

МОНОМЕРЫ

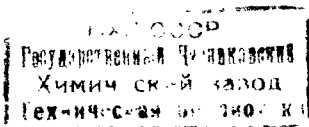
СБОРНИК СТАТЕЙ

2

Перевод с английского
Г. С. КОЛЕСНИКОВА

Под редакцией
проф. В. В. КОРШАКА

7403



И * Л

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
Москва—1953

11

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемая вниманию читателей книга «Мономеры», сборник 2, представляет собой продолжение серии сборников, издаваемых в США под редакцией Блаута, Хохенштейна и Марка, первый выпуск которой был издан в переводе на русский язык в 1951 г. (Мономеры, Издательство, М., 1951). Второй сборник содержит семь статей, посвященных описанию физических и химических свойств, методов получения и испытания и методов полимеризации следующих важных ненасыщенных соединений — мономеров: акриловой кислоты, различных эфиров акриловой и метакриловой кислот (кроме метилметакрилата, описанного в первом сборнике), N-винилкарбазола, 2-, 3- и 4-винилпиридино, простых виниловых эфиров и стирола. Хотя первый сборник содержал статью, посвященную стиролу, однако новая статья, помещенная в настоящем сборнике, содержит значительно более подробное описание свойств, способов получения, методов анализа, полимеризации и сополимеризации этого важного мономера.

Следует отметить, что главную ценность сборника представляют таблицы, графики и другие справочные цифровые данные, необходимые исследователю или инженеру, работающему в области получения и применения высокомолекулярных соединений. Что касается сведений о химических свойствах описываемых веществ, то все статьи дают неполные сведения.

Настоящей книге свойствен тот же недостаток, что и предыдущему сборнику: составители игнорируют значительное количество работ русских и советских химиков, имеющих приоритетное значение. Например, в главе о простых виниловых эфирах не упоминается о работах великого русского ученого А. М. Бутлерова. Между тем синтезированный А. М. Бутлеровым β , β' -диметилвинилэтиловый эфир, названный им этилизопропильным эфиром, явился первым представителем этого класса соединений [А. М. Бутлеров, ЖРХО, 2, 192 (1870)]. Точно так же не указывается на приоритет выдающегося русского ученого А. Ф. Фаворского в открытии способа получения виниловых эфиров взаимодействием ацетиленовых углеводородов со спиртами в присутствии едкого кали [А. Е. Фаворский, ЖРХО, 19, 414 (1887); 20, 414 (1888)].

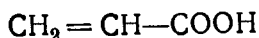
Мы сочли необходимым в принципиальных случаях указать в примечаниях на приоритет русских ученых. При переводе были исключены некоторые места рекламного характера, не представляющие интереса для советского читателя.

Исключительно быстрое развитие и все возрастающее практическое значение высокомолекулярных соединений, широко применяемых в различных областях промышленности и народного хозяйства в виде пластических масс, искусственного и синтетического волокна, пленок, лакокрасочных покрытий и других материалов, привлекают большое внимание к этой области. Настоящий сборник, несмотря на указанные выше недостатки, будет полезен для исследователей и инженеров, работающих в области получения и применения высокомолекулярных соединений, а также может явиться справочным пособием для химика-органика.

В. Коршак.

Дж. Т. Кларк

АКРИЛОВАЯ КИСЛОТА

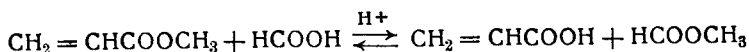


Введение

Акриловая кислота занимает весьма важное положение в химии винильных мономеров, так как она является простейшей ненасыщенной карбоновой кислотой, способной к полимеризации. Вследствие того, что синтез и химические свойства акриловой и полиакриловой кислот несколько отличаются от синтеза и свойств эфиров акриловой кислоты, обзор литературы об акриловой кислоте, включающий литературу до 1948 г., составлен отдельно.

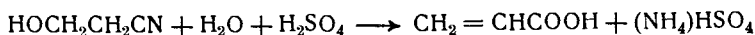
Синтез

ИЗ МЕТИЛАКРИЛАТА



Самым удобным лабораторным методом получения чистой акриловой кислоты является взаимодействие муравьиной кислоты с метиловым эфиром акриловой кислоты, легко доступным в настоящее время [1, 2]. В качестве катализатора следует отдать предпочтение серной кислоте. 184 г (4 моля) муравьиной кислоты, 1032 г (12 молей) метилового эфира акриловой кислоты, 30 г гидрохинона и 2 мл концентрированной серной кислоты кипятят в колбе, снабженной колонкой высотой 91,5 см, с регулируемым отбором, до тех пор, пока температура в верхней части колонки не понизится до 32°. Метиловый эфир муравьиной кислоты по мере его образования отгоняют, на что требуется 8—12 час. Когда образование этого эфира прекратится, отгоняют избыток метилового эфира акриловой кислоты при 140 мм (т. кип. около 35°), после чего выделяют акриловую кислоту (т. кип. 56° при 25 мм); выход 231 г (88% теоретического). Применение уксусной кислоты вместо муравьиной дает значительно худшие результаты.

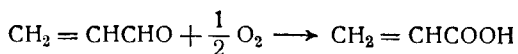
ИЗ ЭТИЛЕНЦИАНГИДРИНА



К 71 части этиленциангидрина и 2 частям медной фольги при перемешивании и охлаждении смесью льда с солью прибавляют в течение получаса 98 частей концентрированной серной кислоты

уд. веса 1,84. Добавляют 18 частей воды и смесь осторожно нагревают с обратным холодильником. При 80° начинается довольно энергичная реакция; нагревание следует прекратить и, если необходимо, прибегнуть к охлаждению. Температура может повыситься до 130—140°, но она быстро понижается. Нагревание продолжают в течение 16 час. при 95°. Реакционную смесь охлаждают и полутвердую массу кристаллов бисульфата аммония экстрагируют 140 частями ацетона, содержащего 0,5 г гидрохинона. После удаления ацетона фракционированной перегонкой выделяют 51 часть (выход 68%) продукта с т. кип. 132—141° [3—5].

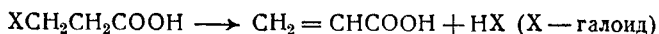
ОКИСЛЕНИЕ АКРОЛЕИНА



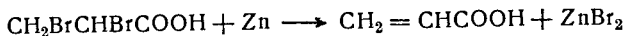
Акролеин может быть окислен в жидкой фазе воