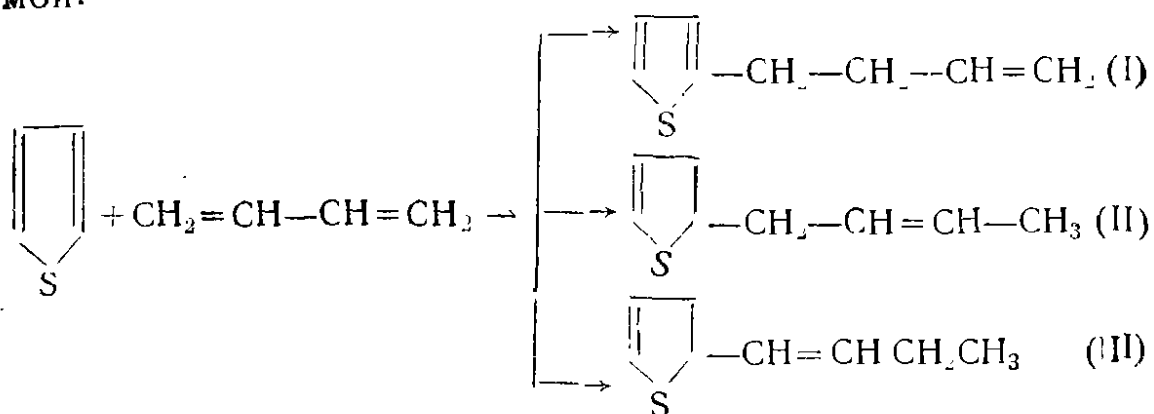
$\alpha$ -пиколлин реагирует с двумя молекулами дивинила по схеме [100];



Райнс [101] изучил реакцию алкилирования тιοфеиа дивинилом в присутствии 85% фосфорной кислоты. Изучение этой реакции представляет особый интерес,

так как она позволяет получать алкенилтиофены — мономеры для синтеза полимерных соединений.

Реакция может быть представлена следующей схемой.

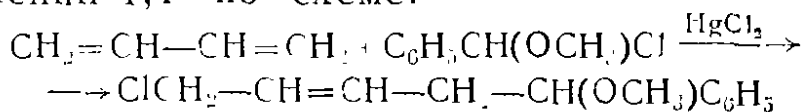


Методом инфракрасной спектроскопии было установлено, что основным продуктом реакции является 1-(3-бутенил)-тиофен (I). Была изучена реакция дивинила с динатриевыми производными ароматических углеводородов (антрацена, дифенила и о-дифенилбензола) в жидком аммиаке.

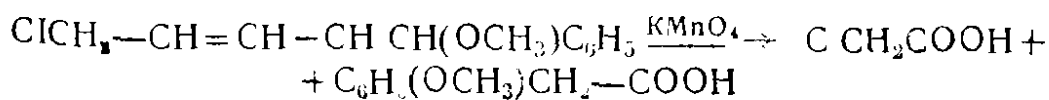
На основании ИК- и УФ-спектров продуктов реакции установлено, что динатриевые производные антрацена, дифенила, и о-дифенил-бензола восстановительно алкилируются с образованием 9,10-дигидро-алкенилантрацена и 9,10-диалкенилантрацена. Аммиак играет роль переносчика электронов [102].

#### к) Взаимодействие дивинила с другими галогидпроизводными органических соединений

Впервые Штраус и Тиль [103] показали, что  $\alpha$ -галогидэфиры способны присоединяться к дивинилу по месту двойной связи. Ими было найдено, что  $\alpha$ -метоксибензилхлорид и бромид присоединяются к дивинилу в положении 1,4- по схеме:



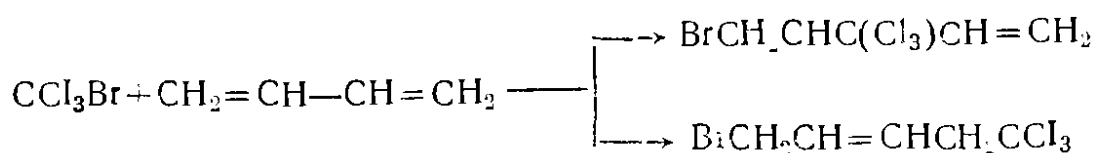
Строение хлорида авторы доказали окислением  $\text{KMnO}_4$ . До  $\alpha$ -метоксигидрокориной и монохлоруксусной кислот по реакции:



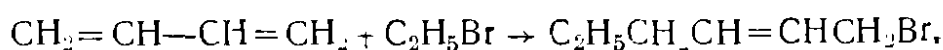


и 5-алкокси-2-хлор-2-алкена. Из этих соединений были получены путем обменных реакций эфиры, спирты, амины, цианаты.

Караш [107], присоединяя к дивинилу  $\text{CCl}_3\text{Br}$  в присутствии перекисных катализаторов, а также под действием ультрафиолетовых лучей, получил 2 аддукта по схеме:

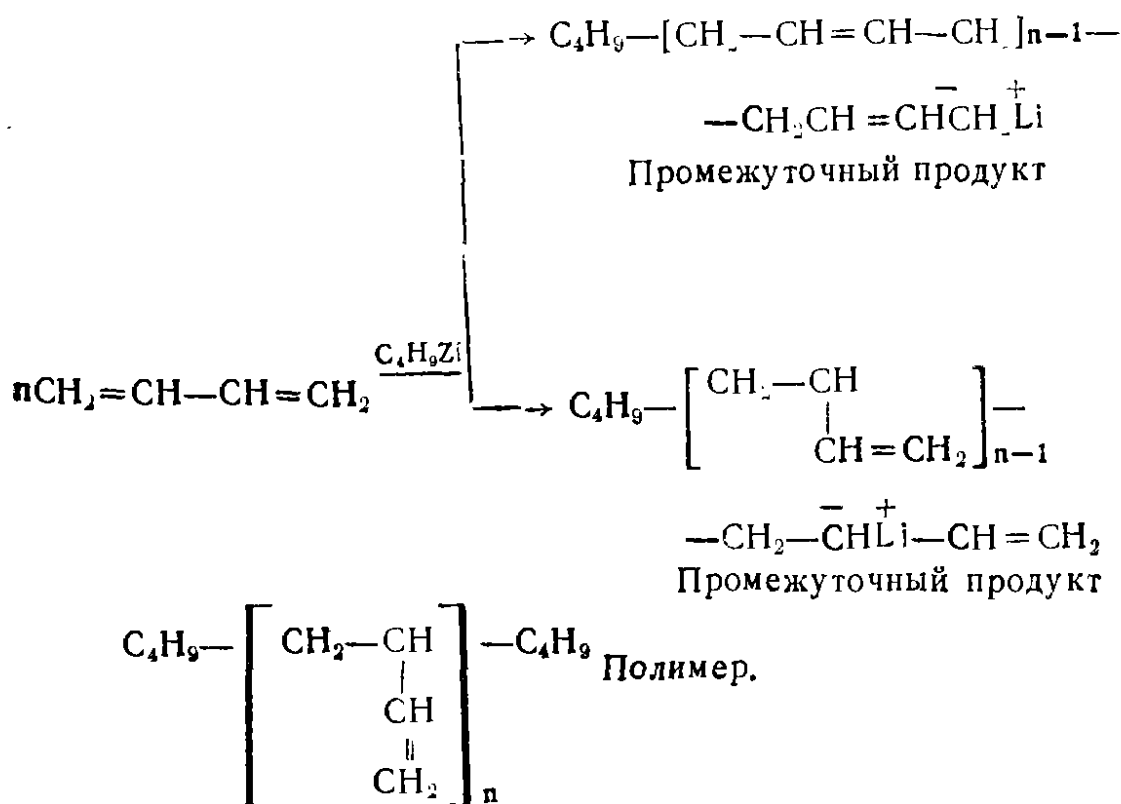


Дивинил в присутствии алкиллития, как катализатора алкилируется алкилгалогенидами [108];



Так как  $\text{RLi}$  может служить катализатором полимеризации, в реакции принимает участие несколько молекул дивинила.

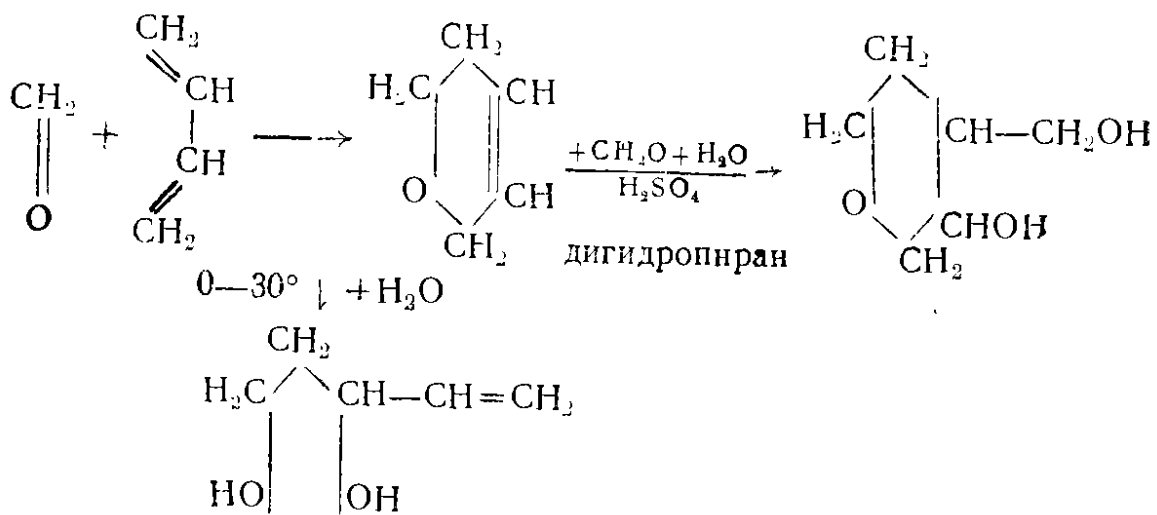
К концевому атому углерода полимерной молекулы присоединяется алкил из алкилгалогенида и после разложения водой получают ненасыщенные углеводороды с числом двойных связей, соответствующих числу молекул бутадиена, вступивших в реакцию по схеме



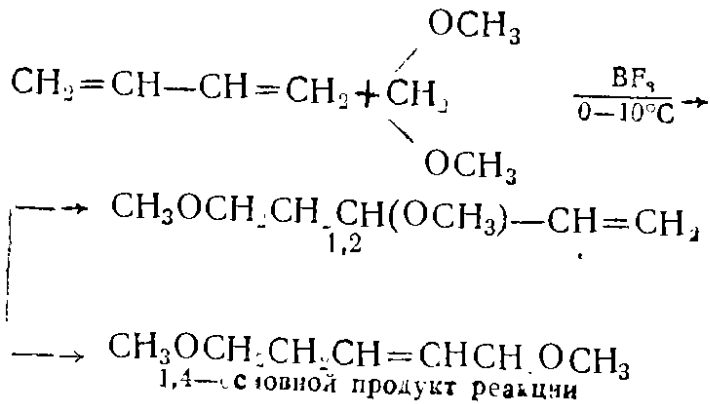
л) Взаимодействие дивинила с  $\text{CH}_2\text{O}$ , диметилформалем,  $\text{CO}$  и нитрилами

Известно, что  $\text{CH}_2\text{O}$  может в присутствии кислых катализаторов присоединяться к моноолефинам с образованием циклических продуктов — диоксаланов. Реакция эта была открыта Принсом. В условиях этой реакции  $\text{CH}_2\text{O}$  присоединяется к дивинилу [109—112].

Реакция проводится в автоклаве, при температуре  $0-30^\circ$ , в растворителе— $\text{CH}_3\text{COOH}$ , в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  как катализатора. Присоединение идет как в положении 1,2-, так и в положении 1,4- по схеме:

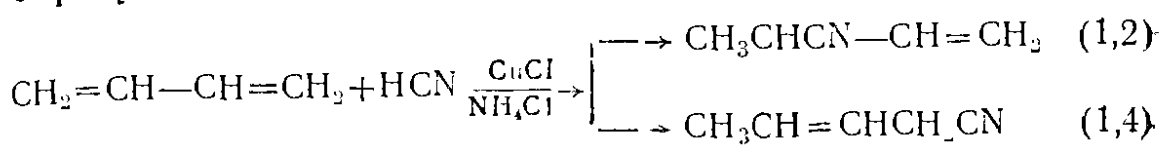


Дермер [113] присоединил к дивинилу в присутствии  $\text{BF}_3$  диметилформаль. Присоединение идет как в положении 1,2-, так и в 1,4-. Преобладающее присоединение — в положении 1,4.



Судя по патентным данным [114—116], дивинил взаимодействует с СО и  $\text{H}_2$  с образованием альдегида. Реакция ведется в присутствии разбавителя под общим давлением 500 атм. В присутствии катализаторов — хлоридов металлов, в частности  $\text{CuCl}$  с  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , к дивинилу

присоединяется HCN. В качестве разбавителя применяется цианистый метил. Реакция проводится под давлением 100—700 ат при температуре 100—350°F. Присоединение идет как в положении 1,2, так и в положении 1,4. Продуктов присоединения в положении 1,2 образуется в меньшем количестве:



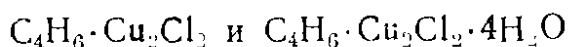
При пропускании эквивалентной смеси пропионитрила и бутадиена над катализаторами  $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  при атмосферном давлении и температуре порядка 400° образуются этилпиридин, анилин, этилбензол и  $\text{NH}_3$  [117].

В одном из патентов указывается на получение нитрилов и пиридина из  $\text{NH}_3$  и дивинила в присутствии Ni или Co [118].

### Реакция комплексообразования

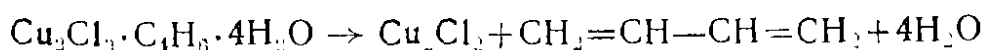
Одним из интересных свойств дивинила является его способность к комплексообразованию. Так, дивинил образует комплекс с  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ , причем как с сухой, так и с ее раствором.

Коблянским с сотрудниками [119] было выделено и описано два комплексных соединения дивинила с  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ :



Второе соединение выпадает в виде светло-желтого осадка при пропускании дивинила через водный раствор полухлористой меди и хлористого аммония.

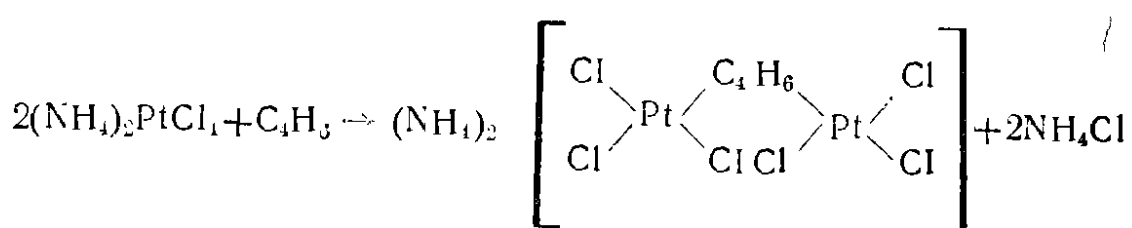
При 50° это соединение разлагается по схеме:



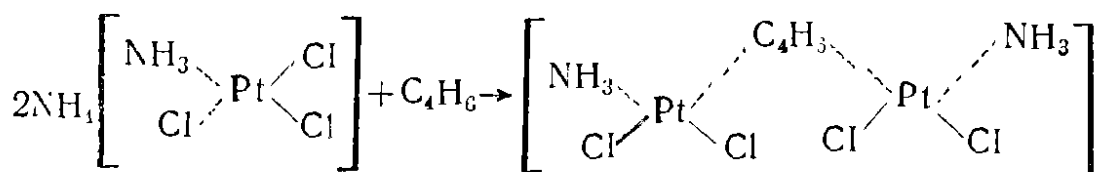
На этом свойстве дивинила основано его выделение из газовой смеси и очистка.

Джиллиланд [120] нашел, что  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$  дает также комплекс с дивинилом состава  $\text{C}_4\text{H}_6 \cdot \text{Cu}_2\text{Br}_2$ .

Гельман [121—124] с сотрудниками изучала взаимодействие дивинила с солями платины. Реакция между дивинилом и  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$  протекает по следующему уравнению с образованием комплексной соли:

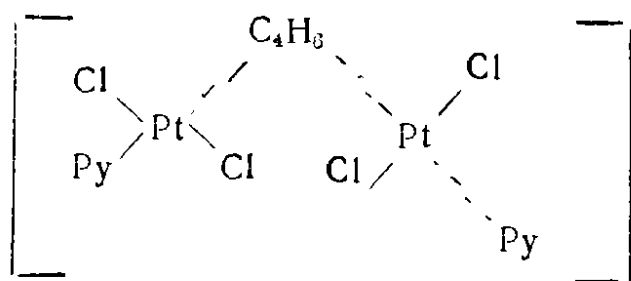


При обработке дивинилом подкисленного раствора аммиачной соли Косса выпадает бледно-желтый кристаллический осадок:



Автор выяснил, что в координационном присоединении могут участвовать как одна, так и две двойные связи молекул дивинила. Каждая двойная связь дивинила обладает во внутренней сфере комплекса повышенной транс-активностью.

Хлорплатинат дает с дивинилом соль состава:  $\text{Na} [\text{PtC}_4\text{H}_6\text{Cl}_3]$ , которая образует с пиридином комплекс следующего строения:



желтое кристаллическое вещество.

Несмеянов с сотрудниками [125] изучал присоединение к дивинилу водных растворов ацетата ртути и нашел, что реакция протекает настолько легко, что реакция на ион ртути со щелочью исчезает в течение нескольких минут.

Джонсон [126], присоединяя ацетат ртути к бутадиену в среде метанола и этанола, нашел, что в этих условиях реакция также протекает очень легко.

Дивинил может давать комплекс с  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{BNa}$  [127].

## Реакции замещения

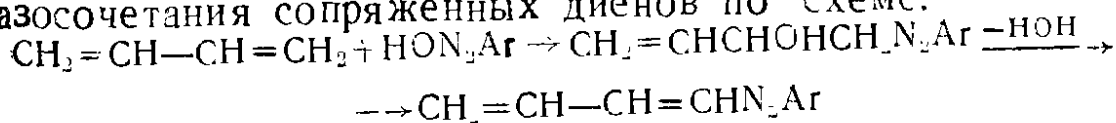
Водородные атомы у крайнего углеродного атома дивинила обладают подвижностью, в результате чего дивинил способен к реакциям замещения.

Так, при действии на дивинил тонко измельченного металлического натрия образуется соединение, состоящее из 8 углеродных атомов, где с обоих концов водород замещен натрием. При обработке этого соединения углекислым газом получают смесь дикарбоновых кислот, например, изосебациновую кислоту в смеси с себациновой кислотой, 2-этилсубероновую и себациновую, употребляющуюся для получения смазочных масел и пластификаторов [128].

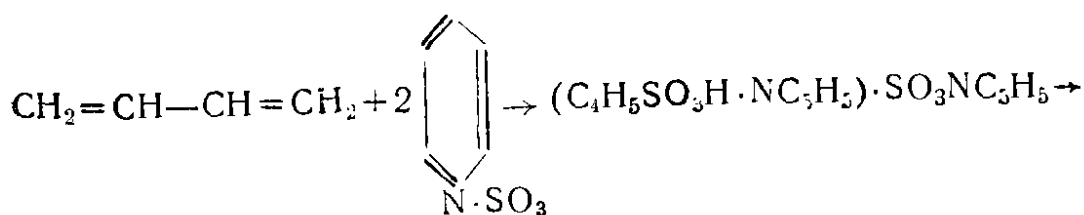
К реакциям замещения относится также реакция азосочетания с дивинилом, открытая в 1919 г. Мейером [129].

После многочисленных опытов Терентьев с сотрудниками [130] предложил положить эту реакцию в основу количественного определения сопряженных диенов. При помощи этого метода удалось проследить кинетику полимеризации таких диенов, как фенилбутадиен [131].

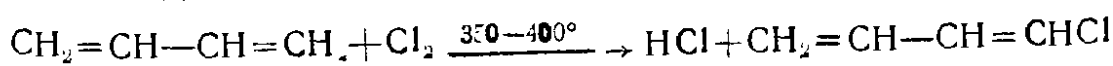
Мейер предложил двухстадийный механизм реакции азосочетания сопряженных диенов по схеме:



Сульфирование дивинила также происходит по типу реакции замещения. Реакция ведется при нагревании дивинила с пиридинсульфатом [132, 133] с образованием бутадиен-1-сульфоновой кислоты по схеме;



Хлорирование дивинила при высокой температуре также ведет к замещению атомов водорода хлором [134];

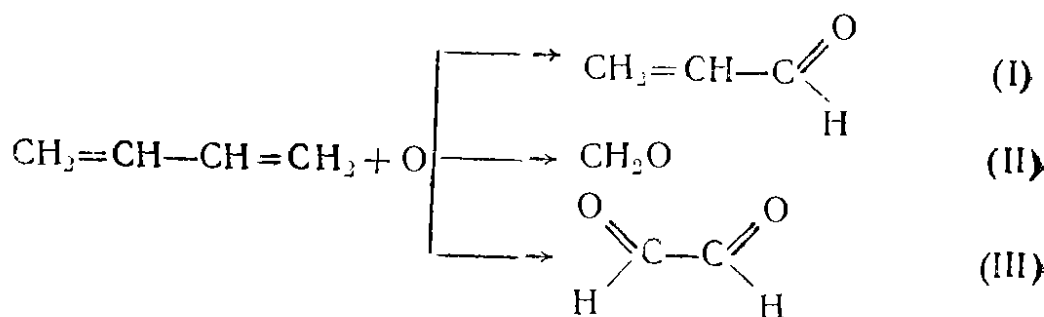


## Реакции окисления

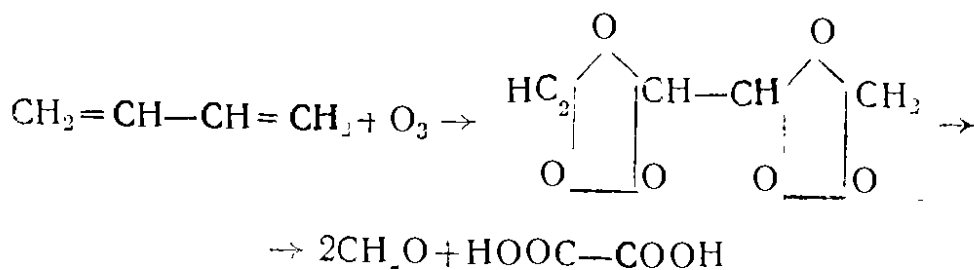
Кислород воздуха окисляет дивинил с образованием взрывчатых перекисей, которые могут служить инициаторами полимеризации [135]. Образование перекисей предотвращается добавлением к дивинилу антиоксидантов.

Окисление дивинила было подробно изучено Бадином [136], который показал, что оно направляется первоначально на одну двойную связь с образованием формальдегида. Автор отмечает, что кроме формальдегида других альдегидов не образуется.

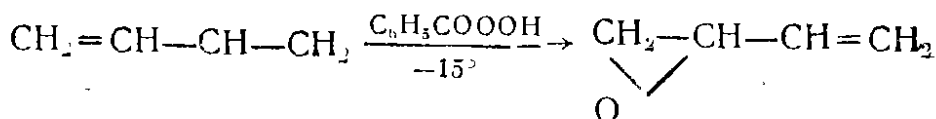
Другие авторы указывают на образование акролеина, формальдегида, глиоксаля. Эти продукты были идентифицированы с 2,4-динитрофенилгидразином:



Окисление дивинила озоном в среде хлороформа приводит к образованию неустойчивого диозонида, распадающегося с образованием щавелевой кислоты [137]. Озон присоединяется в основном в положении 1,2-:



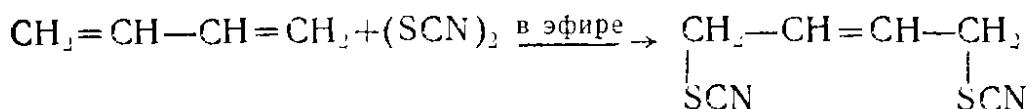
Дивинил окисляется также перекисями. Так, при окислении дивинила пербензойной кислотой в среде дихлорэтана образуется  $\alpha$ -окись дивинила [138]. Окисление идет в положении 1,2- и приводит к получению окиси дивинила:



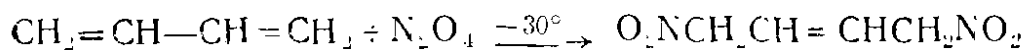
Окисление дивинила можно проводить и серой в присутствии аммиака [139]. Реакция проводится при температуре 200° и давлении 47—82 атм.

### Взаимодействие дивинила с роданом и N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Дивинил очень легко реагирует с роданом [140, 141]. Эта реакция применяется для идентификации ненасыщенных соединений. Реакция проводится при низкой температуре и в темноте, с тем, чтобы не происходило полимеризации мономера. Выход продукта конденсации—80%.



Портер [142] нашел, что при—30° дивинил взаимодействует с N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в положении 1,4- по схеме:



### Реакция метилена с бутадиеном-1,3

При реакции метилена (—CH<sub>2</sub>—) с 1,3-бутадиеном, одним из главных продуктов реакции, наряду с винилциклопропаном является циклопентен [143].

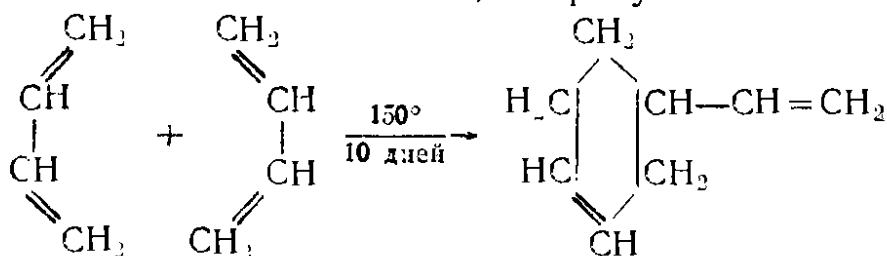
### Диеновые синтезы

Характерной особенностью дивинила является его способность к взаимодействию с ненасыщенными соединениями с образованием циклических аддуктов.

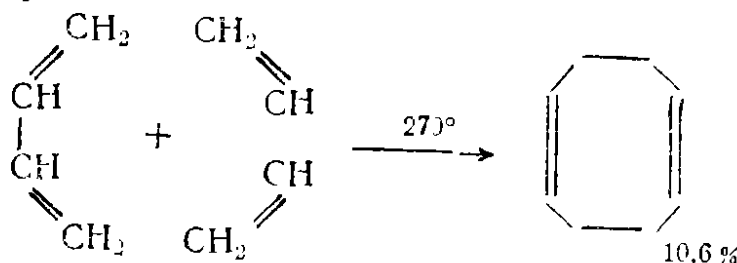
Первыми примерами диенового синтеза могут считаться работы Ипатьева [144] и Лебедева [143], изучивших димеризацию изопрена и дивинила.

Димеры и тримеры дивинила представляют интерес как мономеры для получения пластмасс и смол [144<sup>a</sup>].

Основной продукт жидкофазной димеризации дивинила—1-винил—циклогексен-3, образуется по схеме:



В значительно меньших количествах получались его изомеры с другим положением двойных связей [145] а также димеры с четырехчленным и восьмичленным [146] кольцами. Так как восьмичленный цикл образуется довольно трудно, то такая циклизация проходит в особых условиях.

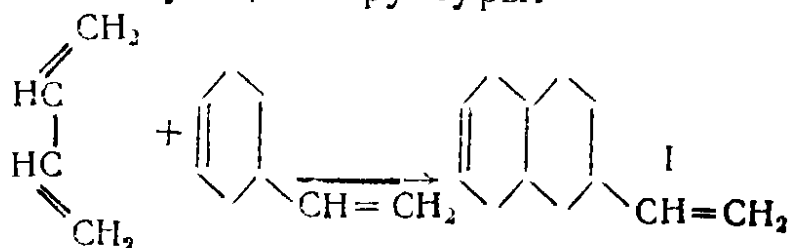


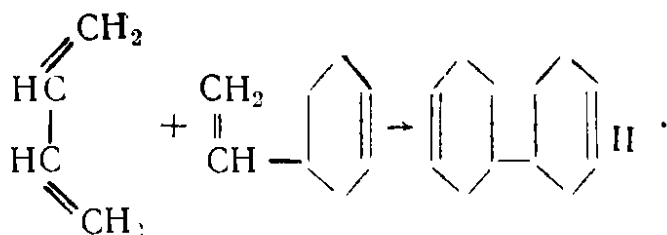
В присутствии ингибиторов в атмосфере азота при  $150^\circ$  дивинил способен давать также в небольших количествах транс-1,2-дивинилциклобутан. Строение образующихся продуктов доказывалось озонированием—была получена транс-циклобутандикарбоновая кислота [147].

При каталитической димеризации дивинила на фториде был получен димер, образующий при дегидрировании p-кислота [148—150].

Гуляева и Ильинская [151] предложили применять димер дивинила для производства стирола.

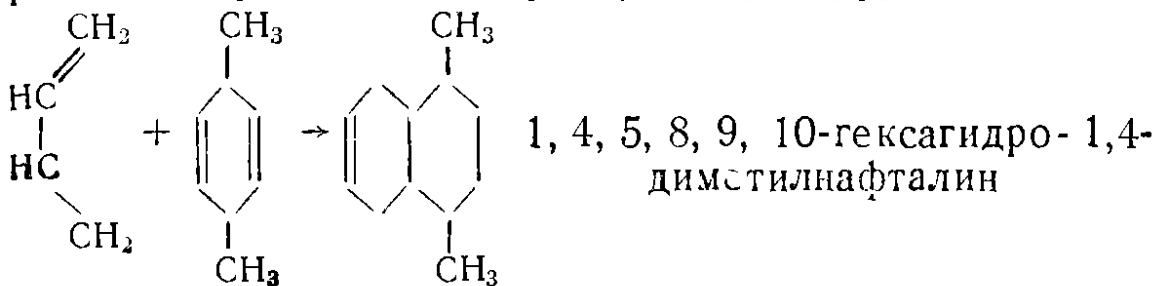
Возможность образования тримера дивинила была впервые показана Альдером и Рикертом [152], которые, нагревая дивинил и его димер в продолжении 14 часов при  $170-180^\circ$  в присутствии небольших количеств ацетилендикарбоновой кислоты, получили вещество с температурой кипения  $100-130^\circ$  при 11 мм. Тримеру были приписаны следующие структуры:





Вопрос о структуре тримера Рикертом решен не был.

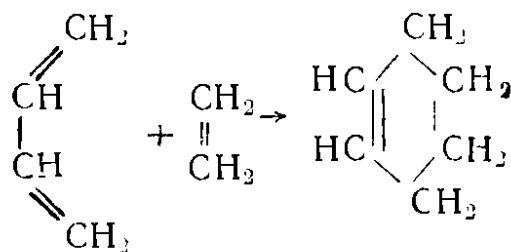
Слободин с сотрудниками [152<sup>a</sup>] тримеру, полученному при пропускании дивинила и его димера над флоридином, приписали следующую структуру:



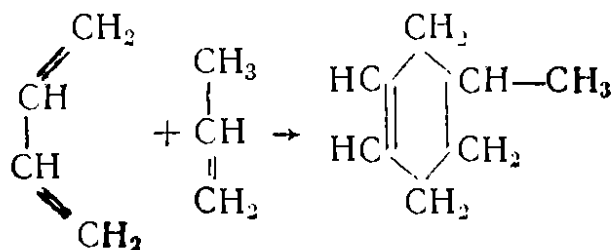
Для доказательства строения тример был подвергнут дегидрогенизации над никелевым катализатором, осажденном на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Простейшим диеновым синтезом можно считать реакцию дивинила с этиленом [153], которая идет под давлением, при температуре  $200^\circ$  с образованием циклогексена (выход 18%). Судя по патентным данным [153], при температуре  $165^\circ$  и давлении 900 атм выход может достигать 78%.

Реакция может быть представлена следующей схемой:



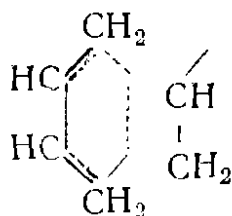
Конденсация дивинила с пропиленом при  $165^\circ$  и давлении 900 атм [154, 155] приводит к образованию метилциклогексена-3 с выходом 25%



Вибергом [156] было найдено, что дивинил способен конденсироваться с циклопропеном с образованием  $\Delta^3$ -норкарена. Реакция протекает при комнатной температуре в течение 5 часов с выходом 37%.

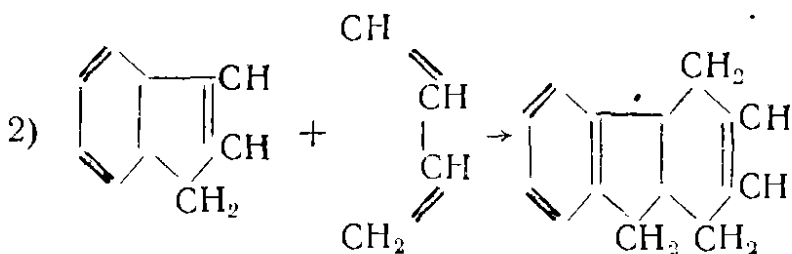
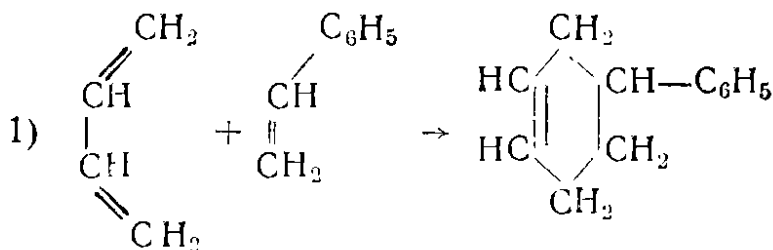
Систематическое изучение диенового синтеза позволило установить следующие закономерности: 1) скорость диенового синтеза падает с увеличением числа или объема заместителей в диене и диенофиле, 2) диеновый синтез приводит к цис-аддуктам.

Механизм диенового синтеза изучен еще не совсем достаточно. Наиболее вероятным можно считать, что начальной степенью диенового синтеза является переходное состояние

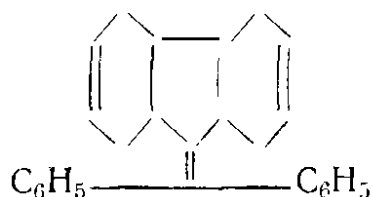


в котором, в поле 6 атомов углерода находятся 6 электронов размыкающихся  $\pi$ -связей. Разрыв  $\pi$ -связей и образование  $\sigma$ -связей осуществляется в одном акте.

К числу диеновых синтезов с участием дивинила и углеводородов относятся реакции дивинила со стиролом, инденом, дифенилфульвеном, бифенилэтиленом, аценафтиленом, приводящие к образованию конденсированных колец [157, 158, 159, 160].

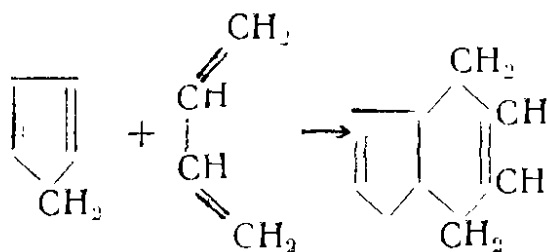


3) Дифенилфульвен конденсируется с дивинилом при 180° с образованием аддукта следующего строения:



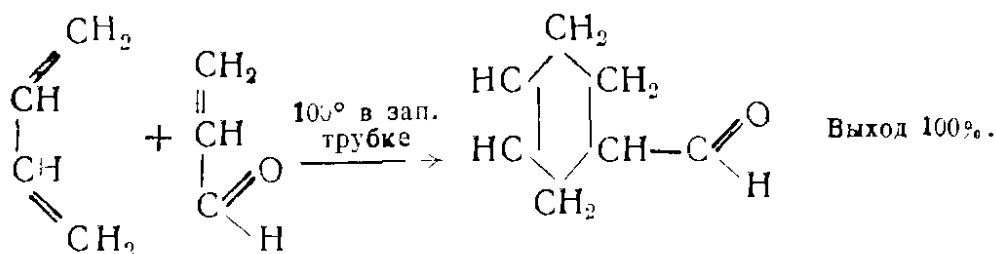
Бифениленэтилен с дивинилом при 140° образует с хорошим выходом бифенилен-1,1-циклогексен.

Было установлено, что при конденсации дивинила с пипериленом, изопреном, 1,4-диметилбутадиеном, 2,3-диметилбутадиеном и цикlopентадиеном происходит образование „совместного димера“, причем диеном служит гомолог дивинила, а диенофилом сам дивинил [161—164].



Дильс и Альдер [165] показали, что особенно легко идет конденсация диеновых соединений с этиленовыми в том случае, если двойная связь в этиленовом компоненте сопряжена с карбонильной группой. Так, дивинил легко вступает в реакцию с акролеином, кротоновым альдегидом с образованием  $\Delta^3$ -тетрагидробензойного и  $\Delta^3$ -тетрагидротолуилового альдегидов соответственно [165, 166], с винилацетатом [166<sup>a</sup>] с образованием ацетата  $\Delta^3$ -циклогексенола.

Реакция дивинила с акролеином может быть представлена схемой:



Температура реакции при конденсации с кротоновым альдегидом 150° (в запаянной трубке).

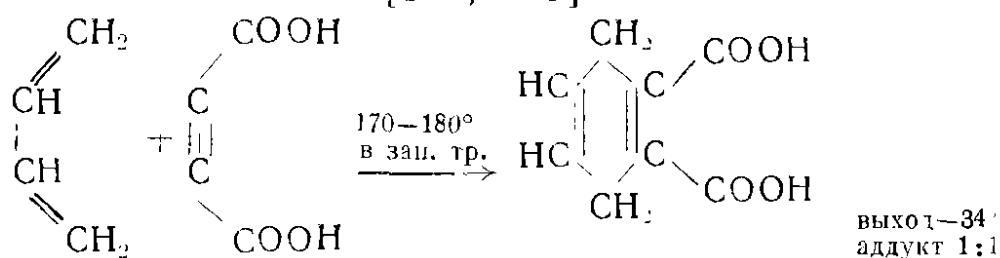
Альдегиды ацетиленового ряда—пропаргиловый, тетроловый—применяются в диеновом синтезе очень

редко. Описаны продукты присоединения этих альдегидов к 1,1-и 2,3-диметилбутадиену и изопрену [167,168].

Пропионовая кислота, а также замещенные пропионовые кислоты были успешно присоединены к диенам [169].

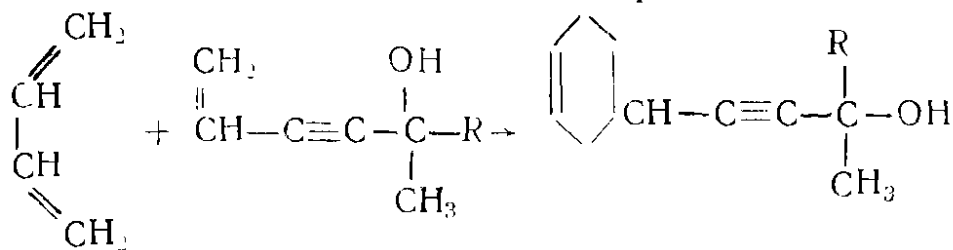
Наиболее полно изучено присоединение ацетилендикарбоновой кислоты и ее метилового и этилового эфиров.

Ацетилендикарбоновая кислота дает с дивинилом продукт конденсации в отношении 1:1 и 1:2, образуя 1,4-дигидрофталевую и Δ-2,5-гексалиндикарбоновую кислоты соответственно [170, 171]

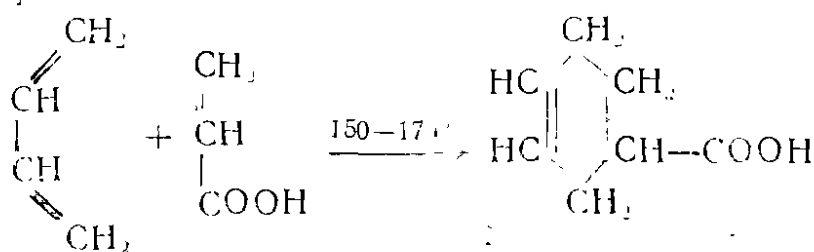


Диеновые синтезы дивинила с другими ацетиленовыми соединениями (углеводородами, спиртами, простыми эфирами и т. д.) описаны лишь в немногих случаях.

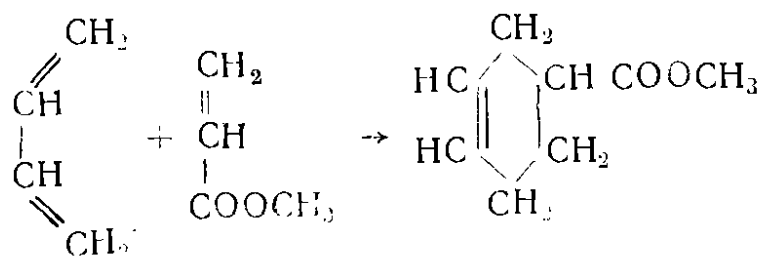
Назаров и Нагибина [172] показали, что при нагревании дивинила с третичными винилэтинилкарбинолами (140°, 14 часов) конденсация проходит только за счет винильной группы. При этом образуются с 30—70% выходом Δ<sup>3</sup>-циклогексенилэтинилкарбинолы



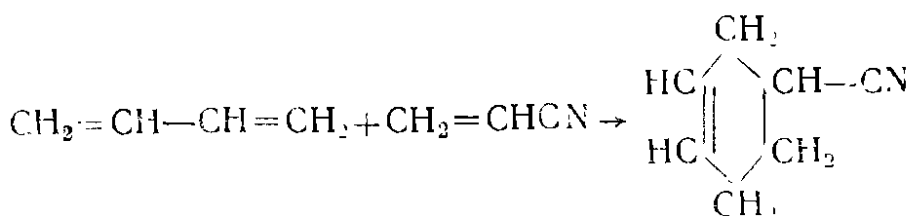
Исследованы реакции дивинила с акриловой, кротоновой и метакриловой кислотами, а также с эфиром метакриловой кислоты [173], акрилонитрилом [171, 224, 225].



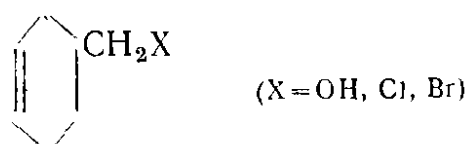
При конденсации дивинила с метилакрилатом образуются эфиры циклогексенкарбоновых кислот.



Конденсация с акрило нитрилом может быть представлена схемой

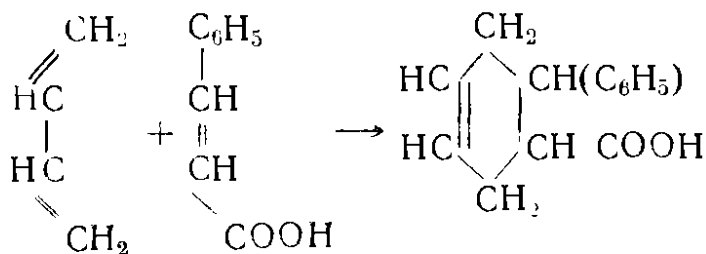


С дивинилом конденсируются хлористый и бромистый аллил [174], [175], а также аллиловый спирт [176] с образованием аддукта:

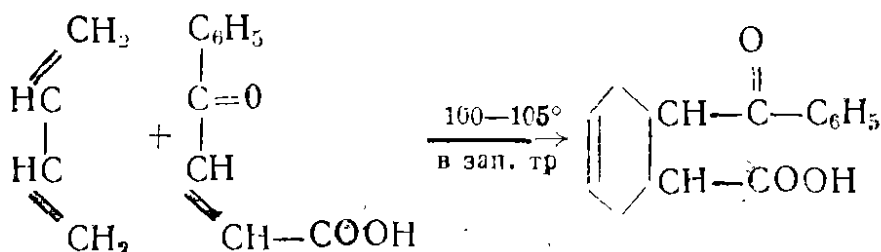


Есть сообщения об участии в диеновом синтезе метилаллилового спирта, эвгенола, 2-бутендиола-1,4 [177, 178].

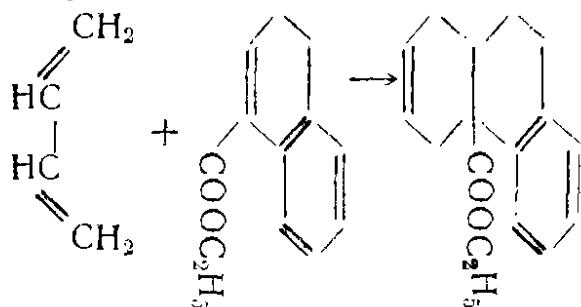
Дивинил конденсируется также с гидроароматическими кислотами, например, с коричной [179]:



-β-бензоилакриловой [180]:

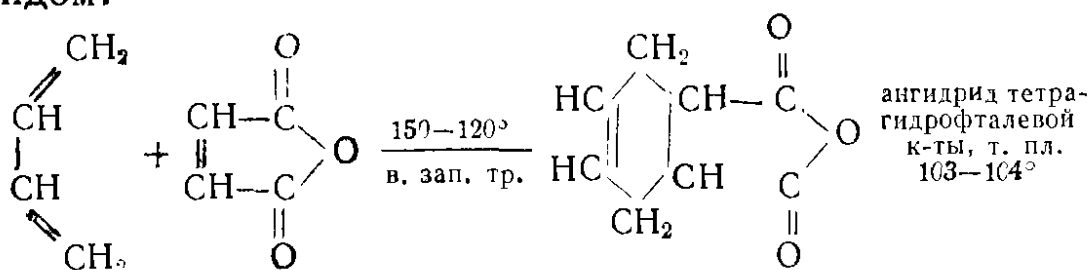


Этиловым эфиром 3,4-дигидронафталинкарбоновой кислоты [181—184]



Легко идет конденсация дивинила и других диеновых углеводородов с  $\alpha$ - и  $\beta$ -непредельными дикарбоновыми кислотами и их эфирами и особенно ангидридами [185—190].

В 1928 г. Дильсом и Альдером [191] была открыта реакция дивинила с малеиновым ангидридом. Продукт конденсации может служить промежуточным веществом для получения синтетических смол. Диметиловый эфир соответствующей кислоты является сильным инсектицидом.

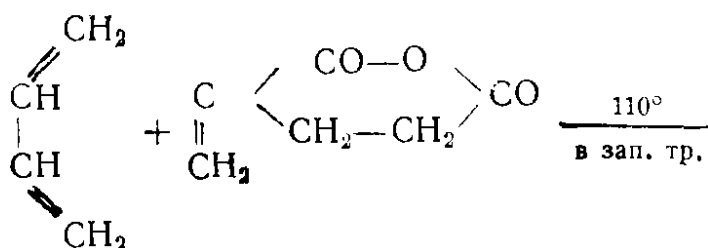


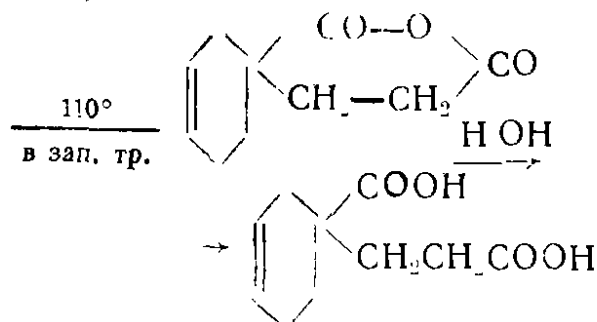
Конденсация дивинила с малеиновым ангидридом может осуществляться и при комнатной температуре с количественным выходом аддукта. На этой реакции основано количественное определение дивинила в технических газах.

При температуре 170—180° дивинил с малеиновым ангидридом дает производные флуорена [191].

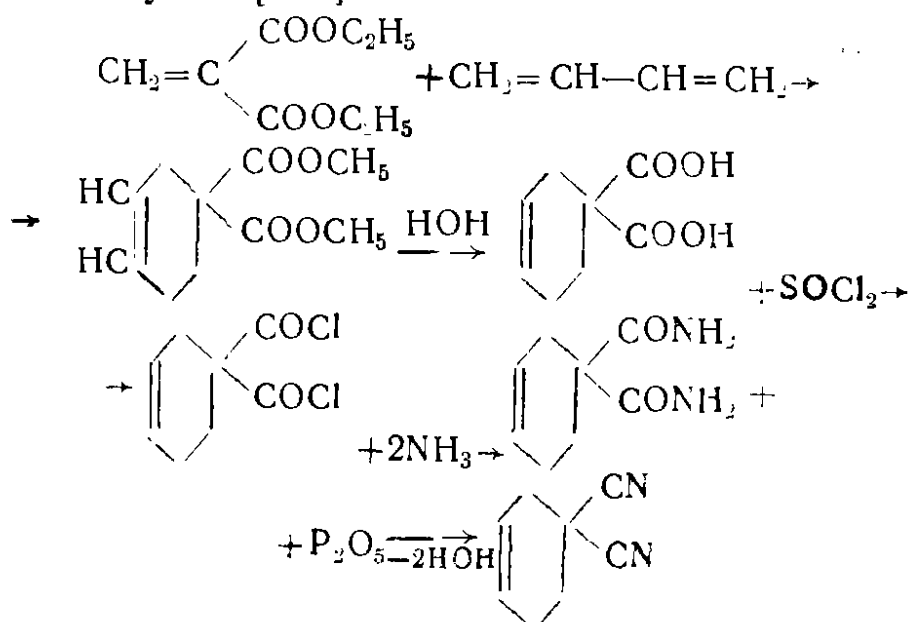
С дивинилом конденсируются галогенпроизводные малеинового ангидрида, но реакция идет с трудом и выход аддукта не превышает 20% [192, 193].

Дивинил конденсируется также с ангидридом  $\alpha$ -метилглютаровой кислоты при температуре 110° [187] по следующей схеме:



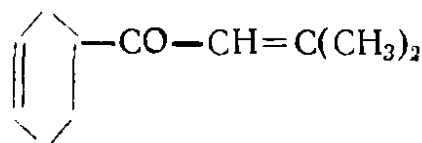


Были изучены конденсация дивинила с эфиром метиленмалоновой кислоты, а также превращения полученного аддукта [186]:

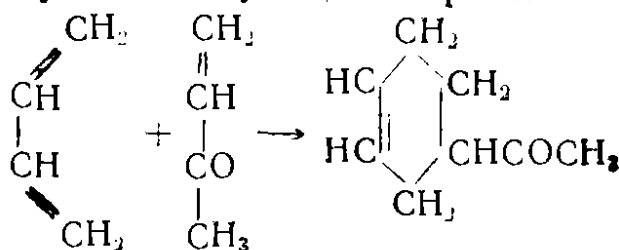


Петровым с сотрудниками [194—199], а также другими исследователями [200—202] было изучено взаимодействие дивинила с жирными и непредельными кетонами.

Так, при конденсации дивинила с  $\beta$ ,  $\beta$ -диметилдивинилкетон при  $110\text{--}150^\circ$  в запаянной трубке в присутствии гидрохинона образуется аддукт следующего строения:

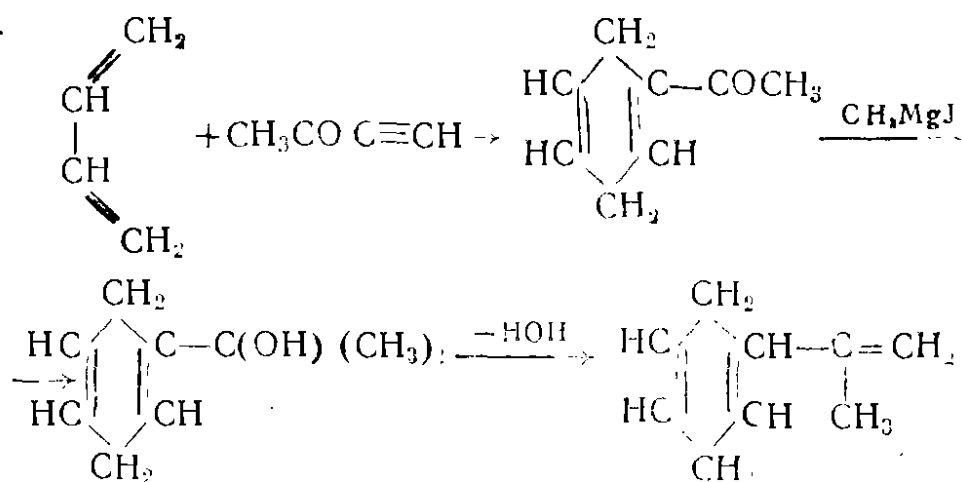


Конденсация дивинила с метилвинилкетон приводит к аддукту со следующим строением:

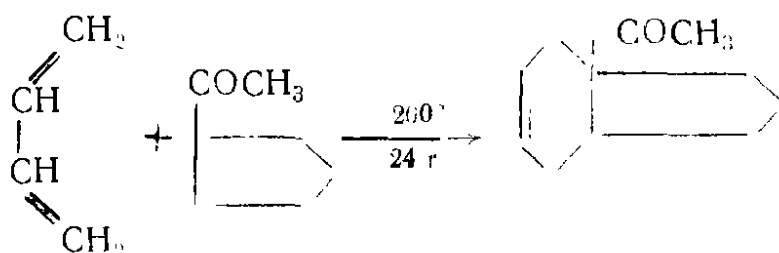


С дивинилом конденсируются ацетиленовые кетоны.

Петров провел конденсацию дивинила с метилацетиленилкетонем и изучил превращения образующегося винилциклогексадиенового углеводорода:



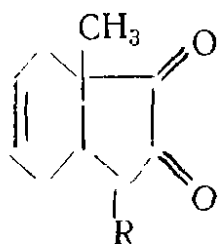
Из циклических аналогов алкилвинилкетонов изучалась конденсация с циклическими кетонами [203—205], например, с метил- $\Delta'$ -циклопентенилкетонем [206]



выход—13%

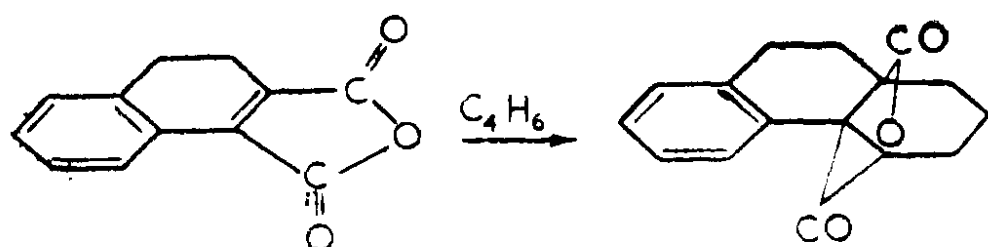
Диенофильные свойства циклических  $\alpha$ -,  $\beta$ -непределельных кетонов значительно ослаблены по сравнению с винилкетонами.

Легче вступают в реакцию диенового синтеза некоторые циклические дикетоны, например,  $\Delta'$ -циклопентен-4-дион [207], который дает аддукт уже при 100—150°.



Диенофилом могут служить непределельные циклические дикарбоновые кислоты и их производные [208—210].

Так, ангидрид дигидронафталиндикарбоновой кислоты и его производные приводят к получению фенантренового кольца и более сложных колец:



Так как карбонильные группы, сопряженные с двойными связями, оказывают большое активирующее влияние, *n*-хиноны могут служить диенофилами.

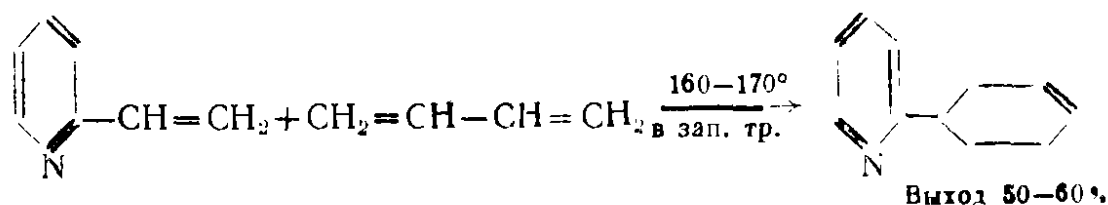
Дивинил конденсируется с *n*-хиноном уже при комнатной температуре, образуя аддукты с высокими выходами.

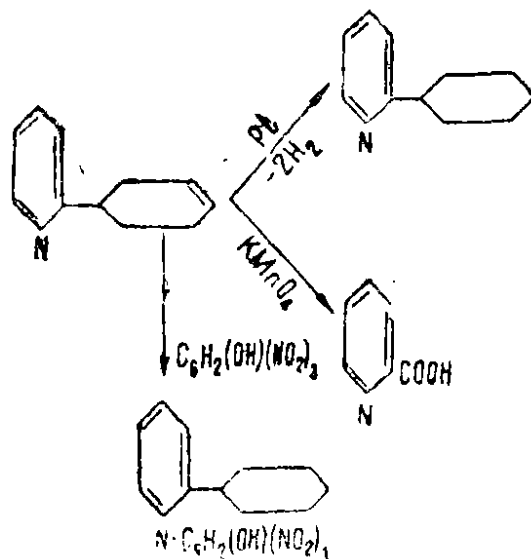
Из продуктов конденсации дивинила с хинонами и их производными могут быть получены такие важнейшие полупродукты и красители, как антрахинон, хинизарин и др. [211—213], а также продукты для производства пластмасс (например, дигидронафталин).

В 1940 году Скотт и Уокер [214] сообщили о своих работах по полимеризации изомерных 1,2- и 1,4-дигидронафталинов. Оказалось, что 1,2-дигидронафталин уплотняется в подходящих условиях и дает интересный полимер.

Метод Дильса—Альдера представляет собой удобный путь также для синтеза производных 1,4-дигидронафталина, который при нагревании с метилатом Na до 130° превращается в производное 1,2-дигидронафталина.

Петровым [215, 216] были изучены конденсация дивинила с  $\alpha$ - и  $\beta$ -винилпиридином, а также превращение полученного аддукта по схеме:

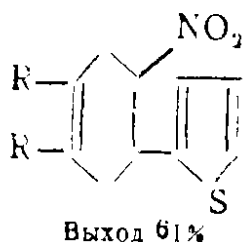




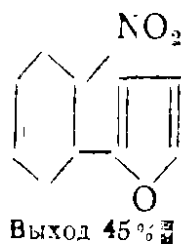
Выход продукта конденсации дивинила  
с  $\beta$ -винилпиридином 33 %, с  $\alpha$ -винилпи-  
ридином 44 %

Из сравнения выходов полученных продуктов можно  
сделать вывод, что изомерия винилпиридинов оказывает  
лишь небольшое влияние на диенофильную способность.

$\alpha$ -нитро-2-винилтиофен, реагируя с дивинилом, об-  
разует аддукт типа [217]:

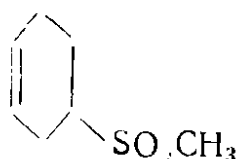


а 2-фурилнитроэтилен дает аддукт [218]



Активными диенофилами являются различные винил-  
сульфоны.

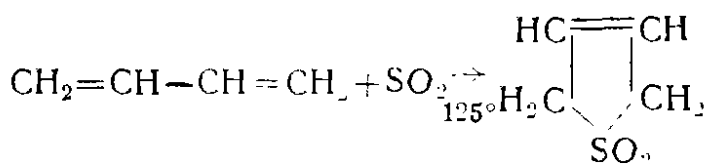
При конденсации дивинила с метилвинилсульфоном  
образуется аддукт типа:



а с дигидротиофенсульфоном — аддукт типа:



Дивинил легко присоединяет  $\text{SO}_2$  с образованием циклического сульфона [219], из которых он может регенерироваться нагреванием

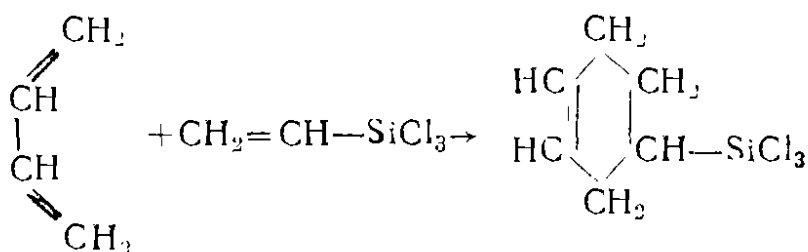


Этот способ может быть использован для получения чистых диенов, когда они находятся в смеси с другими близко кипящими моноолефинами или парафинами.

Сульфоны иногда применяют в диеновом синтезе в качестве источника диеновой компоненты.

Ненасыщенные сульфоны могут быть превращены гидрированием в насыщенные соединения, растворимые в воде и являющиеся одновременно селективными растворителями для ароматических углеводородов. Сульфоны инертны, не вызывают коррозии и применяются для экстрактивной перегонки [220].

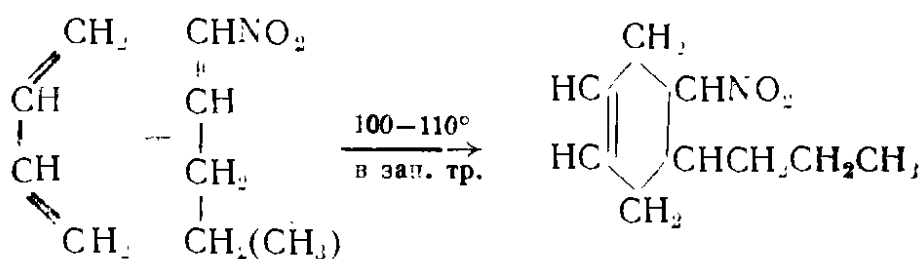
В диеновую конденсацию вступают и кремнийорганические соединения, у которых атом кремния находится у углерода с двойной связью. При  $160-180^\circ$  винилтрихлорсилан взаимодействует с дивинилом с образованием аддукта [221] по схеме:



С целью изучения зависимости диенофильной активности от положения электрофильного заместителя исследовано взаимодействие дивинила с п-, о- и м-нитростиролами [222], приводящие к п-, о- и м-нитрофенилциклогексенам.

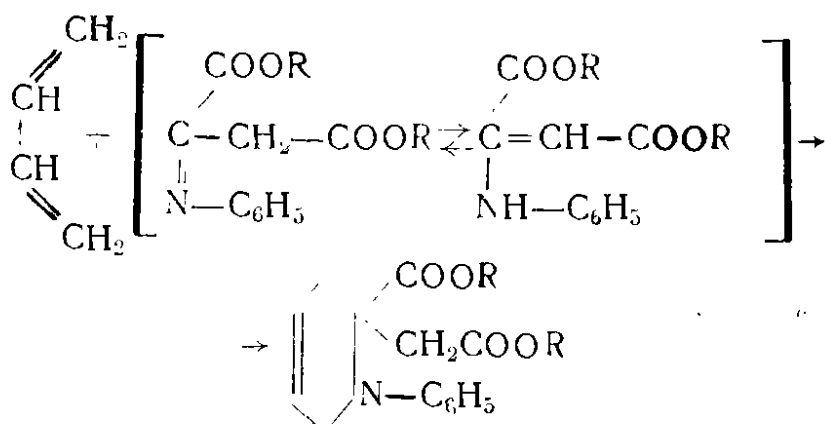
Так как о-, п- и м-нитростирола мало отличаются по диенофильной активности, авторы считают, что реакционную способность диенофила определяют не ионные силы, передающиеся по системе сопряженных связей, а устойчивость промежуточного комплекса, который может быть стабилизирован взаимодействием ненасыщенного центра с неспаренными электронами.

При конденсации дивинила с нитроамиленом при температуре 100—110° образуется нитропроизводное циклогексена [223]

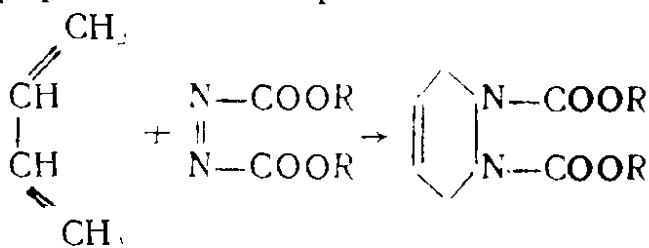


### Конденсация дивинила с гетеродиенофилами

Дивинил может конденсироваться с гетеродиенофилами с образованием гетероциклических аддуктов. Так, конденсация дивинила с эфиром фениламиномалеиновой кислоты приводит к образованию производного тетрагидропиридина [226]

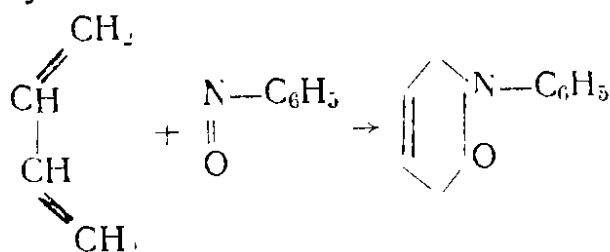


Легко проходят диеновые конденсации с метиловым, этиловым эфирами азодикарбоновой кислоты [227 – 230]

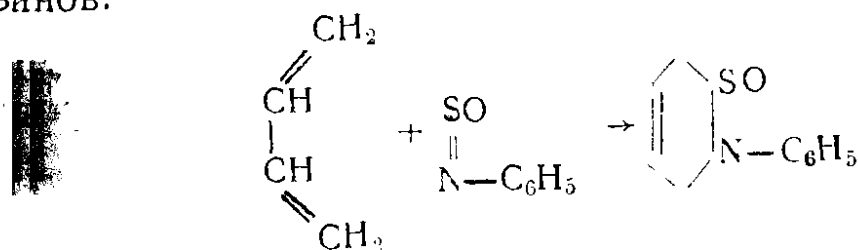


А. И. Несмеянов с сотрудниками [231, 232] исследовал конденсацию нитрозосоединений ароматического ряда с дивинилом. Работа была продолжена Ю. А. Арбузовым [233, 234], который установил структуру образующихся аддуктов, а также исследовал их свойства и превращения.

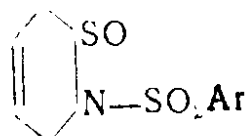
Так, было показано, что конденсация дивинила с нитробензолом протекает в запаянной ампуле при охлаждении льдом и приводит к 2-фенил-3,6-дигидроортоксазину:



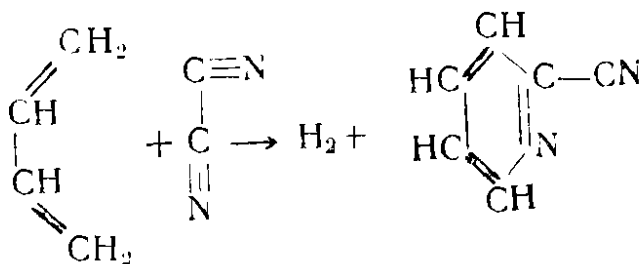
Вихтерле и Рочек [235, 236] нашли, что дивинил при нагревании на водяной бане в течение нескольких часов гладко реагирует с ароматическими тионилиминами, образуя производные 3,6-дигидро-1-оксо-1,2-тиазинов:



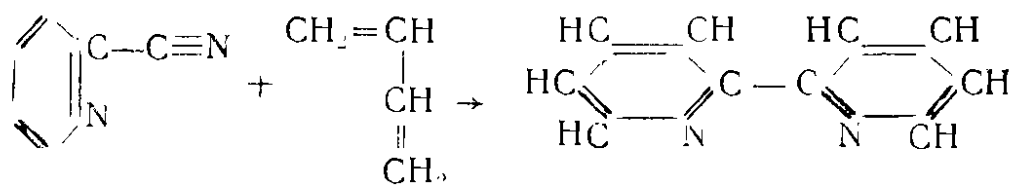
Левченко и Кирсанов [237] нашли, что N-арилсульфонилимины двуокиси серы ( $\text{ArSO}_2\text{N}=\text{SO}$ ) легко реагируют с дивинилом с образованием аддукта типа:



Взаимодействие дивинила с дицианом [238—240] при температуре выше  $400^\circ$  и в присутствии катализаторов дегидрогенизации — окись хрома в смеси с окисью алюминия, ведет к образованию нитрила пиколиновой кислоты.

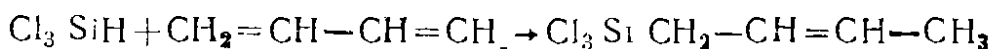


Если реакцию проводить без катализатора, при температуре  $480^{\circ}$  [238], то из реакционной смеси, кроме нитрила пиколиновой кислоты, выделяется  $\alpha$ - и  $\alpha'$ -дипиридил и винилциклогексен. Дипиридил образуется в результате дальнейшей циклизации между нитрилами  $\alpha$ -пиколиновой кислоты и дивинилом.

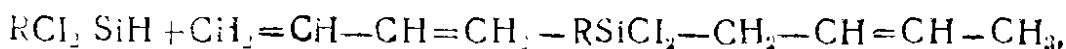


## Присоединение кремнийсодержащих соединений к дивинилу

Силикохлороформ в присутствии катализатора—платина на угле—присоединяется к дивинилу только в положение 1,4 и приводит к получению кротилтрихлорсилана [239, 240]:



Впоследствии к дивинилу в присутствии того же катализатора были присоединены метил- и этилдихлорсиланы. Присоединение этих гидридсиланов протекает только в положении 1,4 [241]:



где  $\text{R} = \text{Cl}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$

## ЛИТЕРАТУРА

1. Morells A., Geller H. M., Ind. Eng. Chem., 37, 877 (1945)
2. Schlechter N., Othmer, Ind. Eng. Chem., 37, 905—908 (1945)
3. Англ. пат. 483989 (1938); CA 32, 7058 (1938)
4. Амер. пат. 2224912 (1941); CA 35, 2160 (1941)
- 4<sup>a</sup>. Англ. пат. 12771 (1912)
- 4<sup>b</sup>. Volman D. H., J. Chem. Phys., 19, 668 (1951)
- 4<sup>b</sup>. Kamotowski E., Roc. Chem., 19, 355 (1939)
- 4<sup>r</sup>. Grosse A., J. Am. Chem. Soc., 59, 2739 (1937)
5. Амер. пат. 2391508 (1945); CA, 40, 1862 (1946)
6. Harries C., Lieb. Ann., 383, 157, 206 (1911)
7. Герм. пат. 255519; CI, 476 (1913)
8. Cleave C., Nature, 141, 513 (1933); Trans. Far. Soc., 36, 749 (1940)

9. Герм. пат. 268722; С I, 436 (1914)
10. Амер. пат. 2335620 (1945); СА, 30, 2076 (1945)
11. Амер. пат. 2379697 (1945); СА, 39, 4331 (1945)
12. Blumer D. K., Амер. пат. 738272 (1943)
13. Cantzler A., Герм. пат. 738272 (1943)
14. Ganswein P., Meck K., Z. phys., 80, 189 (1936)
15. Hausser K. W., Z. Angew. Chem., 47, 1657 (1935)
16. Mulliken R. S., Rev. Modern Phys., 14, 265, (1942); СА 37, 1653 (1943)
17. Bagness R. B. и др. Ind. Eng. Chem., 15, 83 (1948)
18. Kasmussen K. C. и др. J. Chem. Phys., 15, 131 (1947)
19. Dadi A., Kohlhaush K. W., Ber., 63, 1657 (1930)
20. Волькенштейн М. В., Никитина В. Н., Изв. АН СССР, сер. физ., 44, 8240 (1950)
21. Mulliken R. S., J. Chem. Phys., 7, 121 (1939)
22. Бутлеров А. М., ЖРФХО (1861)
23. Pullman B., Pullman A., Les théories électroniques de la chimie organique, (1952) Paris.
24. Bayer (Ичибабин А. Е., Основные начала органической химии, т. I (1963)
25. „Сборник, посвященный почетному академику Ильинскому М. А.“ Жизнь, труды и изобретения. Изд. АН СССР (1938), стр. 70, 85
26. Thiele J., Ann., 308, 339 (1899)
27. Неницеску К. Д., Органическая химия, т. I, М., Издатинлит (1962)
28. Лебедев С. В., Якубчик А. И., ЖРХО, 59, 931 (1927)
29. Лебедев С. В., Якубчик А. И., ЖРХО, 60, 793 (1928)
30. Лебедев С. В., Якубчик А. И., ЖРХО, 61, 551 (1929)
31. Otta G. K., и др. Chim. Ind., 29, 235 (1947)
32. Perkin G. A., Амер. пат. 1925536; С I, 421 (1936)
33. Neil D., Англ. пат. 639778; СА, 45, 653 (1951)
34. Ziegler K. и др. Ber. Ann., 528, 101 (1937)
35. Grihaux E., Cloez Ch., Compt. rend., 104, 118 (1886)
36. Thiele J., Lieb. Ann., 306, 87 (1899)
37. Thiele J., Lieb. Ann., 308, 733 (1889)
38. Burton H., Ingold C. J., J. Chem. Soc., 910 (1928)
39. Ingold C., Ann. Reports, 25, 131 (1928)
40. Батуев М. И., ЖОХ, 28, 10, 2903 (1958); ЖОХ, 26, 1888 (1956)
41. Чубар Б., Механизмы органических реакций. Издатинлит, 1963
42. Muskat I. E., J. Amer. Chem. Soc., 52, 4043 (1930)
43. Слободин Я. М. и др., ЖОХ, 22, 603 (1952)
44. Mislow K., J. Am. Chem. Soc., 75, 10, 2510 (1953)
45. Henninger A., Ann. Chim., (16), 7, 229 (1886).
46. Farmer E. H., Lawrence C. D., Thorpe I. F., J. Chem. Soc., 729 (1928)
47. Петров А. А., Сонов Н. П., ЖОХ, 15, 981 (1945); 17, 1105 (1947)
48. Пудовик А. Н., ЖОХ, 19, 1179 (1949)
49. Muskat I. E., J. Am. Chem. Soc., 52, 4043 (1930)
50. Burton H., Ingold C. K., J. Chem. Soc., 904 (1928)
51. Пудовик А. Н., Арбузов Б. А., Изд. АН СССР, ОХН 427 (1946)

51. Кооуман Е. С., *Rec. trav. Chim.*, 70, 684 (1951), СА 14,7034 (1952)
52. Morey G. H., *Taylor*, Амер. пат. 2453089; СА, 43, 2218 (1949)
53. Петров А. А., *ДАН СССР*, 72, 515 (1950)
54. Арбузов Б. А., *Изв. АН СССР, ОХН*, 113 (1945)
55. Петров А. А., *ЖОХ*, 8, 131 (1938)
56. Петров А. А., *ЖОХ*, 8, 208 (1938)
57. Петров А. А., *Труды Воронежского Университета*, 8, 4,68 (1935)
58. Петров А. А., *ЖОХ*, 15, 1046 (1949)
59. Петров А. А., *ЖОХ*, 8, 487 (1938)
60. Kharasch M. C., *J. Org. Chem.*, 1, 393 (1936)
61. Kharasch M. C., *J. Org. Chem. Soc.*, 2, 489 (1937)
62. Kharasch M. C., *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 3097 (1938)
63. Домбровский А. В., Терентьев А. П., *ДАН СССР*, 111, 4, 828 (1956)
64. Петров А. А., *ЖОХ*, 8, 131—140 (1938)
65. Петров А. А., *ЖОХ*, 22, 1516 (1952)
66. Петров А. А., *ЖОХ*, 8, 142—149 (1938)
67. Петров А. А., *ЖОХ*, 19, 1046 (1919)
68. Петров А. А., *ЖОХ*, 8, 208—215 (1938)
69. Арбузов Б. А., Зороастрова В. М., *ДАН СССР*, 53, 225 (1946)
70. Петров А. А., *Труды Воронежского Гос. Университета*, 10, 101, (1938)
71. Lennet E. Z., Schreiber R. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 4348 (1951)
72. Добрянский А. Ф., *Нефтяное хозяйство*, 565—73 (1925)
73. Франц. пат. 703743 (1930); СА, 25, 4555 (1931)
74. Longfield и др. *Can. J. Research*, 2813, 373 (1950); СА, 41, 11152 (1950)
75. Marvel C. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 993 (1948)
76. Greensfelder B. C., *Англ. пат.* 603, 103 (1948)
77. Backer H. J., Straiting J., *Rec. trav. Chim.*, 54, 52—56 (1935)
78. IGF *Англ. пат.* 3139934; С 11, 2816 (1929)
79. Hawk B. W., Little E. L., Scotts L., *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 7, 1899 (1954)
80. Gresham W. F., *Амер. пат.* 2501509; СА, 44, 5906 (1950)
81. Caldwell H. P., *Амер. пат.* 2450637; СА, 43, 3439 (1949)
82. Hickinbottom W. J., *J. Chem. Soc.*, 1981 (1934)
83. Müller E., Rosen O., *J. Prakt. chim.*, (2), 133, 291. (1932)
84. Дьяконов И. А., Мызникова И. Ф., *Сборник статей: ЖОХ*, 1, 489 (1953)
85. Kosolapoff G. M., *Амер. пат.* 2389576; СА, 40, 1536 (1946)
86. Ромм Ф. С., *ЖОХ*, 10, 1784 (1940)
87. Gunning H. E., *J. Chem. Phys.*, 14, 534 (1946)
88. Volman D. H., *J. Chem. Phys.*, 19, 668 (1951)

89. Kharasch M. S., CA, 12, 5542 (1952)
90. Connant I. B., J. Amer. Chem. Soc., 55, 3775 (1933).
91. Арбузов Б. А., Кузнецов Е. В., ДАН, 39, \*343 (1943)
92. Proell W. A., Amer. pat. 2, 564077 (1951); CA, 18, 9124 (1952)
93. Ipatieff V. N., Schaad R. E., Pines H., and Monroe G. S., J. Amer. Chem. Soc., 67, 1060 (1945)
94. Мамедалиев Ю. Г. и др. Азербайджанский химический журнал, 4, 73 (1963)
95. Claisen L., Ber., 54, 200 (1921)
96. Smith H., Ungnade H. E., J. Org. Chem., 4, 311 (1939).
97. Smith I., King J. A., J. Am. Chem. Soc., 63, 1887 (1941)
98. Арбузов Б. А., Шамшинская Л. А., ДАН СССР, 110, 6, 991 (1956)
99. Grelnsfeldt B. S. Англ. пат. 603, 103 (1948)
100. Wegler R., Pieppner G., Ber., 83, 6—10 (1950)
101. Pines H., Kvetinska B., J. Am. Chem. Soc., 73, 5173 (1951)
102. Мисоно Акира и др., J. Chem. Soc. Jap. 84, 6, 674 (1963; РЖХ 10, Ж 190 (1964))
103. Straus F., Thiel W., Lieb. Ann., 525, 151 (1936)
104. Пудовик А. Н., Арбузов Б. А., Изд. АН СССР, ОХН, 4—6, 427 (1946)
105. Пудовик А. П., Арбузов Б. А., Изд. АН СССР, ОХН, 529 (1948)
106. Emerson W. S., и др., J. Org. Chem., 14, 696 (1949)
107. Kharasch M. S., Amer. pat. 2, 468, 208 (1949)
108. Ziegler K., Eimers E., Ann., 567, 43—96 (1950)
109. Dermer O., Kohn L., Melson W. I., J. Am. Chem. Soc., 73, 5869 (1951)
110. Olsen S., Acta Chem. Scand., 5, 1326 (1951); C. A., 47, 133, (1953)
111. Пат. ФРГ 800298 (1950); CA, 45, 1628 (1951)
112. Amer. pat. 2493964 (1950); CA, 44, 4508 (1950)
113. Dermer O. C., Hawkins J. J., J. J. Am. Chem. Soc., 74, 4595 (1953)
114. Whitman M., Amer. pat. 2, 462, 448 (1949); CA, 428 (1949)
115. Amer. pat. 2422859 (1947); CA, 42, 202, (1948)
116. Amer. pat. 2553008 (1951); CA, 46, 130 (1952)
117. Ianz G. I., Meyers R. E., J. Am. Chem. Soc., 75, 8, 1910, (1953)
118. Amer. pat. 2567254 (1951); CA, 6, 2563e (1952)
119. Коблянский Г. Г., Шульц А. А., Пиотровский К. Б., Труды опытного завода СК лит. Б., Т., IV, 20 (1935)
120. Gilliland E. K., Bliss H. L., J. Am. Chem. Soc., 63, 2083, (1941)
121. Гельман А. Д., Комплексные соединения платины с ненасыщенными молекулами, Изд. АН СССР (1945)
122. Гельман А. Д., ДАН СССР, 23, 532 (1939); 31, 761 (1941)
123. Гельман А. Д., Рябчиков Д. И., ДАН СССР, 33, 464. (1941)

124. Гельман А. Д., ДАН СССР, 38, 272, (1943)
125. Несмеянов А. И., Луценко И. Ф., Изд. АН СССР, ОХН, 6, 366 (1942); 296 (1943)
126. Johnson, Bolamer, J. Am. Chem. Soc., 57, 1993 (1935)
127. Wittig G., Rückert A., Lieb. Ann., 566, 101 (1950)
128. Chem. Week, 60, 10 X, 1955)
129. Meyer K., Ber., 52, 1468 (1919)
130. Терентьев А. П., Гальперин Т. А., Уч. зап. МГУ, 6, 243, 249 (1936)
131. Терентьев А. П., Зегельман М. З., Уч. зап. МГУ, 6, 257, (1936)
132. Терентьев А. П., Домбровский А. В., ДАН СССР, 67, 859 (1949)
133. Терентьев А. П., Домбровский А. В., ЖОХ, 21, 704 (1951)
134. Amer. pat. 2581929 (1952); CA, 46, 3318 (1952)
135. Scott D. A., J. Am. Chem. Soc., 18, 404 (1946); C. A. 34, 4571, (1940)
136. Badin E. I., J. Am. Chem. Soc., 70, 3965 (1948)
137. Spenser C. C. и др. J. Org. Chem., 5, 610 (1940)
138. Backer H. J., Straiting J., Rec. tra; chim., 54, 52 (1935)
139. Naylor M. A., Anderson A. W., J. Am. Chem. Soc., 75, 539, (1953).
140. Bruson H. A., Calvert W. A., J. Am. Chem. Soc., 50 1735 (1928)
141. Müller E., Freytag A., J. Prakt. Chem., 146, 58, (1936)
142. Porter C. R., Wood B., J. Inst. of Petroleum, 38, 877 (1952); C. A., 47, 10457 (1953)
143. Лебедев С. В., ЖРФХО, 41, 1818 (1909)
144. Ипатьев В. Н., ЖРФХО, 29, 171. (1897)
- 144<sup>a</sup>. Тепеницина Е. П., Дорогова Н. К., Фарбевров М. И., Нефтеимия, т. II, 4, 604 (1932)
145. Лебедев С. В. Сергиенко С. Р., ЖОХ, 5, 12, 1829 (1935)
146. Ziegler K., Wilms H., Lieb. Ann., 567, I (1950)
147. Reed H. W., J. Chem. Soc., 685 (1951)
148. Слободин Я. М., ЖОХ, 5, 1415 (1935)
149. Слободин Я. М., Рачинский Ю. Ф., ЖОХ, 17, 1659 (1947)
150. Слободин Я. М. и др., ЖОХ, 18, 1545, 1548 (1948)
151. Гуляев А. И., Ильинская В. М., авт. свид. 46922 (1936)
152. Rickert H. F., Ber., 71, 373 (1938)
153. Англ. пат., 616671; CA, 43, 5418 (1949)
154. Whitman G. M., Brit. pat., 616671 (1949); CA, 43, 5418 (1949)
155. Oblad A. G., Gorin E., US pat., 2430137; CA, 42, 1966 (1948)
156. Wiberg K. B., Bartley W. I., J. Am. Chem. Soc., 82, 6375 (1960)
157. Alder K., Rickert H. F., Ber., 71, 379 (1938)
158. Alder K., Chambers F. W., Ann., 566, 27, 44 (1950)
159. Vaughan W. R., J. Org. Chem., 22, 7, (1957)

160. Vieland H., Probst O., Ann., 530, 267 (1937).
161. Semmler F. W., Jonas K. G., Ber., 46, 1569 (1913).
162. Петров А. А., Шляхтер Р. А., Труды ВНИИСК, вып. 3, 51 (1951).
163. Петров А. А., Шляхтер Р. А., ДАН СССР, 75, 703 (1950).
164. Schutze H. G., Hagtings S. H., Амер. пат. 2752403 (1956); СА, 51, 1261 (1957).
165. Diels O., Alder K., Lieb. Ann., 62, 470, (1929).
166. Чаянов Н. А., ЖОХ, 8, 460, (1938).
- 166<sup>a</sup>. Alder K., Rickert H. F., Ann., 543, 1 (1930).
167. Naef. Франц. пат. 672025; СА 24, 2243 (1930).
168. Dilthey, Schommer, Ber., 66, 1627 (1933).
169. Dilthey, Thewalt, Tröskén, Ber., 67, 1959 (1934).
170. Alder K., Vogt H., a. o., Lieb. Ann., 565, 135 (1949).
171. Diels O., Alder K., Ber., 62, 2337 (1929).
- 171<sup>a</sup>. Петров А. А., Сопов Н. П., ЖОХ, 17, 2228 (1947).
172. Williams I. W., Hurd C. D., J. Org. Chem., 5, 122 (1940).
173. Петров А. А., Сопов Н. П., ЖОХ, 18, 1791 (1948).
174. Alder K., Windemuth E., Ber., 71, 1939 (1938).
175. Farbenindustrie I. Франц. пат. 857937 (1939); Chem. Zbl. I., 3148 (1941).
176. Nichols J., Амер. пат. 2557136 (1951); СА, 45, 10665 (1951).
177. Von W. E., Daring, Rhoads S. J., J. Am. Chem. Soc.; 75, 4738 (1953).
178. Петров А. А., Людвиг В., ЖОХ, 25, 739 (1955).
179. Alder K., Vogt H., Vogt W., Lieb., Ann., 565, 135 (1949).
180. Fieser L. F., Fieser M., J. Am. Chem. Soc., 57, 1679 (1935).
181. Fieser L. F., Fieser M., Sci., 83, 588 (1936).
182. Fieser L. F., Holmes H., J. Am. Chem. Soc., 58, 2319 (1936).
183. Fieser L. F., Holmes H., J. Am. Chem. Soc., 60, 2543 (1938).
184. Петров А. А., Сопов Н. П., ЖОХ; 17, 1295 (1947).
185. Королев А. И., Мур В. И., ДАН СССР, 59, 71 (1948).
186. Ardis A. E., Averill S. J. J. Am. Chem. Soc., 72, 3127 (1950).
187. Берлин А. Я., ЖОХ, 14, 116 (1944).
188. Коротков А. А., Синтетический каучук, 2, 4, 23 (1933).
189. Сукневич И. Ф., Чилингарян А. А., ЖПХ, 4, 724 (1931).
190. Tropsch H., Mattox W. I., Ind. Eng. Chem., 6, 104 (1934).
191. Diels O., Alder K., Ann., 460, 98 (1928).
192. Synerholm M. E., J. Am. Chem. Soc., 67, 1229 (1945).
193. Clifford A. M., a. o., Амер. пат. 2391222; СА, 40, 3136 (1946).
194. Петров А. А., ЖОХ, 11, 309 (1941).
195. Петров А. А., Розенфельд Е. Ю., 16, 1401 (1946)
196. Нашинская Н. А., Петров А. А., ЖОХ 11, (1941)
197. Петров А. А., ДАН СССР, 53, 531 (1946); ЖОХ, 17 497 (1947).

198. Петров А. А., Сопов Н. П., ДАН СССР, 79, 811 (1951); ЖОХ, 22, 890 (1952).
199. Петров А. А., Сопов Н. П., ЖОХ, 22, 591 (1952).
200. Alder K., Vogt W., Lieb. Ann., 564, 109 (1949).
201. Bowden K., Jones E. R., J. Chem. Soc., 52 (1946).
202. Nightingal D. V., Wadsworth F., J. Am. Chem. Soc., 67, 416 (1945).
203. Dane E., Elder K., Lieb. Ann., 539, 207 (1939).
204. Dane E., Schmitt J., Lieb. Ann., 536, 1938 (1938).
205. Iaddis A. M., Butz L. M., J. Am. Chem. Soc., 69, 117 (1947).
206. Kromental R. L., Becker E. I., J. Am. Chem. Soc., 79, 1095 (1957).
207. Dane E., Schmitt J., Lieb. Ann., 532, 29 (1937).
208. Miller L. E., Mann D. J., J. Amer. Chem. Soc., 72, 1484 (1950).
209. Brigl P., Herrman R., Ber., 71, 2280 (1938).
210. Fieser L. F., Herschberg, J. Amer. Chem. Soc., 57, 1508 (1935).
211. Терентьев А. П., Шаповалова П. П., ЖОХ, 15, 142 (1945).
212. Англ. пат. 320375; С 11, 867 (1930).
213. Diels O., Alder K., J. Org. Chem., 22, 3, 21 (1957).
214. Sootte D. A., Eng. News, 18, 404 (1940); CA, 34, 4571 (1940).
215. Петров А. А., ЖОХ, 25, 4, 739 (1955).
216. Петров А. А., Людвиг В., ЖОХ, 26, 51 (1956).
217. Nightingal D. V., Maienthal M., J. Am. Chem. Soc., 75, 4852 (1953).
218. Snyder H. R., Anderson H. V., J. Am. Chem. Soc., 73, 3258 (1951).
219. Сорокин В. А., Пузицкий К. В., Синтетический каучук, 2, 6, 12 (1933).
220. Staatterman H. G., Ghem. Eng. Progr., 43, 4, Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 148 (1947).
221. Wagner G. H., Beilely D. L., Pines A. N., Ind. Eng. Chem., 45, 367 (1953).
222. Diels O., Alder K., J. Org. Chem., 23, 3, 21 (1957).
223. Alder K., Rickert H., Ber., 71, 2451 (1938).
224. Петров А. А., Сопов Н. П., ЖОХ, 17, 1295 (1947).
225. Терентьев А. П., Кост А. Н., Вестник МГУ, 12, 79 (1951).
226. Alder K., Diene Synthesis Newer methods of preparative organic chemistry. London. № 4, 381—511 (1948).
227. Diels O., Blom J. H., Koll W., Ann., 443, 243 (1925).
228. Diels O., Alder K., Ann., 450, 237 (1926).
229. Alder K., Niklas H., Ann., 585, 81 (1954).
230. Wright G. F., Canad. J Chem., 30, 62 (1952).
231. Иоффе С. Т., Диссертация, МИТХТ, 1941.
232. Несмеянов А. Н., Хрулева В. И., Дипломная работа, МГУ (1945).
233. Арбузов Ю. А., ДАН СССР, 60, 993 (1948).
234. Арбузов Ю. А., ДАН СССР, 63, 531 (1948).
235. Wichterle O., Roscek J., CA, 49, 1055 (1955).

236. Вихтерле О., Рочек Я., Сб. Чехословацких химических работ. Изд. Чехословацкой АН, 19, 282 (1954).

237. Левченко Е. С., Кирсанов А. В. ЖОХ, 32, 161 (1962).

238. Janz G. J., Asch R. G., Canad. J. Research, 2513, 272, (1947); CA, 41, 6886 (1947).

239. Janz G. J., Hawkins P. I., Nature, 162, 28 (1948); CA, 42, 7297 (1948).

240. Hawkins P. I., Janz G. J., J. Chem. Soc., 1479, 1485 (1949).

241. Bailey D. Z., Pines A. N., Ind. Eng. Chem., 46, 2363 (1954).

242. Wagner G. H., Амер. пат. 2626271 (1953).

243. Петров А. Д., Пономаренков В. А., Соколов Б. А., Одабашян Г. В., Изв. АН СССР, ОХН, 1205 (1957).

---

### ГЛАВА III

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА

Впервые способность дивинила давать каучукоподобные полимеры была отмечена Лебедевым в 1910 году [1].

Лебедев считает, что способностью полимеризоваться обладают почти все непредельные вещества и в статье о полимеризации [2] писал: „Область синтетического каучука—область нестойких органических молекул. Превращение дивинила или его гомологов в каучукоподобные полимеры—естественный для этих веществ переход от малостойкой молекулы к более стойкой молекуле высокого частичного веса“.

Годом позже к тем же результатам пришел и Гаррис [3].

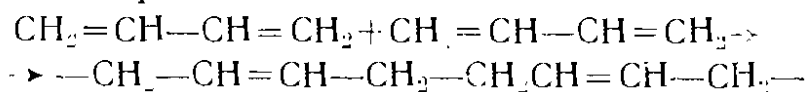
Полимеры бутадиена, получаемые различными способами, в настоящее время приобрели большое значение как важнейший вид синтетического каучука.

В обыкновенных условиях чистый дивинил полимеризуется очень медленно (полная полимеризация наступает примерно через полтора года с образованием в основном димера и небольшого количества других полимеров).

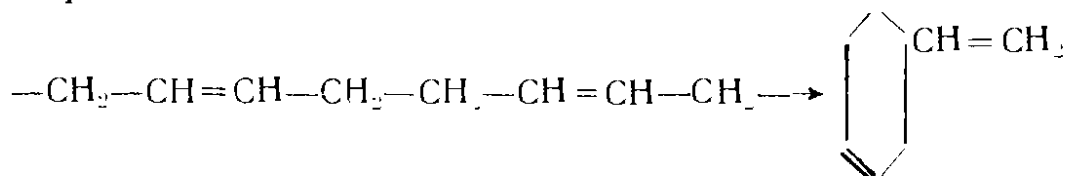
Полимеризация бутадиена осуществляется различными способами—длительным нагреванием (термическая полимеризация), действием металлического натрия в блоке, в эмульсии, под действием перекиси [6, 7].

Термическая полимеризация была наиболее полно изучена Лебедевым. Механизм термической полимеризации Лебедев представляет следующим образом: две

молекулы дивинила, соединяясь вместе, образуют неустойчивый парный комплекс:



Этот комплекс может соединиться со следующими молекулами дивинила с образованием полимера или претерпеть внутримолекулярную реакцию и образовать димер:

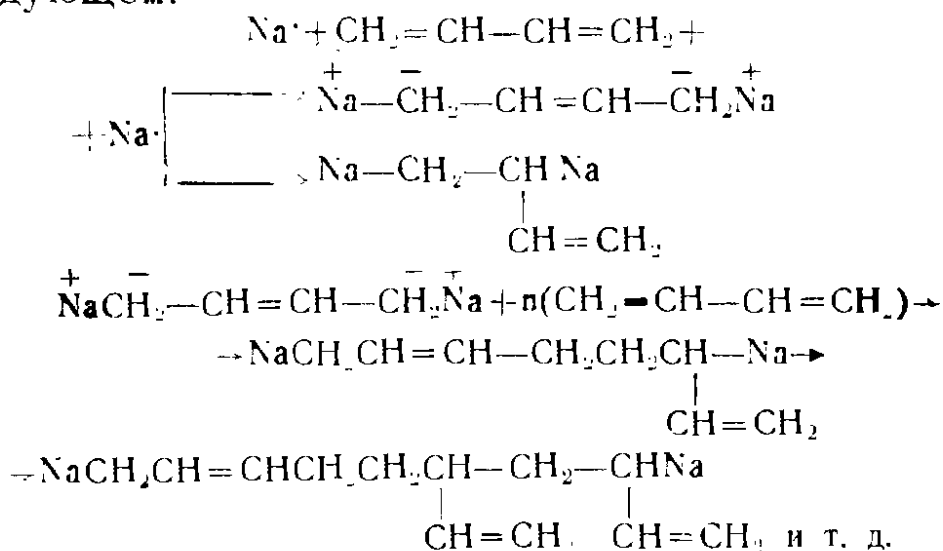


Лебедевым было замечено, что скорость образования димера или полимера сильно зависит от температуры. С повышением температуры сильно возрастает скорость реакции образования димера, что очень нежелательно. Поэтому необходимо было термический способ полимеризации заменить каталитическим.

В 1878 г. Кракау [4] нашел, что непредельные соединения, в частности стирол, могут полимеризоваться при обычной температуре под действием натрия.

Лебедев успешно применил натрий в качестве катализатора полимеризации дивинила. Этот способ явился основой промышленности синтетического каучука.

Механизм каталитического действия натрия был предложен Циглером в 1928 году [5] и заключается в следующем:

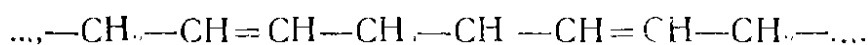


Полимеризация может идти за счет как 1,4-, так и 1,2-присоединения. Было замечено, что при более низкой температуре в основном полимеризация идет в

положении 1,4-, а с повышением температуры увеличивается выход 1,2- продукта. Первичный продукт присоединения натрия к бутадиену выделить не удалось из-за его большой неустойчивости.

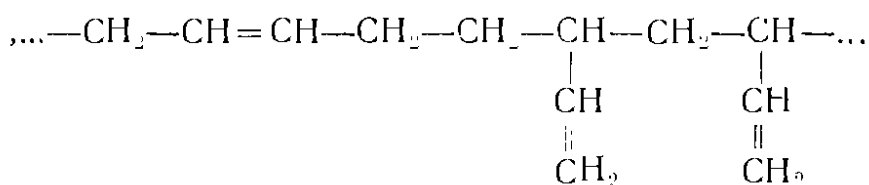
Строение полимера бутадиена сильно зависит от способа полимеризации.

Лебедев [8] при исследовании термополимера дивинила путем озонлиза нашел, что при этом образуются янтарный альдегид и янтарная кислота. Это говорит о том, что полимер построен из молекул бугадиена, связанных в положении 1,4:



Якубчик и др. [9] при исследовании натрийбутадиенового полимера путем озонлиза обнаружили в продуктах озонлиза янтарную кислоту, янтарный альдегид, муравьиную кислоту, формальдегид и нерастворимые в воде высокомолекулярные продукты, содержащие карбоксильные и карбонильные группы. Образование этих продуктов свидетельствует о том, что наряду с продуктами присоединения в положении 1,4- преобладают остатки, связанные в положении 1,2-.

Структура натрийбутадиенового каучука может быть представлена следующим образом:



Полимер бутадиена, полученный эмульсионной полимеризацией, в результате озонлиза дал янтарную кислоту, янтарный альдегид, муравьиную кислоту, формальдегид, пропантрикарбоновую кислоту.

Из этого можно сделать вывод, что в полимере имеются звенья, связанные как в положении 1,2-, так и в положении 1,4-, причем содержание последних достигает, по некоторым данным [10], 80%.

В промышленности полимеризацию с помощью натрия проводят в жидкой и газовой фазе.

В первом случае процесс может проводиться как в блоке [11—13], так и в среде инертных растворителей

(бензол, циклогексан, ксилол) [14], а также в среде диоксана [15, 16].

До конца второй мировой войны в Советском Союзе практически единственным видом синтетического каучука был натрийбутадиеновый. Полимеризация проводится в реакторах, снабженных рубашкой, в которых подвешена железная проволока или стержни, покрытые слоем металлического натрия.

Полимеризационная установка состоит из большого количества полимеризаторов, соединенных вместе. В полимеризатор предварительно помещают покрытый смазкой стакан и покрытые натрием и парафином стержни.

Процесс полимеризации разбивается на 2 периода, которые отличаются по тепловому режиму: индукционный и полимеризация. В индукционном периоде требуется регулирующий подвод тепла к дивинилу, т. к. при температуре ниже  $5^{\circ}$  образование активных центров идет чрезвычайно медленно и полимеризация практически не начинается. При повышении температуры индукционный период уменьшается и полимеризация может пойти слишком бурно.

Второй период—полимеризация—идет с выделением тепла, которое, если его не отводить, повышает температуру реакционной массы. Оптимальной температурой полимеризации считается температура  $60-65^{\circ}$  [17]. Полимеризация проводится под давлением, не превышающим  $7-8$  атм.

Одним из наиболее существенных факторов, обуславливающих ход и результаты полимеризации, является чистота дивинила. Альдегиды, кетоны, ацетиленовые углеводороды реагируют с натрием с большей скоростью, чем дивинил, и поэтому являются ингибиторами полимеризации.

Изобутилен, бутен-2 входят в состав полимерной цепи [18, 19], а также вызывают регулирующее действие и снижают вязкость полимера, что очень нежелательно.

Резко отрицательное влияние на полимеризацию оказывают CO и CO<sub>2</sub>. Считают, что эти примеси реагируют с первичными натрийорганическими соединениями и обрывают рост цепи.

Было замечено, что ингибирующее действие окиси

углерода можно предотвратить применением воды и легкого калия [20].

Физико-механические показатели полибутадиенового полученного в присутствии щелочных металлов, выше, чем показатели эмульсионных полимеров.

Для полимеризации дивинила в качестве катализаторов были предложены также фенилизопропилкалий, трифенилметилнатрий, бутиллитий и амилнатрий [21]. Но эти вещества не имеют значительных преимуществ перед натрием.

Лебедевым [2] было начато исследование строения молекулярных цепей полибутадиенового каучука в зависимости от условий их получения.

Исследования, начатые Лебедевым, продолжили его сотрудники [22], установившие основные закономерности влияния температуры полимеризации на содержание боковых винильных групп дивиниловых каучуков, полученных полимеризацией с Li, Na, K. Микроструктура полимеров изучалась с помощью спектров поглощения в инфракрасной области [23—26].

В настоящее время для изучения полимеров используются рентгенография, двойное лучепреломление в потоке, ядерно-магнитный резонанс, электронно-парамагнитный резонанс, электронная микроскопия [27].

Натта с сотрудниками [28] изучил процесс стереоспецифической полимеризации диолефинов. Ими было получено 4 полимера бутадиена в кристаллическом состоянии при обычной температуре.

Стереорегулярные полимеры могут быть получены с применением различных каталитических систем.

Наиболее высокое содержание звеньев 1,4 при промышленном производстве бутадиеновых каучуков достигнуто при полимеризации в присутствии комплексных соединений хлористого кобальта [29, 30].

Большой интерес представляет полимер бутадиена полученный с катализаторами Циглера. В этом случае, как показал Натта [31], получается поли-цис-1,4-бутадиен весьма регулярного строения, отличающийся высокоэластическими свойствами и в некоторых случаях превосходящий даже натуральный каучук [32].

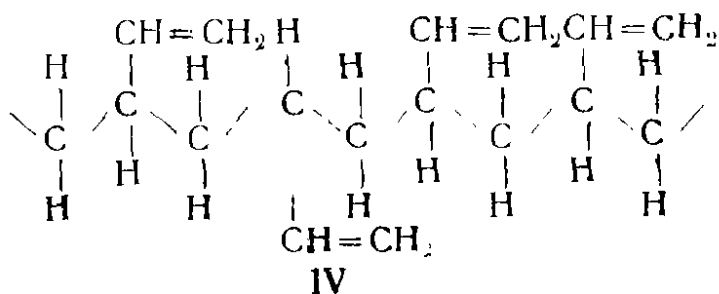
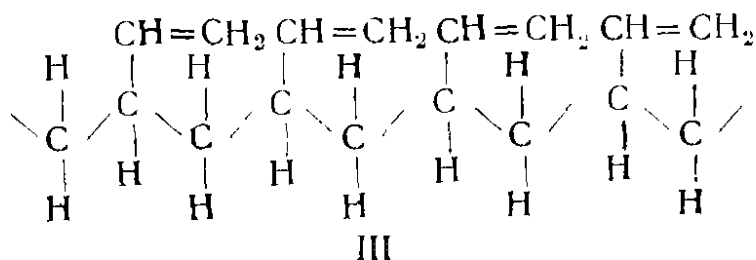
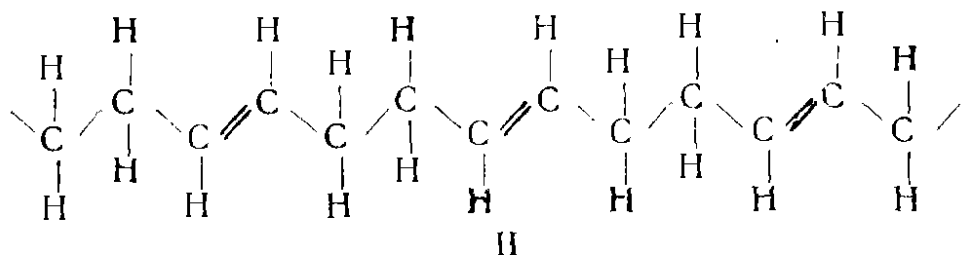
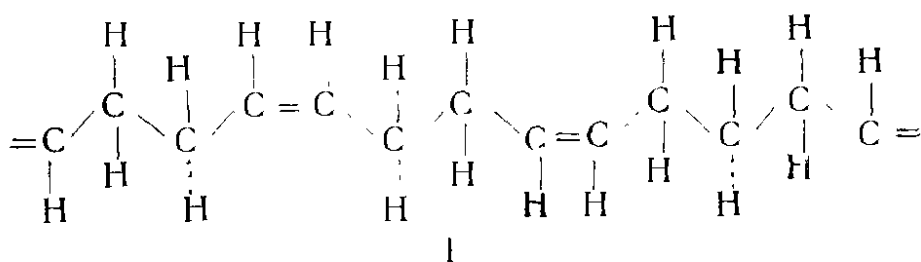
Испытания шин, изготовленных из полимеров цис-1,4-бутадиена, показали, что износостойкость протектора на 30—40% выше, чем при применении натураль-

ного каучука. Было отмечено, что если эти шины использовались грузовыми машинами, наблюдалось меньше теплообразования [32].

Полимер 1,4-цис-бутадиена имеет более низкую температуру стеклования и большую подвижность цепи, чем другие стереоизомерные полибутадиены. 1,4-цис-полимеры представляют интерес благодаря своим улучшенным эластическим свойствам.

Полимеры бутадиена в зависимости от способа сочетания звеньев (1,2 или 1,4), а также от наличия геометрической изомерии могут быть построены различно.

В случае 1,4-присоединения могут возникнуть цис- и транс-конфигурации. При правильном подборе катализатора и условий полимеризации процесс может протекать с образованием высокостереоспецифического полимера, а именно — только 1,4-цис или целиком 1,4-транс, полностью 1,2-изотактического или чистого 1,2-синдиотактического полимеров:



I—полибутадиен с 1,4-цис-цепеобразованием, т. пл.  $140^{\circ}\text{C}$ .

II—полибутадиен с 1,4-транс-цепеобразованием, т. пл.  $102^{\circ}\text{C}$ .

III—полибутадиен с 1,2-цепеобразованием или „изотактический“, с плотностью 0,96, т. пл.  $125^{\circ}\text{C}$ .

IV—полибутадиен с 1,2-цепеобразованием или „синдиотактический“, имеющий плотность 0,96 и т. пл.  $155^{\circ}\text{C}$ .

„Изотактический“ полимер бутадиена-1,3 имеет спиральную структуру в кристаллическом состоянии.

„Синдиотактический“ полимер бутадиена-1,3—высокоплавкий, кристаллический, некаучукоподобный полимер линейного строения. Резины, полученные на основе цис-1,4-дивиниловых каучуков, отличаются высокими механическими и эластическими свойствами и относительно малым коэффициентом внешнего трения.

Транс-1,4-полибутадиен—твердый и кристаллический при комнатной температуре материал, способный вулканизоваться [33, 34].

Транс-1,4-полибутадиен обладает свойствами, характерными для пластиков, но при определенных условиях ведет себя аналогично каучуку. Температура стеклования транс-1,4-полибутадиена равна— $105^{\circ}\text{C}$ .

Было найдено, что введение в цепь 1,4-полибутадиена боковых алкильных групп способствует повышению температуры стеклования полимеров [35].

Поэтому для получения высокоэластичных материалов наибольшее значение из диенов имеют дивинил и 2-алкилбутадиены с неразветвленной боковой группой.

Транс-1,4-полибутадиен обладает высоким сопротивлением истиранию. Кристалличность транс-1,4-полибутадиена может быть уменьшена повышением степени поперечного сшивания. Этот полимер представляет интерес для подошвенных резин, настила полов, прокладок и различных формованных и шприцованных изделий. С 1960 г. Американской компанией выпускается в полупроизводственном масштабе транс-1,4-полибутадиен, содержащий 90% транс-1,4-звеньев, по маркой „Филпрен-10“ [36, 37].

В таблице приводится структура новых полимеров на основе бутадиена-1,3.

Марка	Где изгот- овляется	Катализатор	Содержание звеньев, %		
			цис- -1,4	транс- -1,4	1,2-
СКД . . . . .	СССР	Комплексный	80—95	1,12	4—8
СКЛД . . . . .	СССР	Литий	40	45	15
Филпрен-Х-2 . . .	США	Алкильный	80	10	10
Диен . . . . .	США	.	32—35	60	7,5
Хюльс-1 . . . . .	ФРГ	Алкиллитий	85	13	2
ЦИС-4 . . . . .	США	Комплексный	95	1,5	3,5
Хюльс-II . . . . .	ФРГ	.	98	1	1
Филпрен-Х-10 . .	США	.	5—10	85—90	0—5

Долгоплоск и Тинякова [38] получили кристаллический 1,4-транс-полибутадиен полимеризацией бутадиена-1,3 под действием окисных катализаторов, в частности—окислов хрома на алюмосиликате. Полимеризация проводилась при температуре 70—80° в растворе бензина или толуола.

1,4-транс-полибутадиен, полученный полимеризацией на окисных катализаторах, представляет кристаллическое, волокнистое вещество, не растворимое в бензине и бензоле и растворимое в горячем толуоле.

Долгоплоск и Тинякова [39] проводили полимеризацию бутадиена-1,3 также в присутствии окислов кобальта и диэтилалюминийхлорида или бромида.

Полимеризация проводилась при температурах от 0 до 40° С. Полимеризация дивинила под влиянием щелочных металлов или их органических соединений происходит так, что присоединение мономера идет к концу цепи полимера по связи С—Ме [40, 41].

Структура цепи полимера определяется природой металла. Так, при полимеризации бутадиена-1,3 в присутствии Na или натрийорганических соединений число звеньев 1,2 в цепи достигает 70%, в присутствии калия—35%, в присутствии Li—25% [42, 43].

Полибутадиены, получаемые под влиянием щелочных металлов или полимеризацией в эмульсии при обычных температурах, характеризуются низкой прочностью ненаполненных смесей. При понижении температуры полимеризации в эмульсии до—35°С за счет

увеличения количества транс-звеньев увеличивается однородность цепи. В результате этого образуются полимеры, из которых получают прочные резины, даже без наполнителей.

Каталитическая полимеризация, как уже указывалось выше, позволяет получать полибутадиен почти полностью состоящий из звеньев 1,4-преимущественно цис-конфигурации [44].

Бутадиен-1,3 может полимеризоваться и в присутствии алфиновых катализаторов.

Мортоном [45—48] было показано, что полимеризация дивинила в присутствии алфинового катализатора, образованного из вторичного алкоголя и олефина, происходит преимущественно в положении 1,4-.

Касаткина и Долгопоск [49] подробно изучили структуру дивинилового полимера, полученного в присутствии алфинового катализатора, и нашли, что дивиниловый полимер содержит 16,2% звеньев 1,2 в отличие от дивинилового полимера, полученного с помощью натрия и содержащего 70% звеньев 1,2. По их данным, полимер имеет более простую структуру, чем дивиниловый полимер, полученный полимеризацией в присутствии натрия. Дивиниловый полимер полученный в присутствии алфинового катализатора, содержит только участки 1,4-1,4; 1,4-1,2-1,4 и 1,4-1,1-разветвленные по  $\alpha$ -метиленовой группе.

Полимеризация дивинила проводилась также и в присутствии нерастворимых литийорганических соединений [50], например, в присутствии  $\text{CH}_3\text{Li}$ . Полимер содержали приблизительно 10% 1,2- и 90% 1,4-звеньев с примерно одинаковым количеством цис- и транс-форм

## Эмульсионная полимеризация дивинила

Полимеризация дивинила в эмульсии была впервые проведена и исследована в СССР Догадкиным с со-  
рудниками [51]. Эмульсионная полимеризация отличается большой легкостью управления процессом с точки зрения получения каучуков с желательными свойствами.

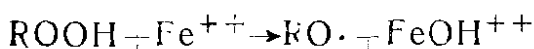
Эмульсионная полимеризация дает возможность получать стандартные по качеству латекс и полимер.

В качестве возбудителя эмульсионной полимеризации применяются вещества перекисного типа, и поэтому большинство исследователей придерживается мнения о цепном механизме реакции полимеризации.

Большая работа в области изучения механизма полимеризации была проделана Медведевым с сотрудниками [52—55].

Образование начальных активных центров начинается под действием тепла, света или катализаторов.

Рост цепи можно изобразить следующей схемой:



Но рост цепи не может продолжаться бесконечно ибо свободные валентности растущей цепи насыщаются. Медведев считает, что обрыв цепи может происходить в результате одной из следующих причин:

1) вследствие реакции между двумя растущими цепями;

2) вследствие реакции между радикалами и примесями;

3) вследствие изомеризации растущей молекулы в устойчивые соединения;

4) при достижении молекулой предела своей термодинамической устойчивости в смысле уравнивания скорости реакции полимеризация—деполимеризация;

5) вследствие соударения полимеризующейся молекулы с мономером;

6) вследствие постепенного уменьшения величины пространственного фактора.

Одним из наиболее существенных факторов, влияющих на ход и результат полимеризации, является чистота мономера. При эмульсионной полимеризации дополнительно к мономеру требуется ряд следующих веществ специального назначения.

1. Основная фаза—среда полимеризации. В качестве основной фазы применяется вода, составляющая 80% веса всей системы.

2. Основной мономер.

3. Вспомогательный мономер, придающий специальные свойства каучуку (стирол, НАК и др.).

4. Эмульгатор—вещество, способствующее образованию коллоидной дисперсии мономеров. В качестве

эмульгаторов применяются соли алифатических жирных кислот с длинной цепью, соли сульфоновых кислот, канифоль. Эмульгаторы применяются в количестве 0,2—8% на вес получаемого каучука.

5. Стабилизатор латекса. В качестве стабилизатора применяют крахмал, животный клей и др.

6. Вещества, способствующие образованию активных центров. К таким веществам относятся гидроперекиси, перекиси, персульфаты, диазоамидобензол.

Иницирование радикальных процессов большей частью осуществляется за счет начальных активных центров, образующихся при распаде вышеуказанных перекисных соединений. Обычно это происходит при высоких температурах.

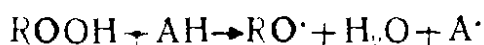
Нюдерберг и Караш [57] проводили полимеризацию дивинила в присутствии фотосенсибилизатора — уксуснокислого урана. В результате такой реакции полученный продукт был похож на вулканизированный каучук.

Однако распад перекисей может происходить и при низких температурах. Это осуществляется применением окислительно-восстановительных систем. Действие окислительно-восстановительной системы состоит в том, что реакция между различными окислителями — перекисями, диазосоединениями и т. д. — и различными восстановителями (гидрохинон и др.) большей частью протекает через стадию образования свободных радикалов или через промежуточные неустойчивые продукты, диссоциирующие на свободные радикалы при низких температурах.

Впервые окислительно-восстановительные системы нашли применение в СССР (1939—1940 гг.) для промышленного производства бутадиен-стирольных каучуков при 50—60°.

Дальнейшее развитие исследований в этой области привело к созданию систем, иницирующих процесс при низких температурах (0—5°C) [56].

Окислитель и восстановитель, взаимодействуя между собой, дают два свободных радикала:

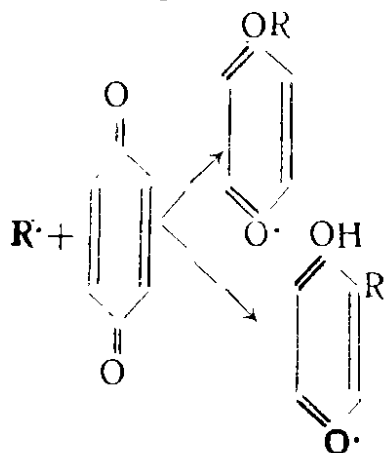


Наиболее интересна как в теоретическом, так и в практическом отношении система с участием гидрохинона [58]. Эта система получила промышленную ре-

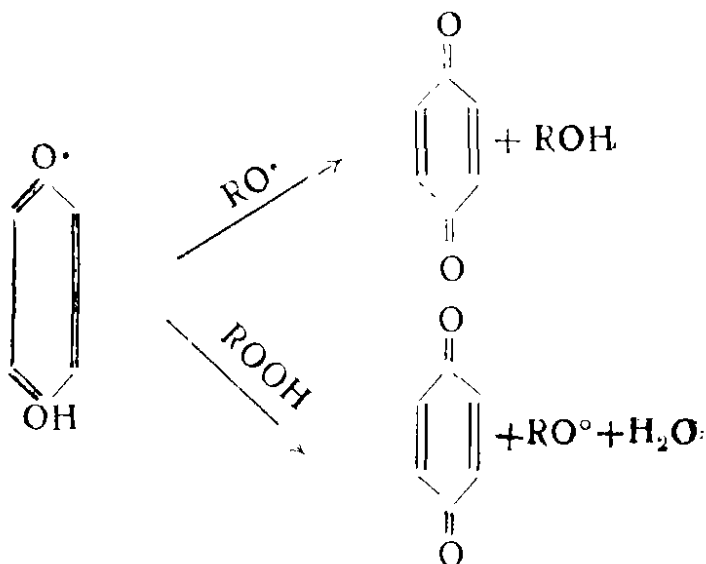
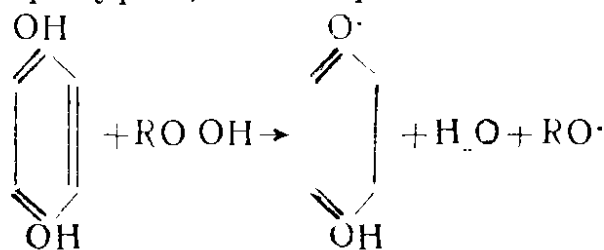
ализацию в СССР для иницирования полимеризации в эмульсии. Гидрохинон и другие родственные ему соединения ингибируют радикальные процессы.

Было найдено [59—61], что эти соединения ингибируют полимеризацию вследствие образования в определенных условиях хиноидных и семихиноидных форм.

Стабильные семихиноидные радикалы не способны участвовать в дальнейшем развитии процесса [62—64]



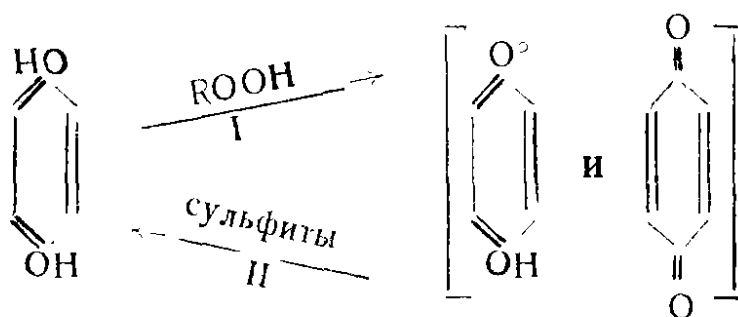
Окисление гидрохинона может протекать и при низких температурах, если среда щелочная.



Семихиноидные радикалы рекомбинируются и диспропорционируются с активными свободными радикалами и тем самым ингибируют процесс полимеризации.

С введением третьего компонента, который восстанавливает хиноидные и семихиноидные формы в бензоидные, устраняется действие ингибиторов. К таким компонентам можно отнести сульфитные, бисульфитные и другие соединения.

Механизм действия системы, таким образом, состоит в следующем:



Реакция 1 протекает даже при минусовых температурах ( $-15^{\circ}\text{C}$ ) и ускоряется при введении в систему аммиака, пиридина.

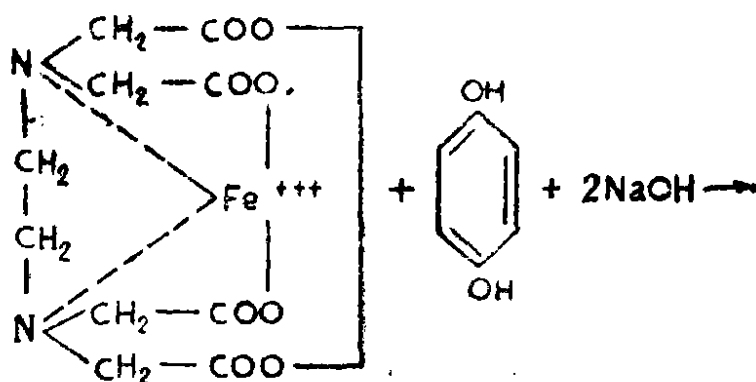
За последнее время окислительно-восстановительные системы все более совершенствуются.

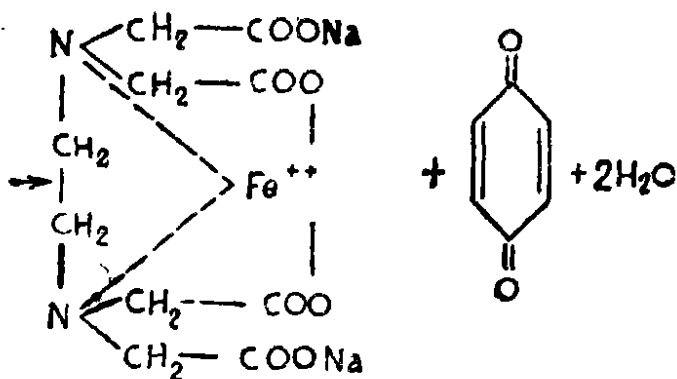
Так, Радченко [65] с сотрудниками разработал новую окислительно-восстановительную систему, в состав которой входит гидроперекись, железотрилоновый комплекс и ронгалит. Механизм действия системы заключается в окислении двухвалентного железа трилонового комплекса гидроперекисью и в восстановлении трехвалентного железа этого комплекса ронгалитом.

Некоторые авторы [66, 67] применяли вместо ронгалита гидросульфит натрия, сульфит натрия.

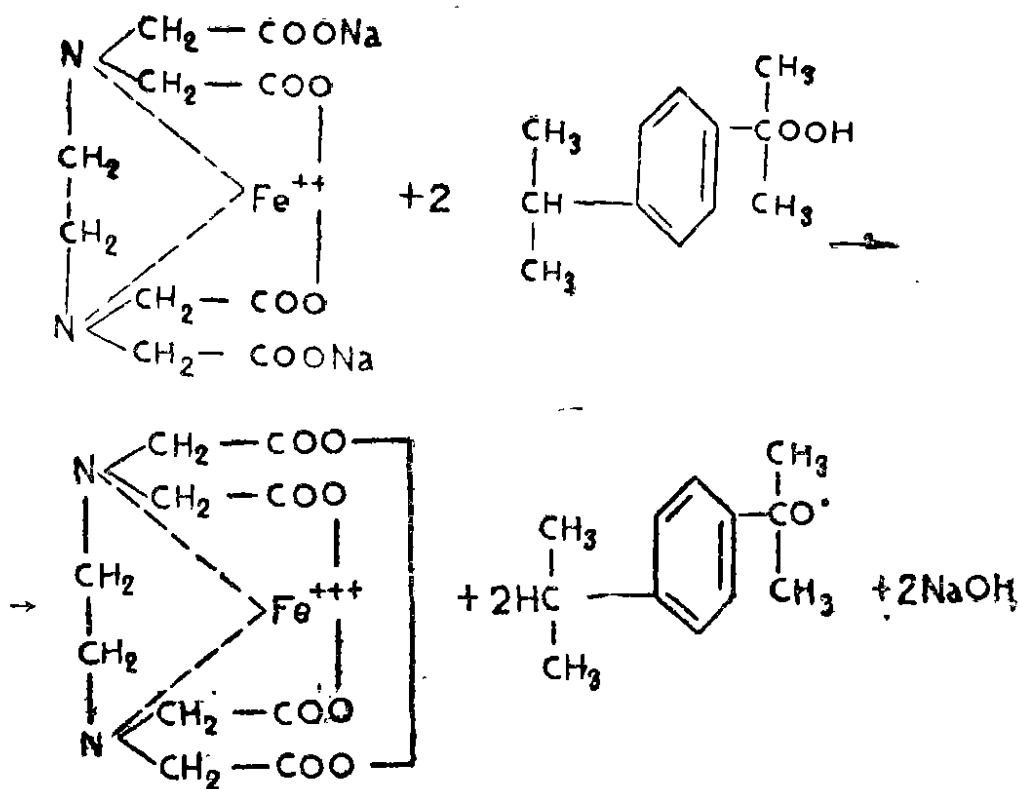
По Радченко, механизм действия системы состоит из трех стадий.

1. Восстановление трехвалентного железа трилонового комплекса гидрохиноном по схеме:

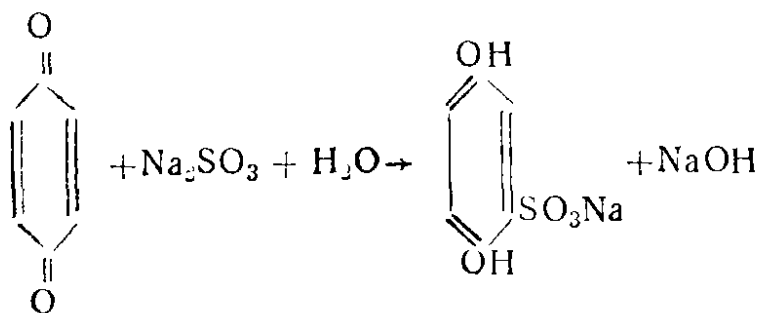




2. Окисление двухвалентного железа трилонового комплекса гидроперекисью с образованием свободных радикалов гидроперекиси, вызывающих реакцию полимеризации;



3. Восстановление хинона сульфитом натрия:



В одном из патентов [68] приводится усовершенствованный способ получения СК, отличающийся тем, что эмульсионную сополимеризацию дивинила со стиролом ведут при температуре от 10 до 40° и pH 9—12 в присутствии эмульгатора—мыла щелочного металла, регулятора—алкилмеркаптана, содержащего 8—16 атомов углерода, катализатора—смеси 0,1—10 миллимолей гидроперекиси диметилхлорфенилметана с 0,1—3 миллимолями комплексной железистопирофосфорнокислой соли щелочного металла и сахара как восстановителя

### *Топография полимеризации*

Раньше считали, что инициирование полимеризации происходит на поверхности раздела вода—мономер [69].

Впервые представление о том, что при эмульсионной полимеризации процесс протекает в мицеллах эмульгатора, было развито Юрженко [70—73].

Юрженко экспериментально обосновал топографию процесса полимеризации, которая заключается в следующем.

1. Такие твердые эмульгаторы, как каолин, бентонит, не приводят к полимеризации даже при наличии возбuditеля и развитой поверхности раздела фаз.

2. Зависимость между скоростью полимеризации и степенью дисперсности углеводорода в водной фазе отсутствует.

3. Увеличение количества эмульгатора в системе приводит к повышению скорости полимеризации, причем на скорость полимеризации влияет и природа эмульгатора.

4. Растворение органического вещества в эмульгаторе носит коллоидный характер и состоит в проникновении молекул растворяемого вещества внутрь мицеллы эмульгатора. В мицеллы эмульгатора с мономером переходят также возбuditели полимеризации.

Большое значение имеет порядок приготовления эмульсии, на что впервые указал Коблянский [74].

Составные части эмульсии, растворимые в основном мономере, растворяются в нем, водорастворимые — в водной фазе. Оба раствора сливаются вместе и перемешиваются с целью предупреждения ее расслоения.

## Бутадиен-стирольный каучук

В 1933 г. процесс сополимеризации стирола с дивинилом был запатентован Чунгуровым и Боком [77], а в дальнейшем был развит Догадкиным [78], Гофманом [79], Вудом [80], Фишером [81], Ероером [82], Гаузером [83], Медведевым [84], Долгоплеском [85], Юрженко [86]. Было проведено также большое число исследований по сополимеризации замещенных в ядре стиролов с дивинилом [87].

В результате этих исследований было найдено, что введение в ядро стирола различных функциональных групп способствует улучшению качеств сополимеров. Так, сополимеры 2,4- 2,5-, 3- и 3,5-диметилстиролов с дивинилом представляют большой практический интерес. Полученные на их основе каучуки по прочности, гистеризису, сопротивлению многократному изгибу, морозостойкости превосходят дивинилстирольные.

Садых-заде, Аскеров, Мустафаева и Камышева разработали способ получения дивинил-алкенилстирольных каучуков путем сополимеризации дивинила и с-3,5-триметилстирола [88]. Сополимеризация указанных мономеров с дивинилом проводилась при температуре 5° с применением железо-трилон-роингалитового рецепта.

Для получения сравнительных данных по оценке качеств нового каучука была проведена сополимеризация  $\alpha$ -метилстирола с дивинилом при одинаковом содержании связанных мономеров.

Дивинил-, м-диметилстирольные, дивинил- $\alpha$ , 3,5-триметилстирольный и эталонный дивинил- $\alpha$ -метилстирольный каучуки были получены с твердостью по Дефо (800—900 г) в присутствии 0,1% регулятора (третично-додецилмеркаптана). При этом содержание сополимера при перерасчете шихты на 30:70 составляло 26,9, 25,9 и 27,5 соответственно. Глубина полимеризации  $\alpha$ -м-диметилстирола и  $\alpha$ -3,5-триметилстирола с дивинилом составила 61 и 65% (против эталонной — 64%).

В лабораторных условиях были проведены сравнительные испытания каучуков в отношении содержания примесей, оценки пластических свойств и физико-механических показателей. Для определения физико-механических показателей применялась резиновая смесь следующего состава (весовые части):

Каучук . . . . .	100,0
Стеариновая кислота . . . . .	1,5
Окись цинка . . . . .	5,0
Сажа газовая канальная (Ухтин- ская) . . . . .	40,0
Альтакс . . . . .	3,4
Сера . . . . .	2,0
	<hr/> 151,5

Резиновые смеси изготовлялись на вальцах размером 169×320 мм в течение 300 минут, при температуре валков 45—55°, и вулканизировались в прессе при 143°±1° в течение различных сроков по общепринятым методикам. Результаты испытаний приводятся в таблицах 1, 2, 3.

Таблица 1

Содержание примесей в каучуках (в %)

Примеси	СКМС-30 АРК кон- трольный	Дивинил- $\alpha$ - м-диметил- стирольный	Дивинил- $\gamma$ - -3,5-триме- тилсти- рольный
Свободные органические кислоты . . . . .	5,37	5,09	5,37
Связанные органические кислоты . . . . .	0,33	0,48	0,46
Неозон Д <sup>а</sup> . . . . .	0,87	0,82	0,68
Зола . . . . .	0,50	0,23	0,21
Железо . . . . .	0,0067	0,0067	0,0088
Медь . . . . .	0,0005	0,0005	следы
Потери в весе при 105°	0,18	0,36	0,31

Как видно из приведенных данных, новые дивинил- $\alpha$ -м-диметилстирольный, дивинил- $\alpha$ -3,5-триметилстирольные каучуки обладают достаточно высокими физико-химическими показателями.

Для удовлетворения нужд народного хозяйства в текущем пятилетии намечается создание производства СК и латексов в следующем ассортименте [75]:

Сополимерные бутадиен-стирольные и бу- тдиен-метилстирольные . . . . .	37,0 %
Изопрен в е и бутадиеновые стереорегу- лярных типов . . . . .	34,0 %
Натрий-бутадиеновые . . . . .	4,1 %

Из приведенных цифр видно, что основная доля этих каучуков приходится на бутадиен-стирольные кау-

## Пластоэластические свойства каучука и резиновых смесей

Показатели	СКМС-30 АРК кон- троль- ный	Дивинил- $\alpha$ -м-сти- рольный	Дивинил- - $\alpha$ -3,5- триме- тилсти- рол
Жесткость и эластическое восстано- вление, Г <sub>1</sub> О, мм	750/25	875/39	850/31
Эластичность и восстанавливаемость (Н — Н <sub>1</sub> ), мм	0,40/1,7	0,25/3,2	0,32/2,4
Жесткость и эластическое восста- новление, Г <sub>1</sub> О, мм	875/21	1025/28	1000/23
Эластичность и восстанавливаемость (Н — Н <sub>1</sub> ), мм, до и после прогрева при 120° в течение мин.	0 30 50 0,38/1,3 0,31/1,34 0,25/1,7	0,30/1,9 0,21/2,3 0,16/2,6	0,34/1,5 0,28/1,8 0,22/2,1
Шприцуемость, баллы	4—5	3	3

чуки общего назначения, получаемые совместной полимеризацией бутадиена и стирола в эмульсии. Отмечается [76], что производство мощностей по СК к концу 1960 г. в Западной Европе составило около 350 тыс. *т*. Из общей мощности на долю бутадиен-стирольного каучука приходится 280 тыс. *т*.

Бутадиен-стирольные и метил-стирольные каучуки вырабатываются с различным содержанием стирола или  $\alpha$ -метилстирола. Свойства этих каучуков зависят от содержания в них стирола или  $\alpha$ -метилстирола.

Вначале производилось всего два типа дивинил-стирольных каучуков. В настоящее время производят дивинилстирольные каучуки трех марок (СКС-30, СКС-50 и СКС-10).

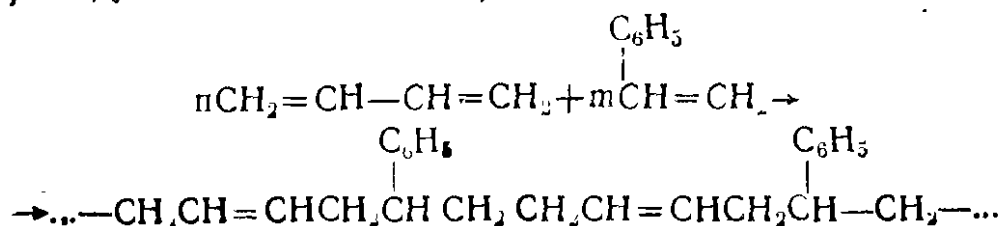
Бутадиенстирольные каучуки с успехом заменяют натуральный каучук в различных отраслях техники, в том числе и в шинной промышленности. Бутадиенстирольный каучук не способен к кристаллизации, а поэтому не имеет регулярной структуры.

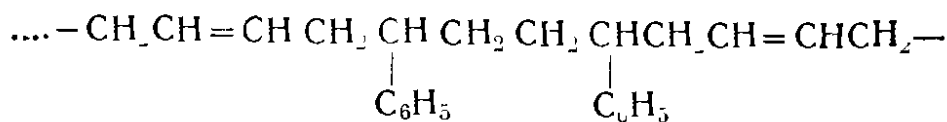
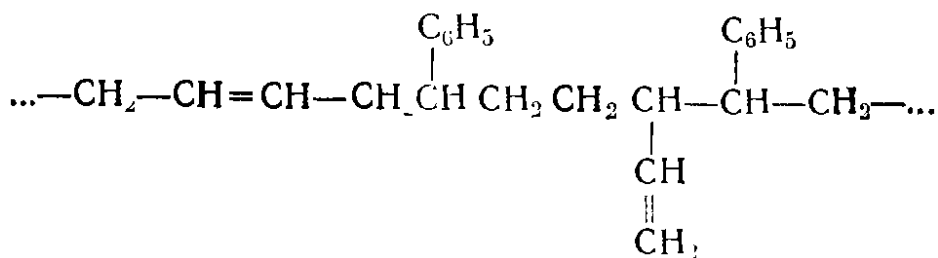
## Физико-механические показатели резины

Показатели		СКМС-30 АРК кон- троль- ный	Дивинил- -2-м ди- метил- стироль- ный	Дивинил- -2-3,5- триметил- стироль- ный
1		2	3	4
Оптимальное время вулканизации, мин.		100	100	120
Модуль при 300% удлинения, кгс/см <sup>2</sup>		79	89	70
Сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup>		326	363	288
Относительное удлинение, %		667	652	630
Остаточное удлинение, %		14	14	15
Коэффициент температуростойкости (100°)	по прочности на разрыв	0,64	0,67	0,92
	по относительному удлинению	0,56	0,53	0,73
Коэффициент теплостойкости (100°·72 часа)	прочность на разрыв	0,77	0,64	0,66
	по относит. удлинению	0,52	0,47	0,53
Сопротивление раздиру, кгм/см	при 20°	52	45	54
	при 100°	34	36	40
Твердость по Шору		69	65	68
Эластичность по отскоку, %	при 20°	40	40	37
	при 70°	48	48	46
	при 100°	51	50	48

1	2	3	4	
Сопротивление разрастанию пореза, циклы	до 10 мм	47250	26250	75000
	до полного раз- рушения	150000	86250	213000
Теплообразование по Гудричу	общий % сжатия	33,3	34,9	37,5
	% остаточн. деформации	2,03	1,64	2,66
	температура тор- ца, °С	42	42	42
	емпература внут- ри образца, °С	65	60,5	63,5
Сопротивление знакоперемен- ному изгибу	удлинение, %	14	14	14
	ходимость, мин.	360	350	360
	температура, °С	95	105	99
		0,179	0,205	0,212
Модуль Е	127	122	109	
Механические потери	22,7	25	23,1	
Сопротивление истиранию: Грассели, см³/квч Шоппер, мм³/40 м	200 16	220 16	227 23	

Около 30% стирола образуют с дивинилом молекулы, в которых правильно чередуются оба компонента; 40% стирола последовательно соединены по два звена. Около 75% бутадиена полимеризуются в положении 1,4-, 25% — в положении 1,2-:





Бутадиенстирольные каучуки получают эмульсионной полимеризацией при 50°C и 5°C. Полимеризация дивинила со стиролом при 50°, так называемая „горячая“, приводит к образованию полимеров с низкой прочностью на разрыв и низкой эластичностью по отскоку.

Реджон [89] сообщил о результатах полимеризации дивинила со стиролом в автоклавах при температуре 150°C.

Открытие высокоэффективной окислительно-восстановительной системы позволило резко снизить температуру полимеризации и тем самым улучшить качество каучуков. Имеется много данных, показывающих, что дивинилстирольный каучук, полученный при 5°C, по своим свойствам намного превосходит каучук, полученный при 50°C.

Так, снижение температуры полимеризации с 50 до 5° приводит к определенному улучшению сопротивления износу протектора и образованию трещин; полимеры, полученные при 5°, легко пластифицируются при низких температурах вальцевания.

Ниже приводится стандартный рецепт полимеризации дивинила со стиролом при +5°:

Название составных частей и их назначение	Дозировка в вес. ч.
Дивинил (основной мономер) . . . . .	70
Стирол (сомономер) . . . . .	30
Некаль (эмульгатор) . . . . .	7,2
Стеариновая кислота . . . . .	0,4
Щелочь калиевая . . . . .	экв. +0,05
Лейкапол . . . . .	0,4
Аммиак . . . . .	0,1
Гипериз . . . . .	0,25
Гидрохинон . . . . .	0,025
Сульфит натрия . . . . .	0,2
Вода . . . . .	250

До последнего времени в качестве эмульгатора применяли смесь некаля и небольшого количества жирнокислого мыла.

Требования производства эмульсионной полимеризации удовлетворяет мыло диспропорционированной канифоли. Но, как было показано Радченко и др. [90], рецепт с гиперизом, гидрохиноном и сульфитом натрия является малоэффективным. Вследствие этого были разработаны более эффективные рецепты полимеризации—железопирофосфатный и, как уже упоминалось выше, железо-трилон-ронгалитовый.

Железо-трилон-ронгалитовый рецепт обеспечивает достаточно высокую скорость полимеризации бутадиена со стиролом. Каучук, выделенный из латекса с помощью  $\text{NaCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , обладал лучшими свойствами, чем при коагуляции латекса  $\text{CaCl}_2$ .

Нашей промышленностью было организовано производство маслonaполненного каучука (СКС-30АМ), технологические свойства которого значительно превосходят свойства бутадиен-стирольного каучука, не содержащего масло [91].

Маслonaполненные каучуки легко шприцуются, каландруются и быстрее термопластифицируются.

Существенным преимуществом резиновых смесей из СКС-30АМ, по сравнению с бутадиен-стирольным каучуком, является более низкое теплообразование при многократных деформациях сжатия, что увеличивает срок службы автопокрышек.

Бутадиен-стирольный каучук, содержащий в своем составе около 30% стирола, является каучуком общего назначения, из которого изготовляют автомобильные шины, транспортные ленты, резиновую обувь.

Каучук марки СКС-10 обладает высокой морозостойкостью, приближаясь по этому показателю к натуральному.

## Сополимеры с дихлорстиролом

Полимеры дивинила и дихлорстирола, полученные при таком же примерно отношении мономеров в исходной смеси, как СКС-30 (71:29) и температуре 35—50°, превосходят по прочностным показателям СКС-30 [92].

Эти полимеры легче пластифицируются на вальцах. В процессе полимеризации дихлорстирол соединяется с дивинилом значительно быстрее при том же соотношении мономеров в исходной смеси. По морозостойкости этот продукт ближе к сополимеру, полученному из смеси дивинила со стиролом, взятых в отношении 65:35 [93].

Была проведена сополимеризация дивинил:стирол:дихлорстирол при соотношениях мономеров 70:20:10; 70:16:14; 70:10:20.

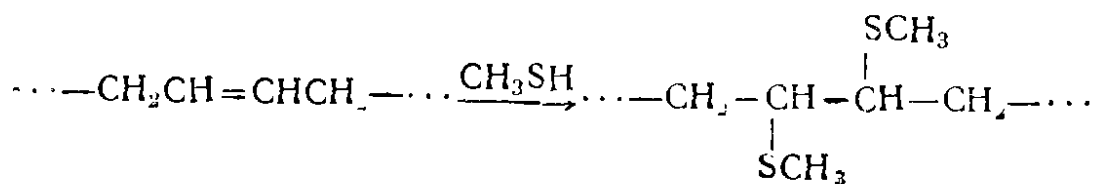
Испытание полученных тройных сополимеров показало, что прочностные показатели несколько улучшаются с увеличением содержания дихлорстирола в исходной смеси [94].

Фирмой „Америкен Синтетик Раббер“ (США) разработана серия образцов жидкого бутадиен-стирольного каучука под названием „Флосбрэн-25“, содержащего 25% связанного стирола [95, 96].

Отмечается, что применение „Флосбрэна-25“ весьма эффективно при отливке и формовании резиновых смесей, для промазки корда на каландре, при изготовлении шин, транспортерных лент и ремней. „Флосбрэн“ может с успехом применяться также как усиливающий агент при приготовлении полистирольных смол высокой ударной вязкости, для приготовления резиновых клеев, клеящих составов, в качестве эффективного пластификатора для твердого бутадиен-стирольного каучука.

Жидкий полимер бутадиена со стиролом, со связью—1,2, предложен в качестве основы, вместо полиэфиров, для получения стеклопластиков, устойчивых к гидролизу [97].

Майер, Джиббс и др. [98] сообщили о новом классе эластомеров с разнообразными свойствами, которые получают путем обработки латексов бутадиенового, бутадиен-стирольного и других каучуков алкилмеркаптанами в присутствии инициатора. При этом молекулы меркаптана присоединяются по двойной связи:



Полученные продукты отличаются незначительной насыщенностью, устойчивы к действию озона, имеют повышенную теплостойкость, морозостойкость, стойкость к растворителям и старению.

## Сополимеры дивинила с другими мономерами

В литературе имеются сведения о сополимеризации дивинила с тетрахлорстиролами, пентахлорстиролами, о-, м-, п-бромстиролами [99], винилиденхлоридом, метилвинилкетонем [100], метилизопренилкетонем [101], 2-винилфураном [100], 2-винилтиофеном [100], 2-винилнафталином [102], о-, м-, п-метоксистиролами [103], п-феноксистиролом [103], о-, м-, и п-фторстиролами [104].

По литературным данным, мономеры, содержащие фенильную, бензильную группы, а также 2-винилнафталин вступают в сополимеризацию с большей скоростью, чем вышеприведенные.

Сополимеризация дивинила с метилвинилкетонем и метилизопренилкетонем при 50° протекает со значительно большей скоростью, чем со стиролом.

Было сообщено о сополимеризации винилиденцианида с галоидсодержащим бутадиеном-1,3 [105].

## Сополимеризация дивинила с диенсвыми углеводородами

Дивинил может сополимеризоваться также с некоторыми диеновыми углеводородами.

Так, отмечается, что дивинил вступает в реакцию сополимеризации с изопреном [106], с изопренилбутадиеном [107], с этилбутадиеном [107], амилбутадиеном [108], с цианбутадиеном [109].

В литературе описаны полимеры 2-фенилбутадиена-1,3 [110]. Отмечается, что по морозостойкости они аналогичны бутадиен-стирольному каучуку, но превосходят хлорпреновый каучук.

Коршак с сотрудниками [111] изучили полимеризацию гексафтор-1,3-бутадиена под влиянием различных перекисных инициаторов, в частности—перекиси третичного бутила, диэтилпероксидикарбоната.

## Бутадиен-нитрильный каучук

В 1931 г. был взят французский патент [112] на получение сополимера диенила с акрилонитрилом.

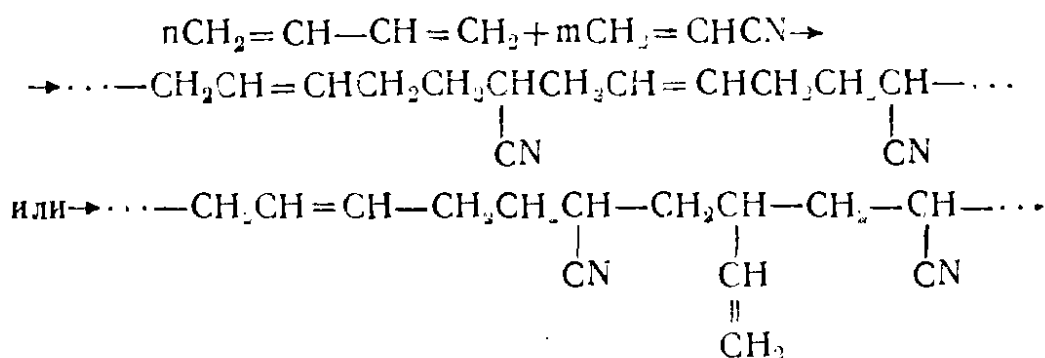
В других работах и патентах указывается, что этот каучукоподобный полимер превосходит натуральный каучук по сопротивлению износу, свету, малой газопроницаемости, стойкости к маслам и органическим растворителям [113—117].

Нагревание смеси дивинила с акрилонитрилом [118] в присутствии перекиси бензоила приводит к образованию значительных количеств циклического содимера.

Однако, сополимеризуя дивинил и акрилонитрил в эмульсии, в присутствии перекиси, можно получить каучукоподобный продукт, обладающий такими ценными свойствами, как маслостойкость, бензостойкость, морозостойкость и др., причем эти свойства зависят от содержания в полимере акрилонитрила. Содержание нитрила акриловой кислоты в полимере колеблется от 17 до 20% в СКН-18 и от 36 до 40% — в СКН-40. С повышением содержания нитрилоакрила повышается масло- и бензостойкость, но снижается морозостойкость.

К двум основным компонентам могут быть добавлены и другие мономеры. Введение небольших количеств стирола [119], метилметакрилата [120], винилхлорида может сообщить полимеру желаемые свойства.

Полимеризация может быть представлена следующей схемой:



По мере увеличения содержания нитрила заметно существенное увеличение прочности каучука на разрыв.

Некоторые авторы [121, 122] приписывают это преимущественному присоединению дивинила в положении 1,4-под влиянием акрилонитрила.

Инфракрасный спектр [123] показывает, что молекулы нитрильного каучука имеют в основном транс-конфигурацию. Было найдено, что полоса поглощения в области частоты  $970\text{ см}^{-1}$  соответствует молекулярной структуре 1,4-, а полоса в области  $915\text{ см}^{-1}$  указывает на некоторое содержание звеньев дивинила, присоединенных в положении 1,2.

Цветков и Петрова [124] при измерении анизотропии в потоке раствора нитрильного каучука в бензоле пришли к выводу, что из числа исследованных синтетических каучуков только нитрильный каучук имеет линейную структуру.

Ниже приводится состав полимеризационной шихты (в вес. ч.) при получении различных типов дивинил-нитрильных каучуков:

Компоненты исходной полимеризационной шихты	СКН-18	СКН-26	СКН-40
Дивинил (абс.) . . . . .	84	73,5	58
Акрилонитрил (абс.) . . .	16	26,5	42
Вода . . . . .	200	200	250
Некаль . . . . .	4	4	4
Пирофосфат натрия . . . .	0,3	0,3	0,3
Едкий натр . . . . .	0,05	0,05	0,05
Диэтиламин . . . . .	до 0,3	до 0,3	до 0,3
Персульфат калия . . . . .	0,3	0,3	0,3
Дипроксид . . . . .	9,3—0,5	0,3—0,5	0,3—0,5

Бутадиен-нитрильные каучуки в настоящее время выпускаются в СССР, США, Канаде, ФРГ и Англии [124].

Благодаря высокому межмолекулярному взаимодействию, а от этого пониженной гибкости цепей, каучуки СКН с большим трудом поддаются механической обработке.

При использовании повышенного количества регулятора можно получать мягкие СКН, не требующие, в отличие от жестких, предварительной пластикация.

Улучшение качеств СКН может быть достигнуто низкотемпературной полимеризацией. СКН, полученные низкотемпературной полимеризацией, растворяются в метилэтилкетоне, что указывает на регулярность строения.

В США и Англии [125—130] выпускают специальные типы бутадиен-нитрильного каучука в виде порошка в комбинации с поливинилхлоридом для изготовления клеев и др.

### Бутадиен-винилпиридиновые каучуки и метилвинилпиридиновые каучуки

Бутадиен-винилпиридиновый и метил-винилпиридиновый каучуки—продукты совместной полимеризации дивинила с винилпиридином или 2-метил-5-винилпиридином (в соотношении 75:25 или 85:15).

Бутадиен-винил- и метил-пиридиновые каучуки сочетают в себе удовлетворительную морозостойкость с хорошей масло- и бензостойкостью. Этими свойствами они превосходят бутадиен-нитрильный каучук.

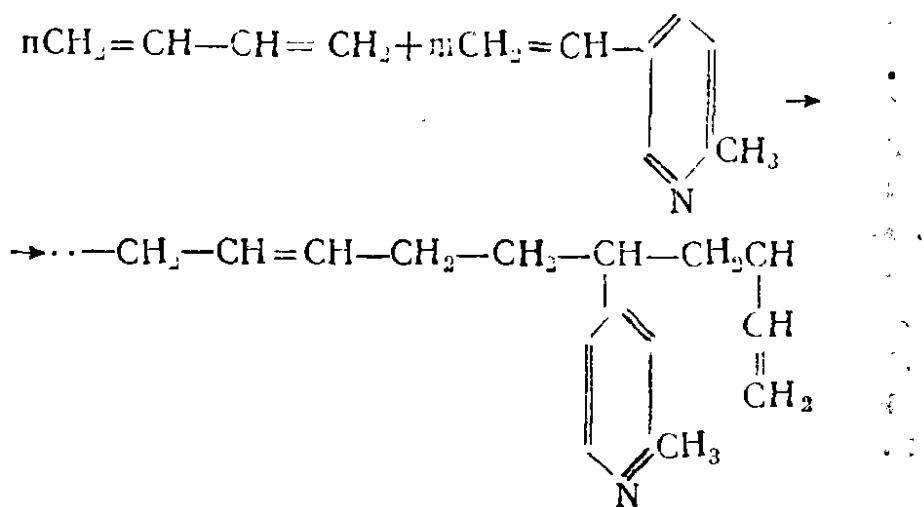
Судя по литературным данным [131—136], замещенные винил-пиридины—2-метил-5-винил-пиридин, 2-, 3- или 4-винил-пиридин, а также этилзамещенные—не имеют заметных преимуществ перед винилпиридином.

Винилпиридиновые сополимеры превосходят бутадиенстирольный каучук по прочности на разрыв, сопротивлению разрастания пореза.

По износостойкости вулканизаты метилвинилпиридинового каучука почти в 2 раза превосходят резины из дивинилстирольного каучука, т. е. приближаются к полиуретановому [136].

Получаются бутадиен-винил- и метилвинилпиридиновые каучуки полимеризацией в эмульсии при температуре 40—50° и продолжительности 10—20 часов. Технологическая схема получения этих каучуков аналогична схеме получения бутадиен-стирольного.

Полимеризация может быть представлена схемой:



Характерной особенностью этих каучуков является их большая маслостойкость [137].

Бутадиен-2-метил-5-винилпиридиновые каучуки могут использоваться и как сополимеры общего назначения [138], которые могут наполняться нефтяными маслами.

### **Тройные сополимеры дивинила, стирола и 2-метил-5-винилпиридина**

В литературе имеются сведения [139—143], что сополимеры бутадиена, стирола и 2-метил-5-винилпиридина имеют хорошие физико-механические показатели и отличаются от бутадиенстирольных лучшими эластическими свойствами, меньшим теплообразованием и значительно более высокой износостойкостью.

Тройные сополимеры бутадиена, стирола и 2-метил-5-винилпиридина также получают эмульсионной полимеризацией по рецепту СКС-30А или СКМС-30А с частичной заменой стирола.

Существенное преимущество сополимеров бутадиена, стирола и 2-метил-5-винилпиридина — высокая стойкость к подвулканизации при повышенных температурах.

Сополимеры с производными винилпиридина могут применяться как каучуки специального назначения в производстве маслостойких и морозостойких резин [144].

Основной недостаток сополимеров с винилпиридином — плохая совместимость их с другими полимерами, а также высокая склонность смесей на основе двойных сополимеров к преждевременной вулканизации [145].

Было найдено, что каучук из СКС-25 и МВП-5 по сопротивлению разрыву, относительному удлинению при нормальной и повышенной температурах, эластическим свойствам, теплообразованию и сопротивлению тепловому старению равноценны бутадиен-стирольному каучуку СКС-30А, но превосходят его по сопротивлению разрастанию пореза при многократном изгибе.

Существенное преимущество сополимеров бутадиена, стирола и 2-метил-5-винилпиридина — высокая стойкость к подвулканизации при повышенных температурах. Это очень важно для применения их в качестве каучуков общего назначения.

Имеются данные о сополимеризации 2-винилпиридина с дихлорстиролом в соотношении мономеров дивинил: 2-винилпиридин: дихлорстирол-66:14:20 [146].

## Новые виды дивиниловых каучуков

Интересным видом каучуков являются карбоксилатные, получаемые сополимеризацией в эмульсии с акриловой или метакриловой кислотами [147, 148].

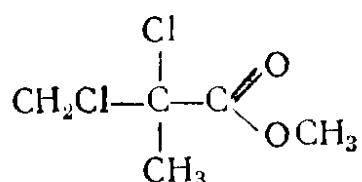
Долгэплог и Тинякова [149] получили карбоксилатный каучук при сополимеризации дивинила с метакриловой кислотой. Благодаря наличию свободных карбоксильных групп, карбоксилатные каучуки могут вулканизоваться не только серой, но и окислами металлов, а также диаминами.

Марвелом [150] была проведена сополимеризация дивинила с 2-этоксипропилакрилатом, тетрагидрофурилакрилатом. Полученные сополимеры имели хорошие показатели на разрыв при низких температурах.

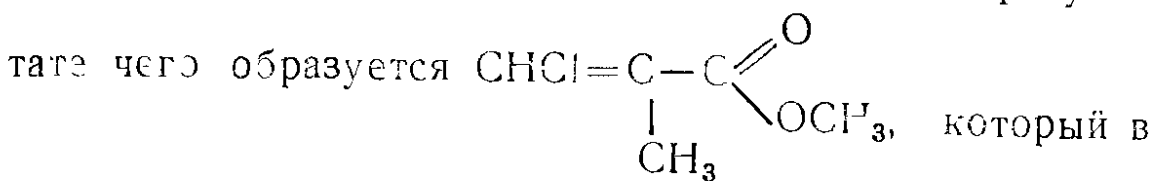
По механическим свойствам карбоксилатные каучуки превосходят обычные: они имеют более высокий модуль упругости и прочность на разрыв и более стойки к озону. Они могут применяться для изготовления клеев, а также для пропитки корда, тканей, бумаги.

Синтетические каучуки, полученные путем водно-эмульсионной сополимеризации дивинила со стиролом в щелочной среде в присутствии известных инициаторов, буферов, эмульгаторов и регуляторов, характеризуется низкими физико-механическими показателями.

Недавно Садых-заде, Султановым, Алиевой, Ахмедовым, Радченко и Корчмарек [151] был предложен способ получения нового синтетического каучука путем водно-эмульсионной сополимеризации дивинила со стиролом в щелочной среде в присутствии третьего сомомера — метилового эфира  $\alpha$ -,  $\beta$ -дихлоризомасляной кислоты



Реакционноспособность метилового эфира  $\alpha$ ,  $\beta$ -дихлоризомасляной кислоты в реакциях сополимеризации объясняется тем, что указанный мономер в условиях эмульсионной полимеризации, где pH среды 10—11, легко подвергается дегидрохлорированию, в результате чего образуется



момент образования более реакционноспособен и вступает в реакцию сополимеризации с вышеуказанным сомономером.

Сополимеризация указанных мономеров проводилась по окислительно-восстановительной системе с применением гидроперекиси диизопропилбензола, железотрилонового комплекса, гидрохинона и сульфита натрия по следующему рецепту (в вес. ч).

Дивинил . . . . .	70
Стирол . . . . .	15
Метилевый эфир дихлоризомасляной к-ты . .	15
Калиевое мыло диспропорционированной канифоли . . . . .	5,8
Трилон „Б“ . . . . .	0,06
Сернокислородное железо . . . . .	0,03
Гидрохинон . . . . .	0,2
Сульфит натрия . . . . .	0,3
Лейканол . . . . .	1,3
Хлористый калий . . . . .	200
Многидроперекись диизопропилбензола . .	0,15
Третичный меркаптан . . . . .	0,15
Фосфорнокислый натрий . . . . .	0,1

Обрыв полимеризации проводился с помощью диметилдитаокарбамата натрия из расчета 0,31 к весу каучука. Сухой остаток латекса определялся весовым путем. Коагуляция полученных латексов проводилась в присутствии этилового спирта. Полученные полимеры сушились, затем растворялись в бензоле и переосаждались этиловым спиртом (3 раза). Далее полученные полимеры сушились и определялось содержание хлора в них. Содержание хлора, а также условия сополимеризации приведены в таблице 4.

На основе полученных каучуков были приготовлены резиновые смеси. Условия вулканизации, а также

Условия сополимеризации дивинила, стирола и метилового эфира  $\alpha$ ,  $\beta$ -дихлоризомаасляной кислоты в эмульсии

Дивинил, в. ч.	Стирол, в. ч.	Метилловый эфир $\alpha$ -, $\beta$ -дихлоризо- маасляной к-ты, в. ч.	Третичный мер- капан, в. ч. (регулятор)	Продолжитель- ность полимере- зации, часы	Конверсия, %	Содержание хло- ра в полимере, %	Молекулярный вес
70	15	15	0,15	42	60	4,03	Не определяли
"	"	"	"	24	40	2,79	320000
"	"	"	"	18	41	3,4	Не определяли
"	"	"	"	21	46	37,3	"
"	"	"	"	24	53	3,5	"
"	"	"	"	27	55	3,76	"
"	"	"	"	42	47,5	Не опре- деляли	"
"	"	"	"	42	61,5	3,63	452000

Таблица 5

№№ смесей	I	II	III
Рецепт вулканизации (вес. части)			
Стеариновая кислота . . . . .	2	2	2
Альтакс . . . . .	—	3	3
Окись цинка . . . . .	—	2	2
Сажа-газовая канальная . . . . .	—	40	40
Сера . . . . .	—	2	2
Галинст . . . . .	5	—	—
$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ . . . . .	40	—	—

## Физикс-механические показатели

Температура смешения каучука с ингредиентом . . . . .	80—85	30—40	30—40
Время (мин.) и температура вулка- низации . . . . .	$120 \times 150^\circ$	$20 \times 150^\circ$	$20 \times 150^\circ$
Модуль при 300 % удл, $кг/см^2$ . . . .	132	128	126
Прочность на разрыв, $кг/см^2$ . . . .	245	345	320
Относительное удлинение, % . . . .	500	470	630
Остаточное удлинение, % . . . . .	44	7	16
Набухание в смеси бензин-бензол 3:1 (двое суток при t-ре $18^\circ C$ ), %	131,5	77,4	108,3

физико-механические свойства этих вулканизатов приведены в табл 5.

Предложенный способ [151] позволяет получить синтетический каучук с улучшенными физико-механическими свойствами.

### Новые катализаторные системы полимеризации дивинила

В последние годы появились сообщения о новых катализаторных системах для полимеризации дивинила. Так, рассматривается [152] возможность полимеризации бутадиена системой диэтилалюминий — комплекс хлористого кобальта с пиридином.

Полимеризация проводилась в отсутствии кислорода и воды, в атмосфере азота. Получались полимеры с числом звеньев цис-1,4~95% и транс-1,4~2%.

В некоторых патентах [153] указывается, что сополимеризация дивинила в водной эмульсии проводится в присутствии перекисного активатора и водорастворимого циклического комплексного соединения, содержащего этилендинитрилтетрауксусную кислоту, железо и щелочной металл.

В качестве катализатора применялась также смесь моногидроперекиси-трет.-бутилизопропилбензола, диэтилентриаминокарбамата и гидразина [154].

### ЛИТЕРАТУРА

1. Лебедев С. В., ЖРФХО, 42, 726, (1910); 43, 1124 (1911)
2. Лебедев С. В., Жизнь и труды, под редакцией акад. А. Е. Фаворского, ОНТИ, Химтеорет. 254 (1938)
3. Haggies C. D. Амер. пат. 1058056 (1913)
4. Кракау А., ЖРФХО, 10, 238 (1878)
5. Ziegler K., Bähr K., Ber., 61, 253 (1928)
6. Остромысленский И. И., ЖРФХО, 47, 1453, 1472 (1925)
7. Бызов Б., ЖРФХО, 53, 166 (1922)
8. Лебедев С. В., ЖРФХО, 41, 1818 (1909); 42, 726 (1910); 43 1124 (1911)
9. Якубчик А. И., Васильева А. А., Жабина В. М., ЖПХ, 17, 107 (1944)
10. Hill R., Lewis J., Simonsen I. L., Trans. Far. Soc., 35 1967 (1939)
11. Завалков В. М., Синтетический каучук, 2,15—29 (1934)

12. Герм. пат. 287787 (1912)
13. Авторское свидетельство СССР, 36007 (1934)
14. Франц. пат. 687773 (1930); С. А. I, 1373 (1931)
15. Англ. пат. 334184 (1929); С. А. I, 1373 (1931)
16. Франц. пат. 668790 (1930); С. А., I, 1373 (1931)
17. Смирнов Н. И., „Производство синтетического каучука из этилового спирта“, ОНТИ, Химтеорет (1935)
18. Marvel C. B., Bailly W. I., J. Polym. Sci, I, 175 (1946)
19. Talalay A., Magat M., Synthetic Rubber from alcohol, 4 (1945)
20. Рокитянский И. В., ЖПХ, 21, 139 (1948)
21. Talalay A., Magat M., Synthetic Rubber from alcohol, (1945)
22. Поддубный И. Я., Нельсон К. В., и др. Каучук и резина, II (1958)
23. Hart E. I., Meyer A. W., J. Am. Chem. Soc., 71, 1930 (1949)
24. Ianni I. D., Ind. Eng. Chem., 40, 253 (1948)
25. Meyer A. W., Hampton R. R. a. o. J. Am. Chem. Soc. 2295, (1952)
26. Binder I. L., Anal. Chem., 26, 1877 (1954)
27. Колесников Г. С., Вестник АН СССР, 8, 70 (1963)
28. Natta G., Crespi G., Rubber Plast. Age, 42, 4, (1961)
29. Crouch W. W., Rubber Plast. Age, 42, 3, 276 (1961)
30. Chem. Eng. News, 63, 18, 60 (1961)
31. Natta G., J. Polym. Sci., 34, 21 (1959)
32. Natta G., Rubber World, 139. I, 86 (1958)
33. Амер. пат. 2749325 (1958)
34. Богданов М. И., Петухов Б. В., и др. Химические волокна 6,21 (1959)
35. Долгоплоск Б. А., Каучук и резина, 8\* (1958)
36. Railsback H., Morris Q., Rub. World, 136, 706 (1957)
37. Рейх В. Н., Самолетова В. В. и др. Каучук и резина, 106 (1960)
38. Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А., ДАН СССР. 124,3 (1959)
39. Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А., ДАН СССР, 129,5 (1959)
40. Ziegler K., Lieb. Ann, 542, 90 (1939)
41. Ziegler K., Lieb. Ann. 563, 43 (1958)
42. Якубчик А. И., Васильев А. А., ЖПХ, 17, 167 (1944)
43. Якубчик А. И., Касаткина Н. Т. и др., ЖОХ, 27, 1195 (1957)
44. Долгоплоск Б. А., Каучук и резина, 8 (1958)
45. Morton A. A., Ind. Eng. Chem., 42, 1488 (1950)
46. Morton A. A., a. o. J. Am. Chem. Soc., 69, 172 (1947)
47. Morton A. A., a. o. J. Am. Chem. Soc., 69, 950, (1947)
48. Morton A. A., a. o. J. Am. Chem. Soc., 74, 5434, (1952)
49. Касаткина Н. Т., Долгоплоск С. Б., ЖОХ, 29, 2 (1959)
50. Николаев Н. И., Геллер Н. М. и др., Высокомолекулярные соединения, т. 4, 5,6 (1963)
51. Догадкин А. Б. и др., Изв. АН СССР, сер. хим. 397, 707 (1936); 409—22 (1936)
52. Медведев С. С., НТЛ XII, 8—9, 130 (1930)

53. Медведев С. С., Гиндина Л. и др., ЖФХ, 13, 1389 (1939)
54. Медведев С. С. и др., ЖФХ, 13, 1191 (1939); 13, 1201 (1939)
55. Медведев С. С. и др., ЖФХ, 17, 391 (1943)
56. Долгоплоск Б. А., Виноградов П. А., и др., Отчет ВНИИСК, сообщ. 1,7 V—1940; Долгоплоск Б. А. Исследования в области полимеризации. Труды ВНИИСК (1948)
57. Nudenberg W., Khatasch M. S. Частное сообщение (1947). (Уйби Т. С., Синтетический каучук, Госхимиздат, Л. (1957).)
58. Долгоплоск Б. А., Радченко И. В., Отчеты ВНИИСК, 1948—1952. Труды ВНИИСК за 1947—1950 гг.
59. Breitenbach I. W., Ber., 71, 1438 (1938); 74, 1386 (1941)
60. Wailling C. H., J. Am. Chem. Soc., 68, 1141 (1946)
61. Долгоплоск Б. А., Короткина Л. Ш. и др., Отчеты ВНИИСК 1948—1950 гг. Сборник химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955
62. Overberger C. G., et al. J. Am. Chem. Soc., 75, 883 (1951)
63. Bickel A. F., Waters W. A., J. Am. Chem. Soc., 1764 (1950)
64. Долгоплоск Б. А., Парфенова Г. А., Отчет ВНИИСК, 1950
65. Радченко И. И. и др., Каучук и резина, 3 (1963)
66. Kolthoff I. M., Mechan E., J. of Applied Polym. Sci, 1, 2, 209, (1959).
67. Kolthoff I. M., et al., J. Polym. Sci., 9, 10, 3, 433 (1952)
68. Reynolds W., Wislitz I., Kennedy T., Амер. пат. 263846, 12. 05. 53.
69. Barron H., Modern Synthetic Rubber, 2 издание, № 4 (1943)
70. Юрженко А. И., ДАН СССР, 47, 354 (1949)
71. Юрженко А. И., ЖОХ, 16, 1171 (1946)
72. Юрженко А. И., ДАН СССР, 55, 339 (1947)
73. Юрженко А. И., Труды III конфер. по высокомолекулярным соединениям, стр. 54, изд. АН СССР, 1945
74. Коблянский Б., Труды ВНИИСК II, 6 (1948)
75. Башкатов Т. В. и др. Каучук и резина, I (1963)
76. Гордин М. Ф., Борисович Т. Ф., Химическая промышленность, 8 (1957)
77. Schunk E., Bock W., Герм. пат. 70930 (1933)
78. Догадкин Б. А., Баландин Б. А., Березан К. и др., Изв. АН СССР, серхим. 423 (1936)
79. Hofmann, Англ. пат. 283840 (1929)
80. Wood L. A., Synthetic Rubbers, Wate. Bur. Standards Circ. c. 427, US Dept. commerce (1940)
81. Фишер Г. Я., Происхождение и усовершенствование синтетических каучуков, сб. статей (1944)
82. Brenner E. W., India Rubber World, 109, 585 (1941); 110, 55, 63; 172, 301 (1944)
83. Hauser E. A., Beau D. S., Colloid Chemistry, 6, 355 (1949)
84. Медведев С. С., Труды I и II конференции по высокомолекулярным соединениям, изд. АН СССР (1945)

85. Долгоплоск Б. А., Исследования в области полимеризации в СССР. Труды ВНИИСК (1948)
86. Юрженко А. И., ЖОХ, 16, 1171 (1946)
87. Marvel C. S., Inskeer G. E., а. о., Ind. Eng. Chem., 40, 12, 2371 (1948)
88. Садых-заде С. И., Аскеров А. К., Мустафаева П., Радченко И. И. и др., Азерб. хим. журнал, 3 (1963); 6 (1961); 1 (1962); Производство бензола, Госхимиздат, 1962, стр. 239
89. Rabjohn N., а. о., J. Polym. Sci., 2, 488 (1947)
90. Радченко И. И., Фишер С. Л. и др., Каучук и резина, 1 (1963)
91. Гордин М. Ф., Борисович Г. Ф., Химическая промышленность 8, (1957)
92. Laundrie R. W., Частное сообщение Гос. лаб. О. О. Р. (Уитби Г. С., Синтетический каучук, Госхимиздат, Л. (1957)
93. Уитби Г. С., Синтетический каучук, Госхимиздат, Л. (1957)
94. Frank R. L., а. о., Ind. Eng. Chem., 40, 420 (1948)
95. Rubber World, 144, N 2, 82 (1961)
96. Rubber Age, 89, N 2, 303, 310 (1961)
97. Brit. Plast., 32, 69 (1959)
98. Meyer G. E., Gibbs W. E., а. о., Rubber World, 136, 529 (1957)
99. Marvel C. S., Inskeer G. E., а. о., Ind. Eng. Chem., 39, 1486, (1947)
100. Frank R. L., а. о., Ind. Eng. Chem., 40, 420 (1948)
101. Gyenge I. M., Частное сообщение Госуд. лаб. О. О. Р. (Уитби Г. С., Синтетический каучук, Госхимиздат, Л. (1957)
102. Marvel C. S., Deanin R., а. о., Частное сообщение Гос. лаб. О. О. Р. (1945). (Уитби Г. С., Синтетический каучук, Госхимиздат Л. (1957)
103. Marvel C. S., а. о., Ind. Eng. Chem., 40, 2371 (1948)
104. Marvel C. S., а. о., Ind. Eng. Chem., 39, 1486 (1947)
105. Averil S. I., Шведск. пат. 139395, 240353; РЖХ II, 29840 (1954)
106. Catanza A. I., Частное сообщение Гос. лаб. О. О. Р. (1947) (Уитби Г. С., Синтетический каучук, Госхимиздат, Л. (1957)
107. Marvel C. S., J. Polym. Sci., 4, 583 (1949)
108. Taft W. K., Частное сообщение Гос. лаб. (1915) (Уитби Г. С., Синтетический каучук, Госхимиздат, Л., 1957)
109. Marvel C. S., Частное сообщение Гос. лаб. О. О. Р. (1945).
110. Moschel W. E., а. о., Ind. Eng. Chem., 40, 2285 (1948).
111. Коршак В. В., Поляков А. М., и др., Изв. АН СССР. ОХН, 6, 1111 (1959)
112. Франц. пат. 710901 (1931)
113. Huth F., Kunststoff, 26, 166 (1936)
114. Koch A., Gummi—Ztg, 5), 573 (1936)
115. Anon, Rubber Age, London, 18, 206 (1937)
116. Roelig H., Kautshuk, 13, 154 (1937)
117. Roelig H., Kautshuk, 13, 179 (1937)
118. Salomon G. I., J. Polym. Sci., 1, 353 (1946)
119. Frayling C. F., Амер. пат. 2384543 (1945)
120. Glifford A. M., а. о., Амер. пат. 2386661 (1945)
121. Salomon G. I., а. о., J. Polym. Sci., 2, 522 (1947)

122. Salomon G. I., Rubber Chem. and Technol., 21, 377 (1948)
123. Thompson H. W. a. o., J; Ghem. Soc., 597 (1944)
124. Цветков В. Н., Петрова А., Ж. техн. физики, 12, 423 (1942)
125. Rubber Statist Bull., 14, N 12 (1959)
126. Pract. Plast., 8, N 3, 19, N 4, (1957)
127. Drogin I., Ind. Rubber World, 127, № 6, 797 (1953)
128. Lutropp H., Plaste and Kaut., № 4, (1959)
129. Tomandi, Kautschuk und Gummi, 7, № 6, 127 (1954)
130. Buckler E. I., Trans. and Proc., 31, № 1, (1955)
131. Teldon M., a. o., Частное сообщение Гос. лаб. OOR (1948), (Уитби Г. С., Синтетический каучук, Госхимиздат, Л., 1957, стр. 245)
132. Frank R. L., Частное сообщение Гос. лаб. OOR (1945) (Уитби Г. С., Синтетический каучук, Госхимиздат Л., 1957)
133. Hale N. H., Частное сообщение Гос. лаб. O. O. R (1947)
134. Brit. Plast., 32, 69 (1959)
135. Meyer G. E., Gibbs W. E., a. o., Rubber World, 136, 529 (1957)
136. Railsback H. E., a. o., Ind. Eng. Chem., 49, 1043 (1957)
137. Svetlik I. F., Railsback H. E., Ind. Eng. Chem., 48, № 6 (1956),
138. Railsback J. E., Rubber World, 134, 1, 74 (1956)
139. Gumlich M. Rubber Plast. Age, 38, 4, 319 (1957)
140. Gumlich M., Kautschuk and Gummi, 9, 8, 205 (1958)
141. Rine W. W., Rose I. E., Ind. Eng. Chem., 40, 8 (1948)
142. Фарберов М. И. и др., Каучук и резина, 9, 1 (1958)
143. Эпштейн В. Г. и др., Каучук и резина, 9, 23 (1959)
144. Апухтина Н. П., и др., Бюл. техн.-эконом.-информ. 2, 11 (1959), 3, 15 (1959)
145. Рейх В. Н. и др., Каучук и резина, 3 (1961)
146. Geldon M., Частное сообщение Гос. лаб. OOR. (1943) (Уитби Г. С., Синтетический каучук, Госхимиздат, Л. (1957)
147. Марголина Ю. М., Сб. VIII Менделеевский съезд, секция химии и технологии полимеров, Изд. АН СССР, стр. 35, М., 1959
148. Brown H. P., Rubber News, 1347 (1957)
149. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И. и др., Каучук и резина, 3, 11 (1957)
150. Marvel C. S., J. Polym. Sci., 8, 599, (1959); CA, 16, 7814e (1952)
151. Садых-заде С. И., Султанов Н. Т., Алиева М. А., Ахмедов Г. Г., Радченко И. И., Корчмарск В. В., Автор. свид. УДК 678, 762, 2—139 (1965)
152. Ван-фо-сун „Кэсюэ Тунбао“, 9, 50 (1962)
153. Williams H. L., Mitchell I. M., Амер. пат. 2629708, 240253; РЖХ, 2 13781 (1954)
154. Uraneck K., Goertz R., Амер. пат. 2629708, 240253; РЖХ 2, 13781 (1954); Uraneck K., Alvine, Амер. пат. 2629709 240253; РЖХ 2, 13782 (1954)

## Г Л А В А IV

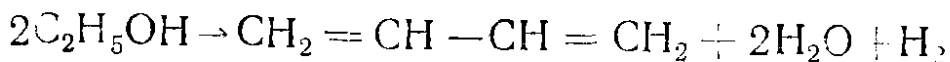
### ПРОМЫШЛЕННЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДИВИНИЛА

Из всех предложенных реакций получения дивинила (а их более ста) промышленное применение нашли только три способа:

- 1) получение дивинила из этилового спирта;
- 2) дегидрирование бутана и бутиленов;
- 3) синтез дивинила из ацетилена.

#### Получение дивинила из этилового спирта

В 1928 г. Лебедевым был предложен промышленный способ получения дивинила из спирта, нашедший широкое применение в Советском Союзе, что позволило создать мощное производство синтетического каучука. В основу реакции положена одновременная дегидратация и дегидрирование этилового спирта по общему уравнению:



Подробный механизм образования дивинила и побочных продуктов спирта был приведен в главе I.

Необходимыми условиями превращения спирта в дивинил являются: 1) активность катализатора; 2) температура проведения реакции; 3) давление в ретортах; 4) состав шихты и скорость ее подачи.

В качестве основных компонентов катализатора используются окись алюминия (дегидратирующий агент) и окись цинка (дегидрирующий). Перед загрузкой катализатор подвергается активации для удаления связанной воды и превращения гидратов в окислы металлов.

Было разработано большое число катализаторов. Некоторые катализаторы включают в состав окись магния и двуокись кремния с добавкой окиси хрома [1, 2]. Очень хорошим катализатором может служить окись тантала на силикагеле [7—10]. Применяются катализаторы, содержащие 25%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 75%  $\text{ZnO}$ ; 59%  $\text{MgO}$  + 39%  $\text{SiO}_2$  + 2%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; 69%  $\text{MgO}$  + 29%  $\text{SiO}_2$  + 2%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; 76%  $\text{MgO}$  + 11%  $\text{SiO}_2$  + 11% гидросиликата алюминия + 2%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [11].

Недавно было сообщено [12] о получении дивинила из этилового спирта одноступенчатым методом в псевдооможиженном слое. Изучалось влияние состава  $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{ZnO}$ , скорости подачи сырья и высоты слоя катализатора на выход дивинила. В исследованных условиях (400—450°C) константа равновесия имеет порядок  $10^{-4}$  и выходы дивинила значительно выше, чем в неподвижном слое катализатора. Это объясняется авторами изотермичностью процесса.

Для получения активного катализатора необходимы два условия: правильный состав и изготовление его.

Катализатор предварительно в течение 10 часов подвергается активации при температуре 500—550°.

Было найдено [3], что активность катализатора зависит от времени и температуры активации, а также от размеров и плотности частиц катализатора. По мере контактирования на катализаторе откладывается кокс, закрывающий главным образом дегидратирующие центры, что снижает выход дивинила. Для удаления кокса Лебедев [4] предложил продувать катализатор сначала паром, а затем при температуре 450° — воздухом. По мере роста числа регенераций активность катализатора сильно снижается. В связи с этим большое значение приобретает вопрос о числе возможных регенераций.

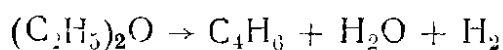
На характер разложения этилового спирта и выход дивинила большое влияние оказывает также температура. Лебедевым с сотрудниками [4] было изучено влияние температуры в интервале 360—475° С и найдено, что с повышением температуры увеличивается выход непредельных и карбонильных соединений. Оптимальной температурой разложения этилового спирта считается 350°.

Лебедевым [4] исследовалось и влияние времени контакта, которое по мере снижения увеличивает выход

нежелательных продуктов (карбонильные соединения и др.).

Изучалось также влияние чистоты спирта на выход дивинила [5]. Было найдено, что даже такие примеси, как вода, сильно уменьшают выход дивинила, снижают производительность контактного аппарата, увеличивают выход побочных продуктов. А такие примеси, как уксусный альдегид, наоборот, повышают выход дивинила.

Так, Лебедевым с сотрудниками [5] было найдено, что прибавление к спирту 5% фракции, содержащей альдегид, повышает выход дивинила. На основании полученных данных, Лебедев сделал вывод, что уксусный альдегид, введенный со спиртом, участвует в образовании дивинила (подробно см. главу II). Кроме того, введение уксусного альдегида в спирт удешевляет процесс и увеличивает полноту извлечения дивинила из газа [6—13]. Примесь эфира к спирту также оказывает положительное влияние, ибо эфир в определенных условиях превращается в дивинил по предлагаемой авторами схеме:



Промышленное получение дивинила из этилового спирта по способу Лебедева состоит из следующих стадий: 1) составление шихты; 2) контактное разложение спирта; 3) конденсация отходящих газов; 4) выделение дивинила и его очистка; 5) переработка побочных продуктов.

Для превращения спирта в дивинил берется не чистый спирт, а смесь его со спиртом-регенератом и уксусным альдегидом. Спиртовая шихта поступает в контактный цех, где происходит подогрев конденсатом водяного пара, а затем испарение в вертикальных трубчатых испарителях. После испарителей шихта перегревается дополнительно в вертикальных трубчатых аппаратах сначала до 125—130°, а потом до 180—200° в центральных перегревателях, представляющих собой стальные змеевики.

После такого предварительного перегрева шихта поступает на контактирование, протекающее при температуре 360—370°. Контактирование осуществляется

в ретортных печах, представляющих собой камеру прямоугольного сечения ( $1000 \times 100$  мм) высотой 5 м.

На рис. 1 схематически представлена реторта контактной печи.

В верхней части реторты находятся три штуцера (для загрузки катализатора, для выхода контактных газов и термопары). Реторта заполнена фарфоровыми кольцами.

Контактирование осуществляется следующим образом. Пары шихты из перегревателя (температура паров  $\sim 380^\circ$ ) поступают во все реторты, заполненные катализатором. Входящие пары имеют температуру  $360^\circ$ ; по пути в цех конденсации они охлаждаются до  $180^\circ$ .

В цехе конденсации путем охлаждения контактного газа происходит выделение из последнего высококипящих продуктов (спиртов). Конденсация происходит в конденсаторах, соединенных в группы по 4 в каждой.

Первые три конденсатора охлаждаются водой, а четвертый — рассолом. При этом температура контактных газов снижается от  $32$  до  $5^\circ\text{C}$ .

В конденсаторах, охлаждаемых водой, конденсируются вода, этиловый спирт, высшие спирты, эфир, уксусный альдегид. В конденсаторе, охлаждаемом рассолом, конденсируются остатки этилового спирта, эфира, уксусного альдегида и небольшое количество дивинила.

Конденсат из первых трех конденсаторов поступает в элюционную колонну, где происходит отгон альдегида, эфира и углеводородов, а кубовый остаток — само-теком — на ректификационную колонну с 55—65 тарелками. Из верхней части колонны отбирается этиловый

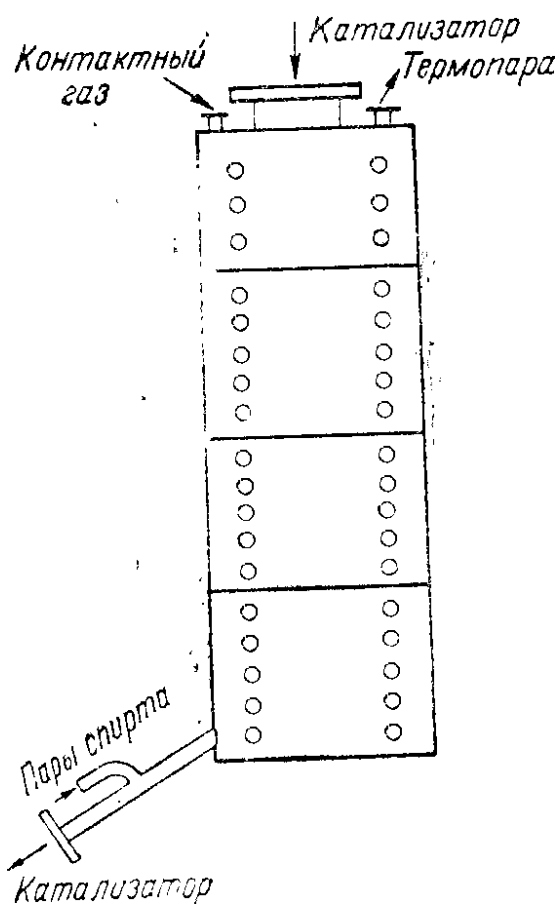


Рис. 1

спирт, а с 5, 7 и 9 - й тарелок — пары высших спиртов конденсируемых в конденсаторе.

После конденсации высшие спирты передаются на колонну для выделения из них бутилового спирта.

### *Выделение дивинила из контактного газа*

Контактный газ из цеха конденсации—ректификации при температуре 85—100° подается в цех выделения дивинила, где проводится абсорбция и десорбция дивинила, отгонка от последнего легколетучих продуктов, отмывка дивинила, ректификация.

В трубчатых конденсаторах газ подвергается охлаждению водой и рассолом (конденсируется небольшая часть дивинила, эфир, альдегид и другие углеводороды). Несконденсированный газ поступает на абсорбцию в три последовательно работающих скруббера, наполненных кольцами Рашига. Абсорбция происходит при температуре 15—17° и давлении 5—6 атм. Абсорбентом служит этиловый спирт, обладающий рядом преимуществ перед другими абсорбентами — скипидаром, тетралином и др.

Так, этиловый спирт, растворяя воду, содержащуюся в контактном газе, предохраняет трубопроводы от замерзания воды. Ненасыщенный абсорбент через теплообменник поступает в десорбер, где от абсорбента отходят дивинил-сырец, этиловый спирт, эфир, ацетальдегид, бутилены, амилены, этилен, пропилен, CO<sub>2</sub> и др.

Очистка дивинила-сырца от этилового спирта и уксусного альдегида основана на различной растворимости их в воде. Дивинил для отделения от него этилового спирта и уксусного альдегида подается в нижнюю часть колонны, куда сверху поступает охлажденная до 20° вода. Растворимые в воде примеси переходят вниз, а затем вода направляется через теплообменник в колонну для отгонки растворимых веществ. Из верхней части колонны отбирается дивинил и направляется на ректификацию, где происходит отделение от дивинила высококипящих углеводородов. Дивинил, отбираемый из дефлегматоров первых колонн, проходит осушители и направляется в емкости для хранения.

## 2. Получение дивинила дегидрированием бутана и бутиленов

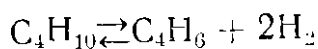
Начало использованию бутана и бутиленов в качестве сырья для производства дивинила в промышленном масштабе положили советские химики — Лебедев, Якубчик, Зелинский, Баландин и др.

Это позволило использовать продукты переработки нефти и газа, тем более, что производство дивинила из этилового спирта должно резко сократиться, как более дорогостоящее. Бутилен может быть выделен непосредственно из газов крекинга и пиролиза нефти.

Вслед за исследовательскими работами советских химиков [14—19] появился ряд работ и патентов в США [20, 21].

Некоторую работу в этом направлении проводили и немецкие исследователи. Так, в ряде немецких патентов [22, 23, 24] приводятся катализаторы, используемые при дегидрировании бутанов и бутиленов: антрацит, графит, окись магния, окись цинка. Гроссе и Моррел [25] при пропускании смеси бутиленов над катализаторами из окислов алюминия и хрома получили дивинил с 76% выходом.

В качестве катализаторов эти авторы использовали также окиси вольфрама, ванадия, титана, нанесенные на глинозем [26, 27]. В настоящее время разработаны двухстадийное дегидрирование бутана в дивинил и одностадийное в вакууме, на неподвижном катализаторе, в кипящем слое. В СССР в основном осуществлено двухстадийное дегидрирование, а в США таким способом получается  $\frac{1}{3}$  всего производимого дивинила [27<sup>a</sup>]. Так как дегидрирование бутана в дивинил идет с увеличением объема и поглощением тепла, что видно из схемы:



то для получения хороших выходов процесс должен осуществляться при пониженном давлении и высокой температуре.

Дивинил из н-бутанов может быть получен так называемым одноступенчатым методом, при котором н-бутан непосредственно дегидрируется в дивинил, а образующиеся н-бутилены вместе с бутаном пускаются на рециркуляцию и „двухступенчатым“ методом, осуществляемым в более мягких условиях.

В некоторых патентах [28,29] указывается, что в одностадийном процессе при  $540-550^\circ$  и остаточном давлении 35 мм за проход превращается 12,2% бутана. В двухстадийном процессе дегидрогенизация бутан-бутиленовых смесей проводится над теми же катализаторами в присутствии инертных газов и выход дивинила составляет 13,8%.

Баландиным с сотрудниками [30] была исследована дегидрогенизация бутан-бутиленовых смесей над хромовым катализатором при пониженном давлении и в присутствии паров при температуре  $620-635^\circ\text{C}$ , скорости пропускания 1000—1350 л/лч и разбавлении парами в молярном отношении 1:7—8. Выходы дивинила составляли 19,8%, считая на пропущенную смесь, около 40% на пропущенный бутилен и 75—80% на прореагировавшую смесь. В качестве разбавителя и нагревающей среды было предложено использовать перегретый пар с применением в качестве катализатора кальций-никель фосфата  $[\text{Ca}_8\text{Ni}(\text{PO}_4)_6]$ , промотированного окисью хрома [31]. Дивинил в этих условиях был получен с выходом до 88%.

Сообщается, что хороший выход дивинила может быть достигнут при пропускании бутан-бутиленовой смеси с водяным паром при температуре  $>750^\circ$  через слой катализатора, состоящего в основном из ортофосфата и содержащего 6—12 атомов кальция на 1 атом никеля [32].

В процессе дегидрирования катализаторы покрываются углеродистыми отложениями, что понижает активность катализатора. В результате большой работы советскими химиками были разработаны катализаторы, не нуждающиеся в регенерации [33]. Состав катализатора следующий (в вес. частях):

$\text{ZnO}-80$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3-8$ ,  $\text{MgO}-4,5$ ,  $\text{CaO}-4,5$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4-1,5$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4-1,5$

Большое влияние на результаты дегидрирования оказывает время контакта.

Фрост и др. [34] занимались изучением равновесия реакции  $n\text{C}_4\text{H}_8 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2$  над катализатором из окиси хрома при времени контакта 0,1 сек. Ими было установлено, что константа равновесия для температур  $480-534^\circ$  может быть выражена уравнением:

$$\lg K_p = -\frac{413}{T} + 6,63 \pm 0,13.$$

Баландин и Богданова [35] изучили константы скорости реакции дегидрирования в интервале температур 580—620°, а также термодинамические функции процесса дегидрирования над смешанными окисными катализаторами при разбавлении водяным паром.

## Двухстадийное дегидрирование бутана

Двухстадийное получение дивинила из бутана включает следующие процессы:

- 1) ректификация бутана, осушка;
- 2) каталитическое дегидрирование н-бутана в н-бутилены;
- 3) выделение бутан-бутиленовой фракции;
- 4) отделение н-бутана от н-бутиленов;
- 5) дегидрирование н-бутиленов в дивинил;
- 6) выделение бутилен-дивинильной фракции;
- 7) выделение дивинила из смесей с н-бутиленами, концентрация его.

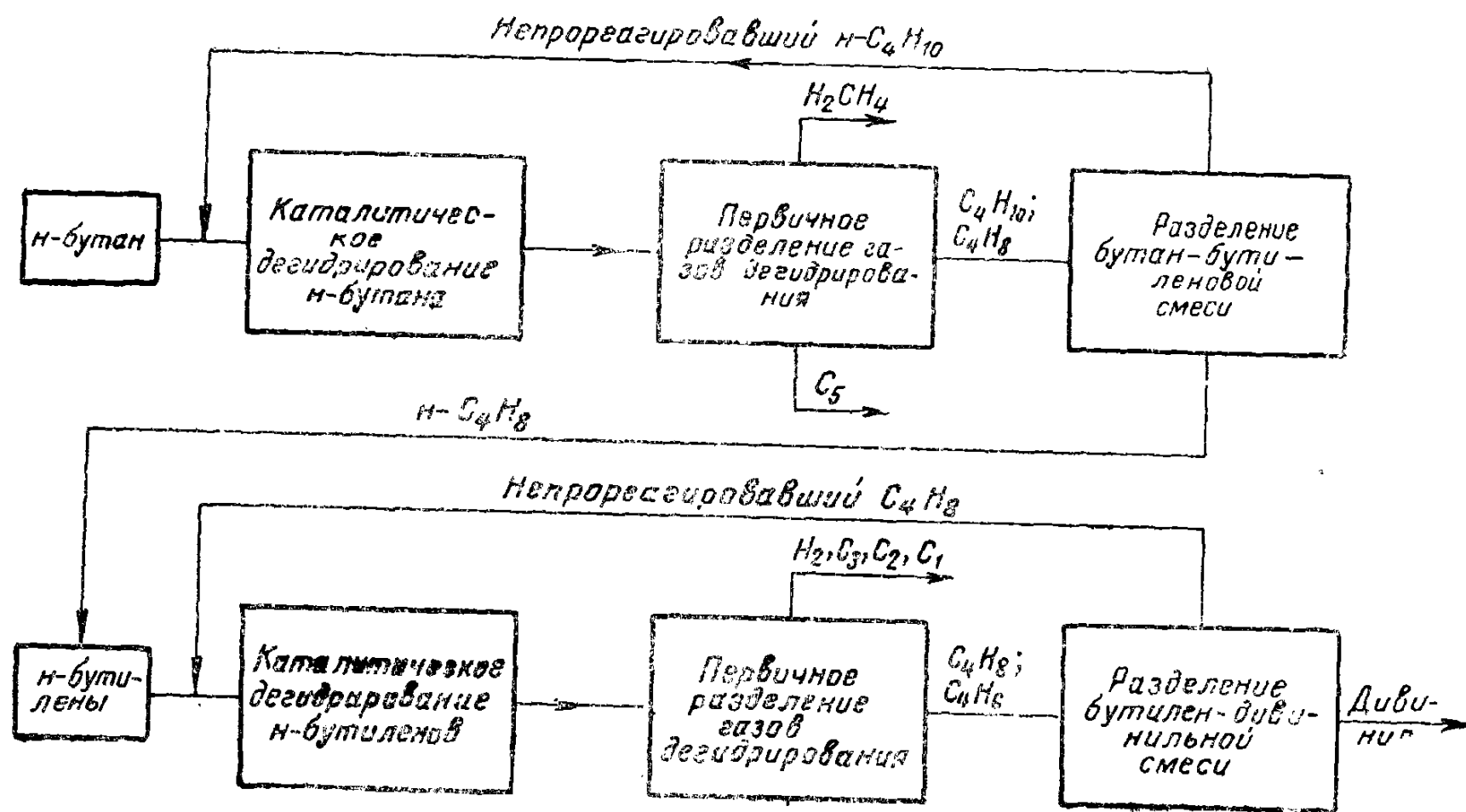
### Принципиальная схема двухстадийного процесса дегидрирования бутана в дивинил

Исходным продуктом для дегидрирования бутана служит бутановая фракция, выделяемая из газов нефтепереработки и предварительно очищенная от изобутана и пентанов.

Наиболее применяемыми катализаторами дегидрирования бутана являются хромово-алюминиевые, промотированные едким кали и одним из окислов: магния, берилля, цинка и циркония. Каталитическое дегидрирование бутана может проводиться в реакторе с внешним обогревом на неподвижном катализаторе и на движущемся, а также без внешнего обогрева на неподвижном катализаторе с регенерацией и в „кипящем слое“ на пылевидном катализаторе.

*а) Дегидрирование н-бутана в реакторе с внешним обогревом на неподвижном катализаторе (рис. 2)*

Бутановая фракция предварительно обезвоживается в осушителе 1, в испарителе 2 испаряется и нагревается до 120°, а затем поступает в печи-перегреватели, где перегревается до 590°. Из перегревателей пары бу-



тана поступают в реакторы, заполненные катализатором, которых обычно бывает 24 (12 работают, 12—на регенерации).

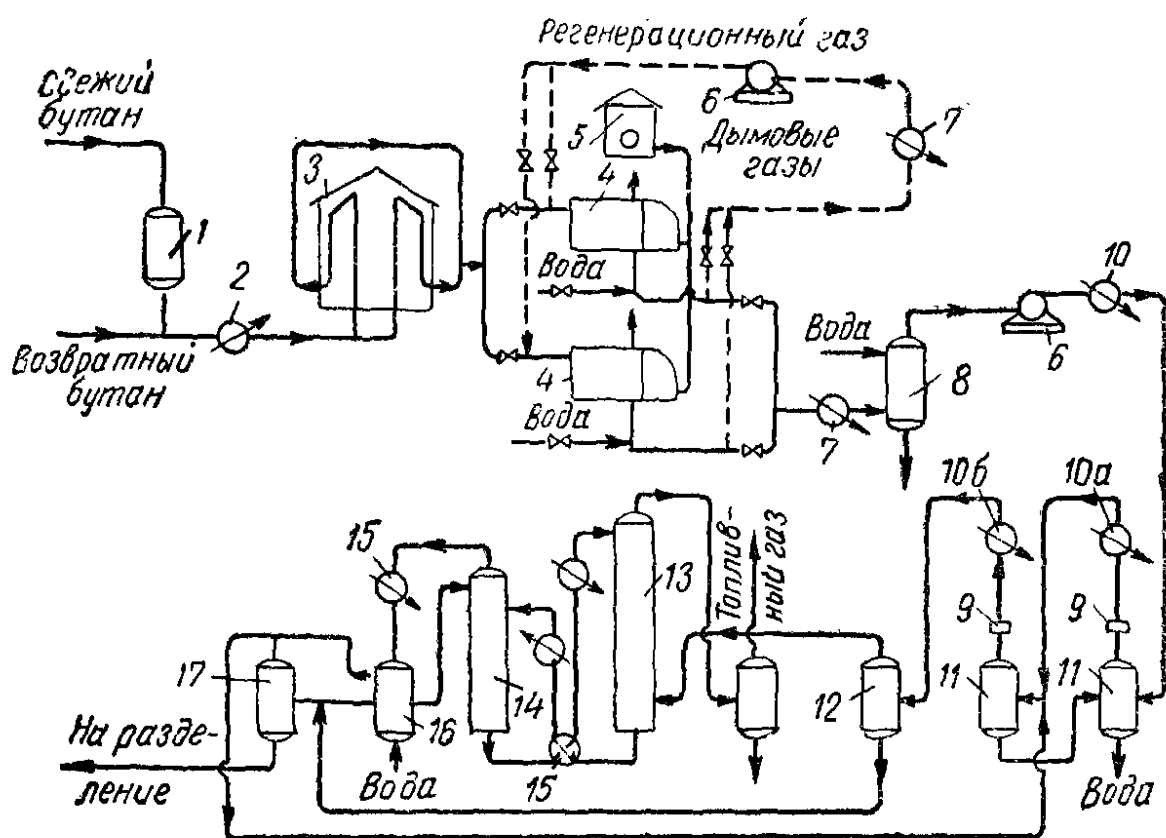


Рис. 2. Схема дегидрирования бутана в бутилен с применением реакторов трубчатого типа:

1—осушитель; 4—испаритель; 3—печь перегревателя; 4—трубчатые реакторы; 5—генератор газа; 6—газодувка; 8—скруббер для охлаждения; 9—компрессор; 10а и 10б—холодильники; 11, 12—сепараторы; 13—абсорбер; 14—отгонная колонна; 15—конденсатор; 16, 17—сборники

Реактор состоит из большого числа трубок (около 390) с внутренним диаметром 50 мм и длиной 3050 мм. Каждая трубка заполняется катализатором.

Трубчатые реакторы имеют отрицательную сторону, а именно—трудно создать условия, выравнивающие температуру во всей массе катализатора, что ведет к неравномерному отложению углерода на катализаторе.

Реакционные газы, выходя из реакторов, проходят через теплообменник 7, скруббер 8 для охлаждения, затем забираются газодувкой 6, проходят через холодильники 10, сепараторы 11. Выходящие из сепаратора газы сжимаются сначала от 2 до 4 атм (компрессор 9), охлаждаются в холодильнике 10а, затем опять

сжимаются до 15 атм и охлаждаются в холодильнике 10б.

В сепараторе 12 образующийся конденсат разделяется и передается в сборник для бутан-бутиленовой фракции.

Несконденсированные газы поступают из сепаратора в абсорбер 13, где извлекаются остатки углеводородов  $C_4$ .

В отгонной колонне 14 происходит отгонка из абсорбента углеводородов  $C_4$ , которые конденсируются в конденсаторе 15 и поступают в сборник 16.

Выход бутилена при таком способе дегидрирования составляет 22—27% мол. на пропущенный бутан и 80% — на прореагировавший.

Как видно, выходы бутилена довольно приемлемы в этом процессе, а расход катализатора сравнительно небольшой.

Это положительные стороны приведенного процесса. К недостаткам можно отнести необходимость большого количества агрегатов и большой расход легированных сталей.

#### *б) Дегидрирование н-бутана в реакторе без внешнего обогрева на пылевидном катализаторе в „кипящем“ слое (рис. 3)*

В этом случае катализатор должен быть очень активным, обладать значительной механической прочностью, высоким сопротивлением истиранию.

Дегидрирование в „кипящем“ слое проводится следующим образом. Пройдя сепаратор 1, бутановая фракция поступает в испаритель 2, а затем в перегреватель, где перегревается теплом контактного газа.

После перегревателя пары бутана поступают в трубчатую печь 4, а затем в реактор 5, где вступают в соприкосновение с „кипящим“ слоем катализатора. Катализатор поступает в реактор из регенератора 13. В регенераторе он подвергается химической и термической регенерации. Химическая регенерация заключается в выжигании кокса, а термическая — в подогреве катализатора дымовыми газами. Катализатор в этом случае выполняет функции теплоносителя. Дегидрирование проводится при температуре 580°.

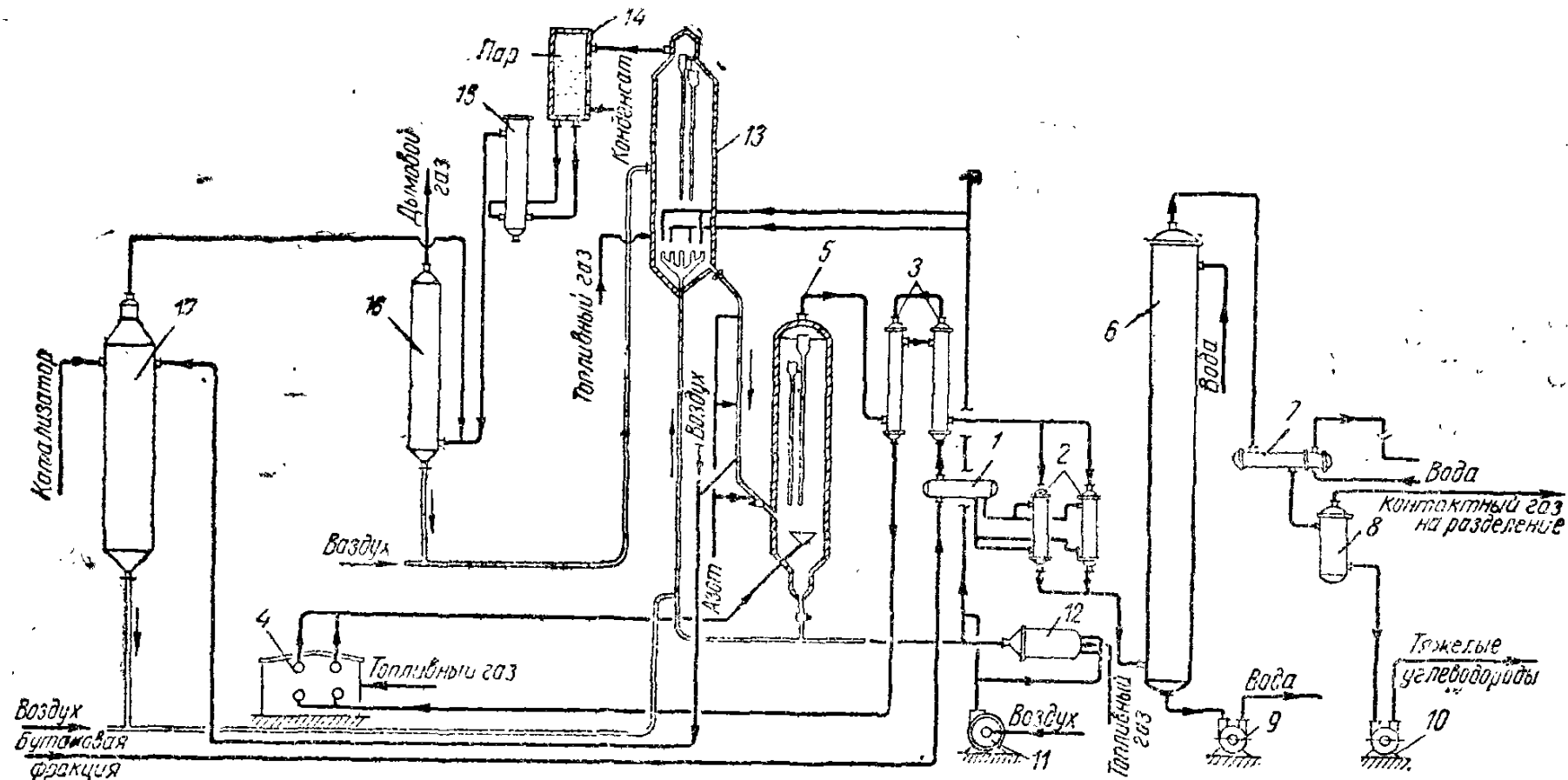


Рис. 3. Схема дегидрирования бутана на пылевидном катализаторе в „кипящем“ слое:

1, 8—сепараторы; 2—испаритель; 3—перегреватель; 4—трубчатая печь; 5—реактор; 6—скруббер; 7—холодильник; 9, 10—насосы; 11—воздуходувка; 12—топка; 13—регенератор; 14—когал-углизатор; 15—увлажнители; 16—электрофильтр; 17—загрузочный бункер

Отработанный катализатор спускается из нижней части реактора, проходит отпарную секцию для удаления углеводородов и поступает в нижнюю часть регенератора. Контактный газ после выхода из реактора 5 поступает для охлаждения в перегреватель 3, затем в испаритель 2 и скруббер 6, охлаждается в холодильнике 7 и направляется в цех выделения бутан-бутиленовой фракции.

*в) Дегидрирование н-бутана без внешнего обогрева с движущимся шариковым катализатором*

Этот процесс непрерывный, так как дегидрирование и регенерация проводятся в разных аппаратах.

В отличие от процесса с внешним обогревом реактора, выход целевых продуктов реакции значительно выше за счет противоточного движения катализатора и газа, а также большого количества тепла, подводимого в зону реакции тепла. Выходы бутиленов в сумме с дивинилом при таком способе дегидрирования составляют 38—39% на пропущенную фракцию и 85% на разложенную.

Такие высокие выходы достигаются при соблюдении следующих условий:

1) объемная скорость бутана при температуре его вхождения в реактор равной  $200^{\circ}$  должна быть  $170\text{--}180 \text{ м}^3$  на  $1 \text{ м}^3$  катализатора в час;

2) скорость циркуляции катализатора— $8,5 \text{ кг}$  на  $1 \text{ кг}$  подаваемого бутана;

3) температура катализатора на входе в реактор  $610\text{--}620^{\circ}$ ;

4) температура контактного газа на выходе из реактора  $590\text{--}600^{\circ}$ .

Из приведенных выше способов дегидрирования наименее экономичным является процесс дегидрирования в трубчатых реакторах периодического действия ввиду недостатков, изложенных при описании этой схемы.

Более экономичным является дегидрирование на движущемся катализаторе в реакторе с внешним обогревом. Но в этом процессе выход бутиленов невысок и довольно сложно оборудование. Дегидрирование в реакторах без внешнего обогрева с движущимся ша-

риковым катализатором позволяет увеличить конверсию бутана за один проход до 40—45% с получением бутан-бутиленовой смеси высокой концентрации бутиленов (34—40%).

### Выделение бутан-бутиленовой фракции из контактного газа дегидрирования бутана

Состав бутан-бутиленовой фракции, получаемой в первой стадии дегидрирования следующий (в вес. %):

$C_4H_{10}$ —35,0	$C_4H_8$ —3,0	$C_5$ и выше—0,4
$C_4H_{10}$ —61,2	$C_3H_8$ —0,4	$C_6H_6$ —0,1

Выделение бутан-бутиленовой смеси из контактного газа проводится следующим образом. Газ, сжатый до 13 *ата*, поступает в конденсатор, где при температуре 40° и давлении 12,5 *ата* происходит конденсация. Несконденсированный газ и конденсат, собираемый в цистерну, подаются в отпарную часть абсорбционно-отпарной колонны (конденсат подается насосом). Насыщенный абсорбент поступает в десорбционную колонну, где происходит выделение бутан-бутиленовой фракции, которая самотеком направляется в цех разделения.

### Каталитическое дегидрирование *n*-бутиленов

Каталитическое дегидрирование *n*-бутанов и *n*-бутиленов проводят в присутствии катализаторов одного и того же типа, но в случае дегидрирования *n*-бутиленов равновесие наступает при несколько более высокой температуре.

Рассел и др. [36] подробно описывают дегидрирование *n*-бутиленов. С помощью этого процесса в США производится основная масса дивинила.

Обычно дегидрирование *n*-бутиленов проводят при 625—675° и времени контакта около 0,2 сек. Для уменьшения полимеризации образующегося дивинила и сдвига реакции  $C_4H_{10} \rightleftharpoons C_4H_6 + H_2$  вправо парциальное давление дивинила снижают за счет применения разбавителя. Наиболее благоприятным разбавителем является водяной пар, который, кроме этого, позволяет

избегать выжигания воздухом угля, откладывающегося на катализаторе, а также осуществлять подвод тепла для предварительного подогрева газов. Недостатком водяного пара является невозможность использования катализаторов на основе окиси хрома и окиси алюминия.

Обычно в качестве катализаторов используют смеси, состоящие из нескольких компонентов: окислов цинка, магния, железа, хрома, меди, калия.

Катализатор, применявшийся в США, известный под номером „1707“ [37], состоял из 72,4 вес. % окиси магния, 18,4% окиси трехвалентного железа, 4,6% окиси меди и 4,6% едкого кали. Но этот катализатор оказался впоследствии невыгодным, ибо при температуре 650° и отношении пара к бутилену 7:1 катализатор приходилось каждые 2 часа пропаривать, что связано с потерей карбоната калия из катализатора.

Позднее этот катализатор был заменен катализатором „105“ [38], позволяющим работать при более высоком сроке службы и отношении пара к бутилену.

Выход дивинила из *n*-бутиленов составляет 85% на разложенный газ. Компания „ИГ Фарбениндустри“ разработала катализаторы, состоящие из окиси цинка, промотированной хроматом кальция и окисью алюминия [39].

При температуре 580°, отношении пара к бутилену 6:1 выход дивинила составляет около 70%.

### Технологическая схема дегидрирования бутиленов (рис. 4)

Дегидрирование проводится в реакторе адиабатического типа, представляющего собой вертикально установленный аппарат диаметром до 4,8 м (обычно бывает два реактора). Катализатор насыпается на решетку, находящуюся внутри реактора, слоем от 0,5 до 1,8 м.

Газовая смесь в реактор поступает сверху вниз.

В качестве разбавителя применяется водяной пар с молярным отношением к дивинилу от 10 до 20 при объемной скорости 200—800 объемов углеводородного газа на один объем катализатора в час.

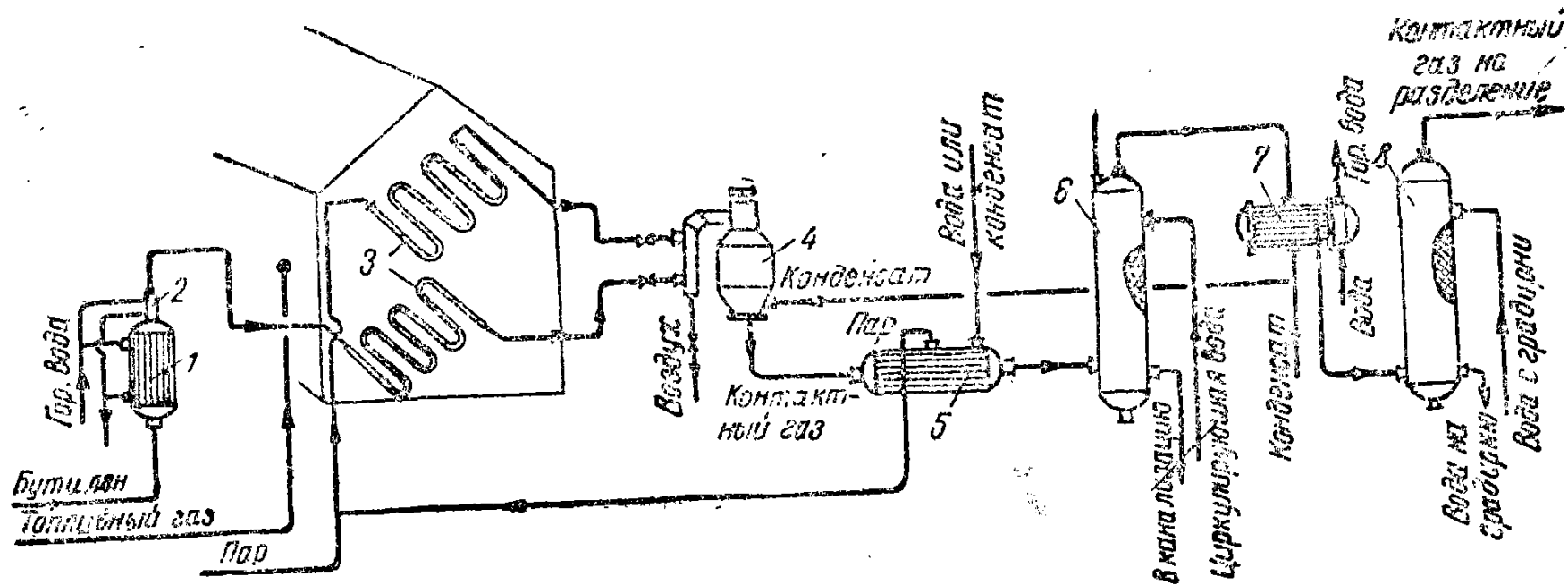


Рис. 4. Схема дегидрирования *n*-бутиленов в реакторе адиабатического типа:  
 1—испаритель; 2—обойник-дерегреватель; 3—трубчатая печь; 4—реактор; 5—котел-утилизатор; 6 и 8—скрубберы; 7—конденсатор

Обычно дегидрирование проводят на неподвижном гранулированном катализаторе при оптимальной температуре смеси, поступающей в реактор,  $625-635^{\circ}$  и объемной скорости  $600-1000 \text{ нм}^3/\text{м}^3$  катализатора в час.

Дегидрирование, в зависимости от катализаторов, продолжается без регенерации от одного до нескольких сотен часов, а затем процесс останавливают на регенерацию, продолжающуюся 30 мин.

Сырье поступает сначала в испаритель 1, где при температуре  $50^{\circ}$  и давлении 50 *атм* происходит испарение. Затем пары поступают в перегреватель 2 и направляются в змеевик трубчатой печи 3.

Из печи пары бутиленовой фракции, перегретые до  $430-440^{\circ}$  и смешанные с водяным паром (температура смеси  $630^{\circ}$ ) направляются сверху вниз в реактор 4.

По выходе из зоны реакции температуру контактного газа снижают до  $530^{\circ}$ , что достигается впрыскиванием парового конденсата.

Тепло используется для получения водяного пара, для чего контактный газ проходит котел-утилизатор 5, в котором он охлаждается до  $250^{\circ}$ .

Паро-газовая смесь, выходящая из котла-утилизатора, поступает в скруббер, орошаемый водой, а затем поступает в конденсатор 7, где конденсируется водяной пар.

Перед подачей газа на разделение он проходит второй скруббер, орошаемый водой, и охлаждается до  $45^{\circ}$ .

Выход дивинила составляет 80—88 % (вес.) на разложенные бутилены и 17 % на пропущенные.

Установки по дегидрированию *н*-бутиленов в реакторах адиабатического типа имеют ряд недостатков. Поэтому были разработаны непрерывно действующие технологические установки, практически обеспечивающие изотермические условия ведения процесса.

В 1956 году в Азербайджанском научно-исследовательском институте по нефтепереработке были начаты исследования по разработке непрерывно действующей технологической схемы дегидрирования бутиленов [40] с применением пылевидного катализатора.

Разработанная схема предусматривает проведение дегидрирования в сквозном потоке катализатора, а регенерация катализатора проводится в „кипящем слое“.

## Выделение бутилен-дивинильной фракции из контактного газа дегидрирования бутиленов (рис. 5)

Выделение дивинила после дегидрирования н-бутиленов происходит в 4 стадии:

- 1) компримирование и частичная конденсация газовой смеси;
- 2) выделение поглощенных газов из абсорбера;
- 3) отгонка легколетучих углеводородов ( $C_1-C_3$ ) из углеводородного конденсата;
- 4) отгонка бутилен-дивинильной фракции от углеводородов  $C_5$ .

Углеводороды  $C_4$  разделять ректификацией ввиду близости температур кипения очень трудно. Поэтому для их разделения можно применять физические методы, основанные на изменении относительных летучестей углеводородов  $C_4$ , и химические методы, использующие легкую способность дивинила образовывать комплексные соединения саммиачным раствором полухлористой меди, вступать во взаимодействие с двуокисью серы и др. (подробное описание их приводится в главе „Очистка и анализ дивинила“).

## Одностадийное дегидрирование бутана

Как отмечалось выше, дивинил может быть получен „одноступенчатым“ и „двухступенчатым“ способами дегидрирования бутана и бутиленов. Двухстадийный процесс дегидрирования отличается громоздкими технологическими схемами, сложностью процессов разделения бутана, бутиленов, большим расходом водяного пара.

Рядом работ [41, 42] была показана возможность получения дивинила в одну стадию в реакторах адiabатического типа. Процесс проводился в одну стадию под вакуумом, ибо термодинамические расчеты показывают, что снижение давления способствует дегидрированию в одну стадию. Разрежение применяют в пределах 0,15—0,25 *атм*, что дает возможность получать кроме дивинила изопрен, пропилен, изобутилен, н-бутилены, i-амилены, стирол и  $\alpha$ -метилстирол.

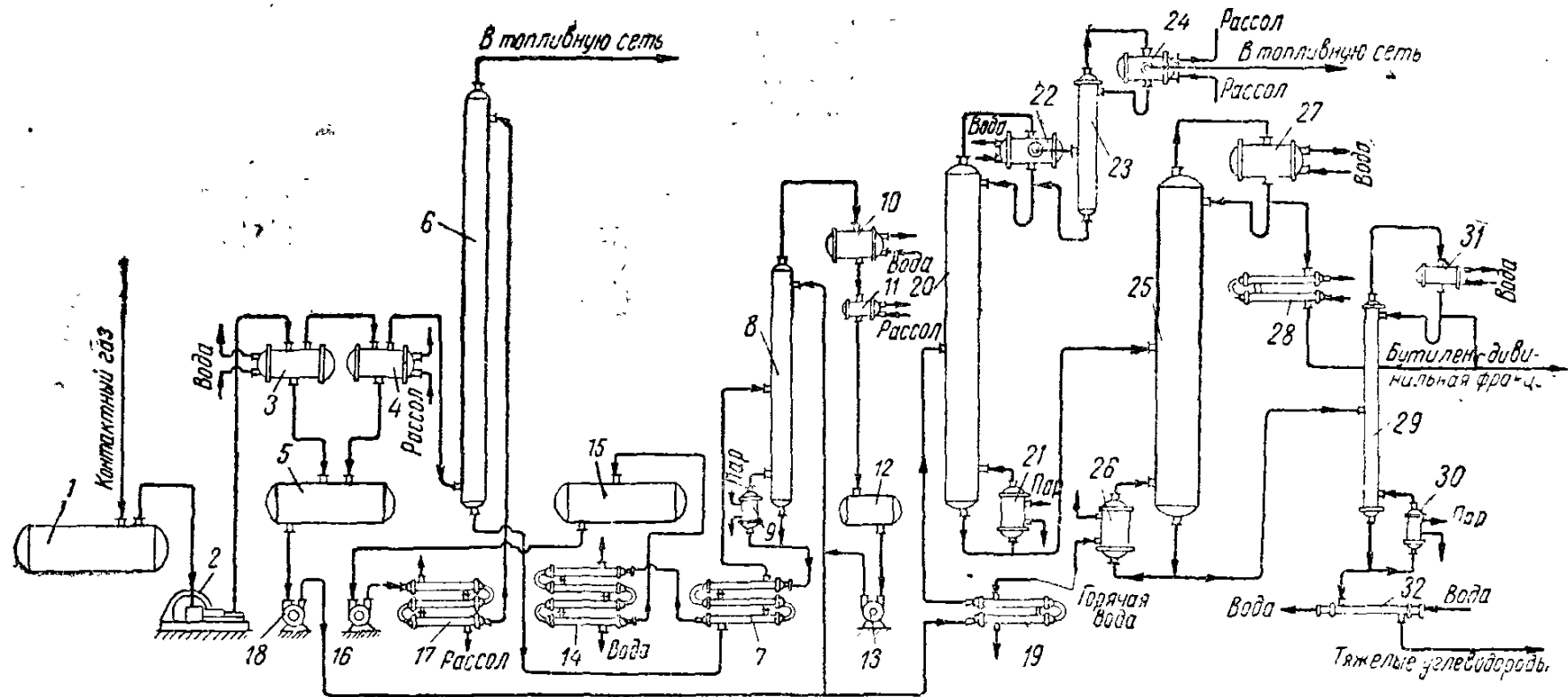


Рис. 5. Схема выделения бутилен-дивинильной фракции из контактного газа, полученного при дегидрировании бутилена:

1—буфер; 2—компрессор; 3, 4, 10, 11, 22, 24, 27, 31—конденсаторы; 5, 12, 15—цистерны; 6—абсорбционная колонна; 7—теплообменник; 8—десорбционная колонна; 9, 21, 26, 30—кипятильники; 13, 16, 18—насосы; 14, 17, 28, 32—холодильники; 19—подогреватель; 20, 23, 25, 29—ректификационные колонны

Впервые промышленного осуществления одностадийного дегидрирования добилась фирма Гудри [43]. В одностадийных процессах применяют алюмо-хромовый катализатор, смешивающийся с прокаленным глиноземом. Процесс — автотермичный, так как затраты тепла на осуществление эндотермичной реакции компенсируются теплом, выделяющимся при выжигании угля на катализаторе.

Катализаторами дегидрирования служат катализаторы на основе  $Al_2O_3$ , глинозема или активной окиси алюминия с содержанием до 23% хрома.

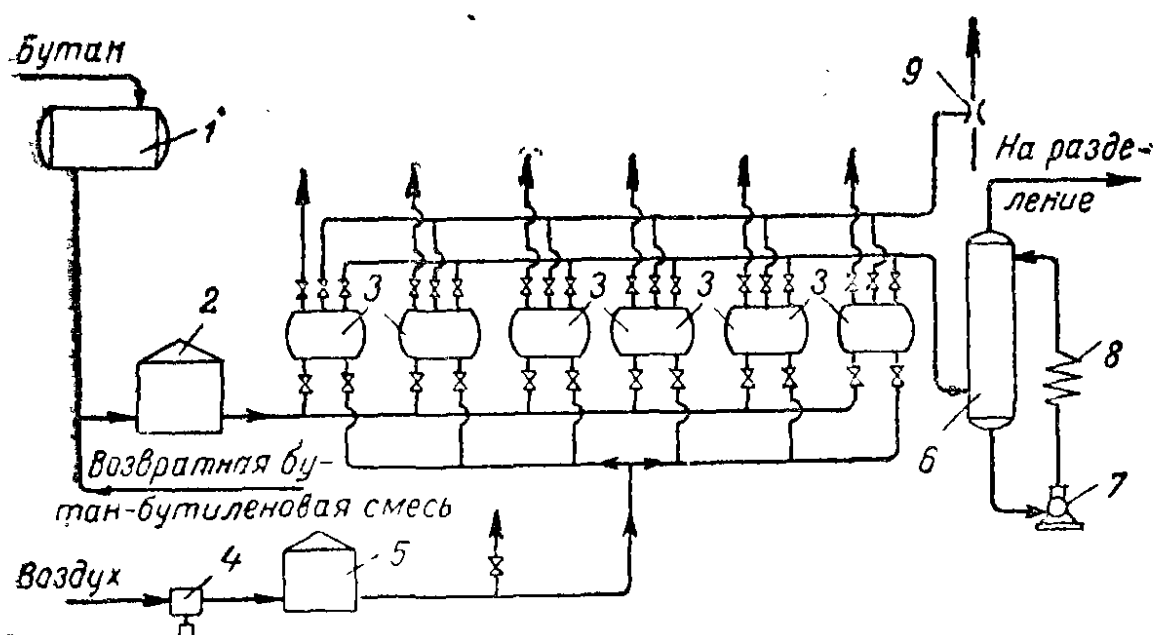


Рис. 6. Схема каталитической багарей в одностадийном процессе дегидрирования бутана:

1 — емкость бутана; 2 — печь-подогреватель сырья; 3 — реакторы; 4 — воздуходувка; 5 — печь-подогреватель воздуха; 6 — колонна для охлаждения реакционных газов; 7 — насос; 8 — холодильник; 9 — паровой эжектор

Реакторы, в которых проводится дегидрирование, представляют собой горизонтальные емкости, внутренняя поверхность которых футерована керамикой. Для обеспечения непрерывности процесса на заводах устанавливается около 8 параллельно включенных реакторов, что обеспечивает непрерывность процесса [39].

Схематически одностадийное дегидрирование может быть представлено следующим образом (рис. 6).

Свежий бутан и присоединенная к нему рециркулирующая бутан-бутиловая смесь с установки выделе-

ния и очистки дивинила через испаритель и печь-порегреватель подаются в реакторы на дегидрирование.

По окончании дегидрирования идет продувка катализатора водяным паром, а затем переключают реактор на регенерацию, производимую нагретым до 600° воздухом. Регенерацией достигается выжигание кокса.

С помощью парового эжектора воздух из реактора удаляется, а реактор продувают водородом и процесс начинается снова.

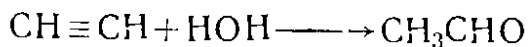
Газ из регенераторов охлаждается до 45°, а затем компримируется до 11 *атм* с частичным сжижением. Несконденсированный газ поступает в абсорбер, откуда отгоняют углеводороды C<sub>3</sub>—C<sub>4</sub>. Фракцию C<sub>3</sub> отгоняют, в результате чего получают фракцию C<sub>4</sub> с содержанием около 13% дивинила.

Регулирование тепла в реакторах производится изменением количества подаваемого сырья в рабочем цикле и количеством воздуха при регенерации. Режим работы: температура 610°, давление 127 мм рт.ст., объемная скорость 1,0—1,5 л/лч, время работы 8—10 мин.

### 3. Получение дивинила из ацетилена

Дешевым сырьем для получения дивинила может служить ацетилен, особенно там, где это соответствует сырьевым запасам страны. Так, в Германии дивинил, получали в основном из ацетилена тремя способами: 1) через альдоль; 2) из бутиндиола-1,4; 3) гидрированием винилацетилена.

Получение дивинила из ацетилена через альдоль может быть представлено следующими реакциями:

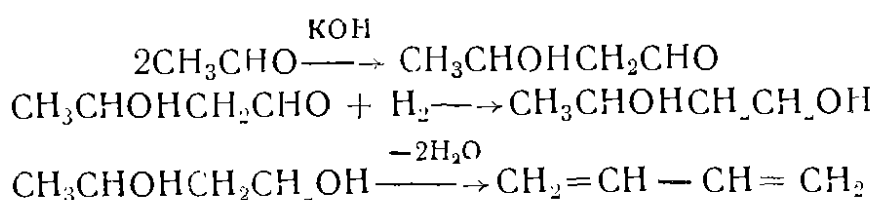


Для осуществления этой реакции ацетилен пропускают противотоком к движущемуся раствору сернокислой ртути, содержащему в 1 л 200 г SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 40г Fe<sup>3+</sup>, 0,5г Hg<sup>2+</sup> и 10г NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Температура реакции 97° [44].

От следов ртути газообразные продукты очищаются в циклоне, охлаждаются до 60°, а затем промываются жидкостью, вытекающей из скруббера. Таким образом получают 7%-ный водный раствор ацетальдегида. Водный раствор последнего, содержащий примеси аце-

тона, уксусной кислоты и кротонового альдегида, очищают ректификацией при 3 *атм*. Выход ацетальдегида составлял 93%, считая на ацетилен.

Гидратация ацетилена в присутствии серноокислой ртути была открыта М. Г. Кучеровым и носит название „Реакции Кучерова“.



В промышленном масштабе ацетальдоколь получают прибавлением к ацетальдегиду небольшого количества щелочи. Смесь выдерживают при 20° в течение нескольких часов. Процесс проводится периодически или непрерывно.

Альдоколь должен содержать по возможности незначительное количество ацетальдегида, восстанавливающегося в этиловый спирт. Ацетальдегид легко димеризуется в паральдоколь. Это свойство ацетальдоколя было использовано в г. Хюльде, при получении концентрированного альдоколя.

Для этого альдоколь димеризовали в присутствии едкого кали при температуре 20°. Затем щелочь нейтрализовали фосфорной кислотой, а выделяющийся кристаллический фосфат калия отделяли центрифугированием.

Альдоколь-сырец, представляющий смесь 53% ацетальдегида и 47% альдоколя, перегоняют и выделяют смесь, содержащую 73% альдоколя, 4—5% ацетальдегида, 4% кротонового альдегида и 18% воды. Полученный таким образом альдоколь подвергают гидрированию.

В Германии гидрирование альдоколя в 1,3-бутандиол проводят в жидкой фазе при 50—150° и 300 *атм*. В качестве катализатора применяют медный катализатор, промотированный окисью хрома.

Альдоколь и водород поступают прямотоком.

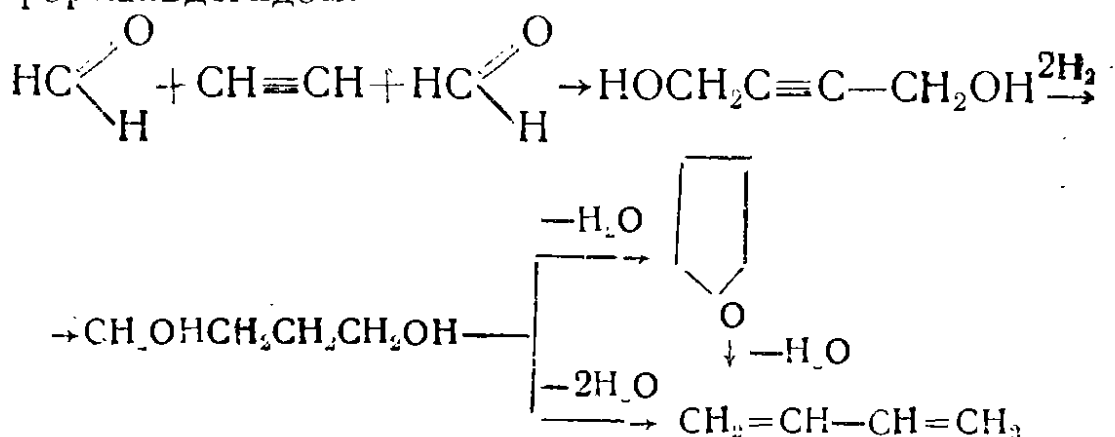
Полученный бутандиол очищают ректификацией и подвергают дегидратированию в присутствии фосфата натрия на коксе, как катализатора, при температуре 280° и давлении 1 *атм*. Реакция протекает с поглощением 28 ккал/моль тепла.

Дегидратация протекает в присутствии водяного пара, как разбавителя. Дегидратация проводилась в реакторах высотой 5 м и диаметром 3,5 м.

Кроме дивинила, в продуктах реакции содержится около 10% бутилена-3-ола-1, а также небольшие количества масляного альдегида, пропилена, н-бутиленов. Выходящая из реактора газовая смесь компримировалась, промывалась водой, после чего при нормальном давлении отгонялся дивинил. Выход дивинила составлял 81% [44].

#### 4. Получение дивинила из бутиндиола-1,4

В основу этого способа получения положена открытая Реппе реакция взаимодействия ацетилена с формальдегидом:



Реакция взаимодействия ацетилена с формальдегидом проводится в присутствии ацетиленида меди, нанесенного на силкагель, с добавлением окиси висмута под давлением.

Ацетилен и водный раствор формальдегида пропускаются прямотоком сверху вниз. Реакция сопровождается выделением тепла. Процесс проводится в двух реакторах, работающих последовательно, при температуре 105—120° и 5 атм.

Полученный таким образом бутиндиол находится в виде 35—40%-ного водного раствора.

Выход бутиндиола составляет 90% на формальдегид и 80% — на ацетилен. В качестве побочных продуктов образуется пропаргиловый спирт.

Гидрирование 35—40% водного раствора проводится при 40—130° и 200—300 ат в присутствии катализатора.

Выход бутиленгликоля достигает 90—98%. Побочные продукты — бутиловый спирт и оксимасляный альдегид.

Дегидратация проводится следующим образом: 35—40%-ный водный раствор концентрируют до 50% с отделением примесей (бутанол).

К полученному 50% водному раствору опять добавляется вода и 35% бутандиол поступает на дегидратацию в тетрагидрофуран. Дегидратация проводится в жидкой среде при температуре 260—275° и давлении 90 ат, в присутствии катализатора.

В результате дегидратации получается смесь, состоящая из тетрагидрофурана и раствора катализатора. После нейтрализации смеси раствором едкого натра тетрагидрофуран отгоняется на колонне. Из колонны выходит смесь, состоящая из 94% тетрагидрофурана, 5,9% воды и небольшого количества ацетальдегида. После ректификации получается 99,6% тетрагидрофурана, который подвергается дегидратации в дивинил.

Дегидратация проводится при температуре 280° и давлении 1 ат, в присутствии 0,3% фосфорной кислоты.

## 5. Лабораторные способы получения дивинила

Наиболее широко применяемыми способами получения дивинила в лаборатории являются: пиролиз циклогексена, дегидратация бутиленгликоля-1,3 и один из старейших способов получения—дегидрохлорирование дихлорбутана.

Для получения дивинила высокой степени чистоты из циклогексена последний пропускают над сплавом никеля, железа и хрома, нагретым до температуры красного каления. Газы крекинга проходят через обратный холодильник для конденсации содержащегося в них циклогексена. Газообразная часть конденсируется в приемнике, охлаждаемом смесью углекислоты, хлороформа и четыреххлористого водорода. Сырой дивинил для очистки частично перегоняют во второй охлаждаемый приемник. Из дистиллата получают тетрабромид бутана, который перекристаллизовывают и переводят в бутadiен действием порошкообразного цинка в спиртовом растворе. Этим методом можно получить весьма чистый мономер с 65—75% выходом.

Для дегидратации бутандиола-1,3 используют фталевый ангидрид и бензолсульфоокислоту. Выделяющийся дивинил собирают в газометре над концентрированным раствором хлористого натрия. Выход—49%.

Для получения дивинила из дихлорбутана его пропускают над железной трубкой, заполненной натронной известью и нагретой до 700--730°. Дивинил поглощают бромом, а затем бромид после очистки превращают снова в бутадиев способом, описанным для получения дивинила из циклогексена.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Natta G., Rigamonti R., *Chimica e industria*, 29, (1947)
2. Szukiewicz W., *Амер. пат.* 2357855 (1944)
3. Волжинский И. А., Крупшев М. А., *Труды Опытного завода лит. Б, Ш, 16* (1934)
4. Лебедев С. В., *Труды Опытного завода, лит. Б, Ш, 44* (1934)
5. Лебедев С. В., *Жизнь и труды*, 602, *Химгеорет*, 1938
6. Смирнов Н. И., *Производство синтетического каучука из этилового спирта*, *Химгеорет*, Л. (1935)
7. Corson B. B., Jones H. E., a. o., *Ind. Eng. Chem.*, 42, 359—373 (1950)
8. Corson B. B., Stahly E. E., a. o., *Ind. Eng. Chem.*, 41 (1949)
9. Quattebaum W. M., Toussaint W. I., a. o., *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 593 (1947)
10. Toussaint W. I., Dunn I. T.; a. o., *Ind. Eng. Chem.*, 39, 120 (1947)
11. Ласло, Фалкин, Хедьеш, *Magyar Kemi folyoirat*, 60, 3, 65—74 (1954)
12. Bhattacharya S. K., a. o., *J. Scient and Industr Res.*, BC 19 1, (1960)
13. Jones H. E., Stahly E. E., Corson B. B., *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 18—22 (1949)
14. Якубчик И. А., Лебедев С. В., *Синтетический каучук*, кн. IV стр. 60 (1935); Баландин А. А., Зелинский Н. Д., Богданова О. К., Щеглова А. П., *ЖПХ*, 14 (1941)
15. Зелинский Н. Д., Богданова О. К., *Каучук и резина*, 15, № 4, 4 (1941)
16. Зелинский Н. Д., Богданова О. К., *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 5, 319 (1947)
17. Баландин А. А., Зелинский Н. Д., и др. *ЖПХ*, 15, 128 (1942)
18. Баландин А. А., Богданова О. К., Щеглова А. П., *Изв. АН СССР, ОХН* 5, 497 (1946)
19. Зелинский Н. Д., Баландин А. А., Богданова О. К., Каган М. Я., *Сборник работ заводов СК, ОБТИП Глав-*

- каучука, № 1, 55 (1940); Литвин О. Б., Фридштейн И. Л., Хим. пром. 8,486 (1955); Бушин А. Н., Солдатов Б. Н. и др. Хим. пром., 7, 18 (1958)
20. Elder A. L., Ind. Eng. Chem., 34, 1260 (1942)
21. Frolich P. K., Morrell C. E., Chem. Eng. News, 21, 1136—45 (1943).
22. I. G. Farb, Герм. пат. 533778 (1931); 565159 (1927)
23. I. G. Farb, Герм. пат. 544290 (1931)
24. Grosskinsky O. Roh N., Амер. пат. 2265641 (1941)
25. Grosse A. V., Morrell C. E., Mavity I. N., Ind. Eng. Chem., 32, 309 (1940).
26. Grosse A. V., Амер. пат. 2178584 (1939)
27. Morrell I. C., Амер. пат. 217860 (1939)
- 27<sup>a</sup>. Appleton A., Chem. Age, 83, 2128 (1960).
28. Анг. пат. 546709 (1942)
29. Амер. пат. 2356697 (1944); 2381691 (1945); 2325059 (1946)
30. Баландин А. А., Богданова О. К., ЖПХ, 18, 609 (1945)
31. Ind Eng. Chem., 42, 295 (1950)
32. Амер. пат. 2408140, 2461147
33. Бушин А. Н., Солдатов Б. Я. и др. Хим. пром., 7, 18 (1958)
34. Дементьева М. Н., Серебрякова Е. К., Фрост А. В., ДАН СССР, 15,3 141 (1937)
35. Баландин А. А., Богданова О. К., ЖОХ, 29, 2204 (1959)
36. Russel, Murphy, a. o., Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 42, 1' (1946)
37. Kearby K. K., Амер. пат. 2395875 (1946)
38. Reilly P. M., Chem in Canada, 5, 41—45 (1953)
39. Grosskinsky O., Roh N., Амер. пат. 2265641 (1941)
40. Алиев В. С., Касимова А. П., Кязимов Ш., Муравчик М. Е., АНХ № 6 (1962); АНХ № 7 (1959); АНХ № 8 (1959)
41. Большаков Д. А., Хим. пром., 8,7 (1961)
42. Тюреев И. Я. и др. Нефтехимия, т. 2, 4,436 (1962)
43. Houdry E. V. USA Pat., 2078951 (1937); Oil Gas J., 52, 21, 100 (1953)
44. CIOС 22/21 (Гольдштейн Р., Химическая переработка нефти, Издат. инностран. лит., М., 1961)
-

## Г Л А В А V

### ОЧИСТКА И АНАЛИЗ ДИВИНИЛА

Необходимым и важным условием получения высококачественных полимеров является высокая чистота мономеров, в частности—дивинила. Наиболее важными промышленными способами получения дивинила, как было указано выше, являются сопряженная дегидратация и дегидрирование этилового спирта и дегидрогенизация бутана до бутена и дивинила.

При каждом из этих способов образуются, наряду с главным продуктом—дивинилом, побочные, которые сильно влияют на процесс полимеризации. Относительные количества этих побочных продуктов зависят от таких факторов, как тип процесса, температура. Побочные продукты, образующиеся при получении дивинила из этилового спирта, очень подробно были изучены и охарактеризованы Лебедевым[1].

Продукты дегидрирования бутана наряду с дивинилом содержат и другие ненасыщенные соединения с преобладанием моноолефинов.

В таблице приводится состав углеводородов, содержащихся в сыром дивиниле, полученном из нефтяного сырья [2].

Было изучено также действие отдельных примесей на процесс и скорость полимеризации [2].

Так, было установлено, что моноолефины оказывают очень слабое отравляющее действие на полимеризацию. Наиболее вредными примесями являются бутадиев-1,2 и пентадиен-1,4. Сильным замедлителем реакции является винилацетилен, имеющий почти ту же температуру кипения, что и дивинил.

Углеводороды	Формула	Температура кипения, °С при 760 мм
Пропилен . . . . .	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	—47,6
Пропан . . . . .	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	—42,1
Аллен . . . . .	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$	—34,3
Метилацетилен . . . . .	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$	—23,2
Изобутан . . . . .	$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3$	—11,72
Изобутилен . . . . .	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	—6,93
Бутен-1 . . . . .	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	—6,32
Дивинил . . . . .	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	—4,54
Н. бутан . . . . .	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	—0,55
Бутен-2-транс . . . . .	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	0,86
Бутен-2-цис . . . . .	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	3,64
Винилацетилен . . . . .	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH} \end{array}$	5,0
Этилацетилен . . . . .	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{CH}$	8,6
Бутадиен-1,2 . . . . .	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$	10,3
Метил-3-бутен-1 . . . . .	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	18,8
1,4-гентадиен . . . . .	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	26,12
Диметилацетилен . . . . .	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	27,1

Трудность очистки дивинила заключается еще и в том, что углеводороды состава  $\text{C}_4$  имеют очень близкие температуры кипения. Поэтому одной ректификации недостаточно для получения дивинила высокой степени чистоты.

Наиболее распространенными и широко применяющимися являются следующие методы:

- 1) азестропная дистилляция;
- 2) экстрактивная дистилляция;
- 3) хемосорбция.

## Азеотропная дистилляция

Азеотропная и экстрактивная дистилляция проводится в присутствии третьего компонента, образующего азеотропную смесь с перегоняемыми компонентами смеси.

Обычно применяется третий компонент, дающий азеотроп с минимумом температуры кипения. В качестве третьего компонента были использованы аммиак, метиламин, сероводород. Наиболее часто применяется аммиак, образующий наименее летучий азеотроп с дивинилом. Это позволяет легко удалять азеотропы бутанов и бутиленов и из нижней части колонны, где ведется эта дистилляция, отводить совершенно чистый дивинил.

В случае высокой концентрации дивинила (45—50%) этот способ разделения углеводородов наиболее выгоден.

## Экстрактивная дистилляция

Этот способ отделения дивинила от близко кипящих компонентов находит широкое применение при получении дивинила из нефтяных углеводородов и при дегидрировании бутанов и бутилена.

Сущность этого вида очистки состоит в том, что третий компонент образует с компонентами смеси раствор, в котором относительная летучесть компонентов сильно отличается от относительной летучести этих компонентов в отсутствии растворителя. При выборе растворителя для экстрактивной дистилляции пользуются следующими соображениями: во-первых, растворитель должен обладать селективностью; во-вторых, —летучестью и в-третьих, —легкостью отделения продуктов от растворителей.

Наиболее часто применяющимися растворителями для разделения углеводородов  $C_4$  являются водные растворы ацетона и фурфурола. Вода добавляется к растворителям с целью повышения их селективности, так как чем выше содержание воды в экстракте, тем меньше он ассоциирован и тем меньше растворимость в нем углеводородов. Обычно экстрактивная перегонка сочетается с одной или несколькими ступенями обычной ректификации.

При экстрактивной перегонке более легко летучие компоненты смеси выделяются сверху, а менее летучие концентрируются внизу колонны в виде раствора в экстрагенте.

Имеются сведения о применении в качестве селективного растворителя неопределенных спиртов [3], этиленгликоля + метанол, гликоля + ацетон, гликоля + изопропанол, триэтанолamina + метанол [4], нитропарафинов [5] с применением для этой цели 30-тарельчатых колонн. Способ экстрактивной дистилляции постоянно совершенствуется [6]. Девятых и Зорин [7] нашли, что этилцеллозоль с добавкой 20% воды является лучшим растворителем при экстрактивной ректификации для выделения дивинила из фракции  $C_4$ . В отличие от применяемого в настоящее время водного раствора фурфурола, этот растворитель не полимеризуется в кубе колонны, имеет более низкую температуру кипения, а дивинил имеет в нем более высокую растворимость.

Приводится также выделение дивинила с помощью водного раствора метилциана [8].

В одном из патентов [9] указывается на выделение дивинила селективным гидрированием в присутствии катализатора. Этот способ характеризуется тем, что углеводородную смесь пропускают сверху вниз в атмосфере водорода, при  $0-50^\circ$ , над неподвижным катализатором гидрирования. В качестве катализатора применяют металлы VIII гр. периодической системы Менделеева.

Как отмечалось выше, наиболее опасными примесями, сильно замедляющими процесс полимеризации, являются ацетиленовые углеводороды. Было предложено много методов, позволяющих отделять ацетиленовые углеводороды от дивинила.

Так, было предложено отделять ацетиленовые углеводороды от дивинила действием на смесь Na при температуре ниже  $100^\circ C$  и времени контакта, недостаточным для полимеризации дивинила [10].

Дивинил высокой степени чистоты, содержащий 0,01% винилацетилена, получают перегонкой дивинила на фракционной колонне, причем чистый дивинил отбирают с верха колонны, а фракцию, содержащую винилацетилен, — сбоку и направляют ее в колонну экстрактивной дистилляции, куда вводят полярный растворитель, селективно растворяющий дивинил [11].

Дивинил можно очищать от примесей быстро и с небольшими потерями, нагревая смесь при  $0-80^{\circ}$  с 0,5—5 вес. % смеси тонко измельченных щелочных металлов или их органических соединений. Очистка может производиться периодически или непрерывно [12].

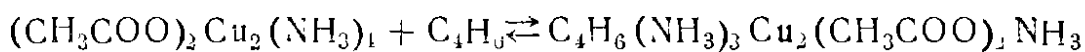
Для отделения моноолефинов от диолефинов было предложено пропускать в смесь углеводородов  $C_4H_6$  над такими катализаторами, как фосфорная кислота.

Олефины типа  $R_2C=CH_2$  при температуре  $70-80^{\circ}$  превращаются в соответствующие третичные меркаптаны, а диолефины остаются неизменными. Чистота дивинила при таком способе очистки достигает 90—93 % из смеси, состоящей из 80—86 % дивинила и 14—20 % изобутилена [13].

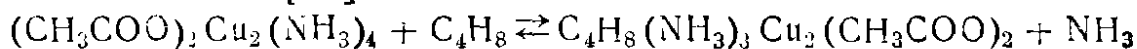
### Хемосорбция

Сущность метода хемосорбции состоит в том, что дивинил легко, на холоду ( $0-10^{\circ}$ ) образует комплексные соединения с солями одновалентной меди. При нагревании до  $60-80^{\circ}C$  комплексное соединение разлагается с выделением чистого дивинила, а раствор солей одновалентной меди после охлаждения может быть использован повторно.

Хемосорбция дивинила аммиачным раствором уксуснокислой закиси меди может быть представлена следующей схемой:



Олефиновые углеводороды также могут поглощаться солями меди или серебра, но в значительно меньшей степени [14]



Растворы уксуснокислой закиси меди не корродируют углеродистую сталь и стабильны при температуре до  $100^{\circ}C$ . Необходимым условием получения хороших результатов является точное регулирование концентрации аммиака и уксуснокислой меди [15].

Растворимость ненасыщенных углеводородов в указанных солях падает с повышением температуры и растет при повышении парциального давления компонентов.

Способ выделения и очистки дивинила методом хемосорбции, применяемый в промышленности, состоит из трех стадий:

1) стадия поглощения дивинила и других углеводородов состава  $C_4$  раствором солей одновалентной меди;

2) отгонка ненасыщенных соединений, кроме дивинила;

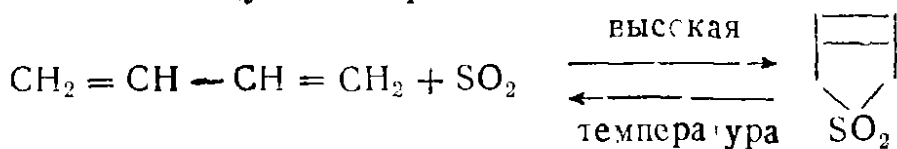
3) десорбция с выделением дивинила высокой степени чистоты.

Хемосорбция проводится при противотоке адсорбента и разделяемых углеводородов.

Ацетиленовые углеводороды полностью экстрагируются растворами закисных солей меди, причем большая часть их полимеризуется в процессе десорбции дивинила и может быть удалена из адсорбента фильтрацией, гидрированием [16].

Сообщается также о способе выделения дивинила твердой полухлористой медью (размер частиц 100—400 меш.) при температуре  $50^\circ$ . Отпарка дивинила из адсорбента ведется при температуре  $200^\circ$  [17].

Богданов с сотрудниками [18] предложил разделять смеси моноолефиновых и диолефиновых углеводородов хемосорбцией водноаммиачным раствором салицилата меди при температурах как ниже, так и выше  $0^\circ C$ . Ацетиленовые углеводороды, а также другие сопряженные диолефины могут быть удалены промывкой смеси водой при температуре  $150^\circ$  [18a]. В лабораторных условиях дивинил может быть очищен разложением сульфона дивинила, образующегося в результате следующей реакции:



Нагреванием до  $125^\circ$  дивинил может быть регенерирован.

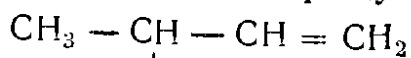
### Анализ дивинила

Удобным способом обнаружения дивинила в газовой смеси могут служить его кристаллические продукты, образующиеся, например, присоединением двух молей брома [19] или двух молей хлора [20].

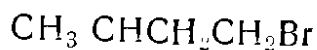
Взаимодействие  $C_4H_6$  с малеиновым ангидридом приводит к кристаллическому продукту с т.пл.  $103-104^\circ$  [21].

Был также разработан метод идентификации  $C_4H_6$ , согласно которому на мономер действуют сухим  $HBr$ , растворенным в ледяной  $CH_3COOH$ , при температуре около  $0^\circ$  [22].

Выделенный продукт идентифицируют по т.кип.



т.к.  $103^\circ$



т.к.  $172^\circ$

Количественно дивинил в смесях с другими насыщенными и ненасыщенными углеводородами может быть определен либо на основе реакции с малеиновым ангидридом, либо адсорбцией раствором азотнокислой ртути в сочетании с гидрогенизацией.

Определение содержания дивинила с помощью малеинового ангидрида проводят в специальном приборе [23], в котором через расплавленный малеиновый ангидрид пропускается 5—6 раз до постоянного объема замеренная в бюретке газовая смесь. Расчет анализа производится с приведением к одной и той же температуре начального и конечного объемов.

Бутадиен при температуре расплавленного малеинового ангидрида реагирует количественно с образованием ангидрида тетрагидрофталевой кислоты. В анализируемом газе не должен присутствовать  $C_2H_2$  [23<sup>a</sup>].

Согласно второму методу, отмеренный объем смеси углеводородов, который не должен содержать  $C_2H_2$  и его гомологи, пропускают через раствор  $Hg(NO_3)_2$  в газоанализаторе Орса. При этом происходит поглощение всех ненасыщенных углеводородов (олефинов,  $C_4H_6$ ). Затем измеряют объем газа, а тем самым и объем углеводородов. В другом образце количество ненасыщенного углеводорода определяют гидрогенизацией, на которую берут отмеренный объем сухого  $H_2$ . Процесс ведут на никелевом катализаторе до прекращения уменьшения объема газовой смеси. Из объема израсходованного водорода и объема непоглощенного газа вычисляют содержание дивинила. Это определение точнее, чем с малеиновым ангидридом [24].

Из испытуемого образца должна быть устранена  $CO$ , которая уже в количестве 0,03% дезактивирует ката-

лизатор гидрогенизации. Продолжительность гидрирования над палладиевым или никелевым катализатором на холоду составляет 5—7 минут, продолжительность всего анализа 12—15 мин [25].

Реакция с хиноном, приводящая к образованию циклических соединений, может также служить методом количественного определения дивинила.

Определение проводится следующим образом. В реактор, в котором находится хинон с растворителем (фенолом), из бюретки подается газ при температуре 120°. Продукт конденсации бутадиена с бензохиноном представляет собой черное густое масло, растворимое в 5% растворе NaOH, нерастворимое в бензоле, ксилоле, хлороформе. По сравнению с описываемым методом, определение дивинила с помощью малеинового ангидрида является более точным и быстрым [26].

Для определения содержания  $C_4H_6$  в промывных водах поступают следующим образом. Мономер вытесняется из отмеренного объема жидкости углекислым газом. Последний поглощается KOH, одновременно осушающим остаток непоглощенного газа. В осушенном углекислом газе бутадиен определяется или обычным способом, в газоанализаторе Орса, или спектрофотометрическим методом [27].

Ацетилен, даже в количестве сотых долей процентов, замедляет полимеризацию и сильно влияет на качество каучука. Наиболее пригодным является колориметрический метод определения его в смеси. Этот метод основан на образовании окрашенных коллоидных растворов при пропускании газовой смеси через реактив Илосвая [28,29]. Этим способом можно определить присутствие ацетилена в дивиниле-ректификате с достаточной точностью.

Содержание бутиленов в дивиниле определяют путем измерения диэлектрической проницаемости газообразного или жидкого анализируемого образца [30, 31].

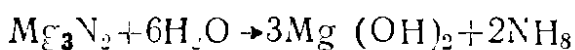
Это определение основано на том, что величины диэлектрической проницаемости дивинила и бутиленов резко отличаются друг от друга.

Непрерывный аналитический метод контроля состоит в отборе пробы в специальном приборе. В пробе измеряется отношение жидких компонентов к газообразному продукту [32].

В настоящее время при анализе дивинила большое применение находит измерение инфракрасных или ультрафиолетовых спектров [33,34]. Если анализируемая смесь содержит компоненты, которые поглощаются только в ультрафиолетовой области, то анализ такой смеси облегчается. Это используется при спектрофотометрическом анализе дивинила в присутствии других углеводородов  $C_4$ , так как дивинил поглощает волны длиной около  $2150 \text{ \AA}$ , в то время как парафины и олефины в этой области не поглощают.

Влага в дивиниле определяется или колориметрическим путем или титрованием. Согласно первому способу [35] присутствующая в мономере вода выделяет эквивалентное количество ацетилен из карбида кальция. Этот способ позволяет определять любые содержания влаги в любой навеске дивинила. Недостаток метода — его продолжительность (3–4 часа).

Способ определения влаги в дивиниле титрованием основан на количественной реакции разложения  $Mg_3N_2$  водой, предложенной Дитрихом и Конрадом [36,37] по следующему уравнению:



Выделившийся  $NH_3$  титруется 0,1N раствором  $H_2SO_4$ .

Согласно второму способу образец газообразного дивинила пропускают через безводный охлаждаемый ацетон, поглощающий воду. Затем прибавляют известное количество хлористого ацетила и выделившийся  $HCl$  оттитровывают 0,1 н. раствором  $NaOH$  [38]

$$\% \text{ влаги} = \frac{0,18 \times [a - (z + c)]}{\text{нав. в г}} \cdot 1 \text{ мл } 0,1 \text{ N NaOH} = 0,0018 \text{ г } H_2O.$$

Для определения малых количеств дивинила в газовой смеси был разработан прибор, описанный Ивановым [39].

Спирт в дивиниле определяют окислением раствором  $K_2Cr_2O_7$  известной концентрации; избыток окислителя оттитровывается раствором  $Na_2S_2O_3$  [40].

Для определения этилового спирта в дивиниле рек-

тификацией был разработан метод, состоящий в следующем. Из отмеренного объема испытуемой пробы делается водная вытяжка, а из водного раствора избытка брома удаляют ненасыщенные углеводороды. Для удаления избытка брома добавляют концентрированный раствор щелочи. Затем воду разгоняют, добавляют  $K_2Cr_2O_7$ ,  $H_2SO_4$  и нагревают. Избыток окислителя оттитровывают  $Na_2S_2O_3$ . Метод довольно точный.

Принцип определения окиси углерода спектральным методом заключается в образовании карбоксигемоглобина [41].

Метод количественного определения  $O_2$  основан на окислении солей марганца. Количество  $O_2$  определяется затем косвенно йодометрическим титрованием [42].

В последнее время большое распространение получили методы анализа дивинила с помощью газовой хроматографии, а также фотометрией.

Был разработан анализ смеси дивинила, изомеров бутана и бутилена методом газо-жидкостной распределительной хроматографии [43].

Смесь бутана, изобутана, дивинила, изобутилена,  $\alpha$ -бутилена, транс- $\beta$ -бутилена, цис- $\beta$ -бутилена, пропилена, пропана и метана разделялась на термостатированной колонке из молибденового стекла, заполненной кизельгуром с нанесенным на него диметилформальдегидом, насыщенным раствором  $AgNO_3$  в этиленгликоле, фурфуролом или нитробензолом. Газом-проявителем служит азот.

Анализ дивинила в смесях предложено определять также посредством газо-жидкостной хроматографии на колонках при  $20-40^\circ$ , содержащих диенофильную стационарную фазу (например, хлормалеиновый ангидрид) [44]. При этом большая или меньшая часть диолефинов в зависимости от скорости газа-проявителя вступает в реакцию Дильса—Альдера со стационарной фазой. В результате высота пиков диолефинов на хроматограммах меняется с изменением скорости газа-проявителя. Этим методом можно различать диолефины с разной реакционной способностью, например, транс- и цис-изоформы.

Небольшие количества дивинила могут быть обнаружены фотометрическим методом [45], заключающимся в фотометрировании продуктов реакции дивинила с *p*-нитрофенилдиазонийхлоридом.

1. Лебедев С. В., Жизнь и труды, Химтеорет. (1938)
2. Frank R. L., Biegen I. R., a. o., Ind. Eng. Chem., 39,893 (1947)
3. Lee H., Horsley, a. o., Амер. пат. 2,363,527 (1944)
4. Smith A. S., Ing. Eng. Chem., 37,1047 (1945).
5. Craig D., Амер. пат. 2,419,335 (1947)
6. Craig D., Амер. пат. 2,318,988 (1942)
- 6a. Woerner R., Амер. пат. 3,026,253 (1962)
7. Девятых Т. Г., Зорин А. Д. и др., ЖПХ, 35,7 (1962)
8. Ind. Eng. Chem., 69, N3 (1962)
9. Krönig Walter и др., Пат. ФРГ 1112729 (1962)
10. Frank J. Soday, Амер пат. 2,398,710 (194 )
11. Ischopp Lloyd, Амер. пат. 3,000,794 (1961)
12. Nützel K., Gröne Heinz, Пат. ФРГ 1121604 (1962)
13. Daley H. G., Crowley D. J., a. o., Амер. пат. 2,386,770 (1945)
14. Morrell C. E., Paltz W. J., a. o., Trans Amer. Inst. Chem, Eng., 42, 473 (1946)
15. Morrell C. E., a., o., Амер. пат. 2,429,134 (1947)
16. Sawdon W. A., Petrol. Eng., 15, 8,162, 164, 168 (1948)
17. Wolk L., USA Pat., 2,386,734 (1945)
18. Богданов М. И., Крушинская Е. П., Авт. свид. СССР, 137114, 40362; РЖХ, 16 (1963)
19. Сорокин В., Беликова А., ЖХП, 1,28 (1925)
20. Muskat E., Northrup H. E., J. Am. Chem Soc., 52, 4043 (1930)
21. Diels O., Alder K., Апп., 46<sup>0</sup>, 93, 113 (1923); 68 (1929)
22. Сорокин В., Беликова А., Богданова О., Журнал резиновой промышленности, 5, 4, 26 (1931)
23. Коротков А. А., Синтетический каучук №4, 23 (1933)
- 23a. Tropsch H., Mattox W. I., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 6,104 (1934)
24. Cuneo I. F., Schwitzer R. I., Ind. Eng. Chem., Anal Ed. 15,508
25. Долгопоск Б. А., Синтетический каучук, 5,11 (1935)
26. Долгопоск Б. А., Синтетический каучук, 2,29 (1934)
27. Webber L. A., Barks C. E., Anal. Chem., 24,106 (1952)
28. Чернявская Т. Ф., Синтетический каучук, 2,29 (1936)
29. Hosvaу Ber., 32,26 (1899)
30. Перумова Е. Д., Труды Опытного завода синтетического каучука, 4,199 (1935)
31. Пушии П. П., Труды Опытного завода синтетического каучука, 4,210 (1935)
32. Скашков А. С., Синтетический каучук, 5,39 (1936)
33. Brady L. J., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 16,422 (1944)
34. Rosenbaum E. J., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 17,794 (1947)
35. Второва Е. И., Синтетический каучук, 4,29 (1934)
36. Dietrich K. H., Conrad C., Z. Angew. Chem., 44, 532 (1931)

37. Шаталов В. П., Синтетический каучук, 4,31 (1936)  
38. Levin H., a. o., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 17, 212 (1945)  
39. Иванов А. А., Горелова А. Р., Синтетический каучук, 4,16 (1933)  
40. Белецкий Ю. А., Мильчо Е. М., Синтетический каучук, 2,27 (1936)  
41. Второв Е. М., Синтетический каучук, 4,29 (1936)  
42. Taylor G. W., Alexander D. S., Anal. Ed., 24, 1083 (1952)  
43. Девятых Г. Г., Зории А. Д. и др., Научные доклады высшей школы, Химия и химическая технология № 4,324 (1958)  
44. Цеханская Т. В., Мушкина Е. Б., Журнал аналитической химии, 16,1 (1961)  
45. Herzberg Minzly Y. и др. Bull. Res. Council. Israel A 10, 2,86 (1961); РЖХ, 7D. 58 (1962)
-

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение . . . . .	3
Глава I. Методы получения дивинила . . . . .	5
Получение дивинила пиролизом нефти и нефтепродуктов . . . . .	6
Получение дивинила из этилена и ацетилена . . . . .	8
Получения дивинила дегидрогалогенированием газообразных производных парафиновых, олефиновых и циклических углеводородов . . . . .	11
Получение дивинила из замещенных аминов . . . . .	14
Получение дивинила из этилового спирта и других кис- лородсодержащих соединений . . . . .	16
Получение дивинила из других кислородсодержащих со- единений . . . . .	25
Получение дивинила из $\text{CH}_3\text{O}$ , $\text{CH}_3\text{CHO}$ и непредельных углеводородов . . . . .	29
Получения дивинила из соединений циклического и али- циклического рядов . . . . .	30
Получения дивинила дегидрированием бутана, бутиленов и пиролизом нефтяных газов . . . . .	31
Литература . . . . .	31
Глава II. Физические и химические свойства дивинила . . . . .	35
Физические свойства дивинила . . . . .	35
Строение дивинила . . . . .	37
Конформация бутадиена . . . . .	39
Квантово-механическая трактовка сопряженных систем . . . . .	40
Химические свойства дивинила . . . . .	41
Реакции присоединения . . . . .	41
а) гидрирование . . . . .	42
б) галогенирование . . . . .	43
в) приосаждение гетероатомных соединений . . . . .	45
г) гидрогалогенирование . . . . .	46
д) хлорирование дивинила . . . . .	47
е) присоединение органических, минеральных кислот, меркаптанов и $\text{H}_2\text{S}$ к дивинилу . . . . .	48
ж) присоединение к дивинилу аммиака, аминов, . . дiazосоединений парафинового ряда и фосфорис- тых соединений . . . . .	49
з) присоединение к дивинилу свободных радикалов . . . . .	50
и) присоединение к дивинилу ароматических и гете- роциклических соединений . . . . .	51
к) взаимодействие дивинила с другими галогениро- ванными органическими соединениями . . . . .	53
л) взаимодействие дивинила с $\text{CH}_3\text{O}$ , диметилфор- малем, $\text{CO}$ и нитрилами . . . . .	56
Реакции компрессионного образования . . . . .	57
Реакции замещения . . . . .	59

Реакции окисления . . . . .	60
Взаимодействие дивинила с роданом и $N_2O_4$ . . . . .	61
Реакция метилена с бутадиеном - 1,3 . . . . .	61
Диеновые синтезы . . . . .	61
Конденсация дивинила с гетеродиенофилами . . . . .	74
Присоединение кремнийсодержащих соединений к дивинилу . . . . .	76
Литература . . . . .	76
<b>Глава III. Полимеризация и сополимеризация бутадиена</b> . . . . .	84
Эмульсионная полимеризация дивинила . . . . .	92
Топография полимеризации . . . . .	93
Бутадиенстирольный каучук . . . . .	99
Сополимеры с дихлорстиролом . . . . .	105
Сополимеры дивинила с другими мономерами . . . . .	107
Сополимеризация дивинила с диеновыми углеводородами . . . . .	107
Бутадиен-нитрильный каучук . . . . .	108
Бутадиен-винилпиридиновые каучуки и метил-винилпиридиновые каучуки . . . . .	110
Тройные сополимеры дивинила, стирола и 2-метил-5 винилпиридина . . . . .	111
Новые виды дивиниловых каучуков . . . . .	112
Новые катализаторные системы полимеризации дивинила . . . . .	115
Литература . . . . .	115
<b>Глава IV. Промышленные способы получения дивинила</b> . . . . .	120
1. Получение дивинила из этилового спирта . . . . .	120
Выделение дивинила из контактного газа . . . . .	124
2. Получение дивинила дегидрированием бутана и бутиленов . . . . .	125
Двухстадийное дегидрирование бутана . . . . .	127
а) дегидрирование н-бутана в реакторе с внешним обогревом на неподвижном катализаторе . . . . .	127
б) дегидрирование н-бутана в реакторе без внешнего обогрева на пылевидном катализаторе в „ кипящем слое“ . . . . .	130
в) дегидрирование н-бутана без внешнего обогрева с движущимся шариковым катализатором . . . . .	132
Каталитическое дегидрирование н-бутиленов . . . . .	133
Технологическая схема дегидрирования н-бутиленов . . . . .	134
Выделение бутилен-дивинильной фракции из контактного газа дегидрирования бутиленов . . . . .	137
Одностадийное дегидрирование бутана . . . . .	137
3. Получение дивинила из ацетилена . . . . .	140
4. Получение дивинила из бутиндиола-1,4 . . . . .	142
5. Лабораторные способы получения дивинила . . . . .	143
Литература . . . . .	144
<b>Глава V. Считка и анализ дивинила</b> . . . . .	146
Азеотропная дистилляция . . . . .	148
Экстрактивная дистилляция . . . . .	148
Хемосорбция . . . . .	150
Анализ дивинила . . . . .	151
Литература . . . . .	156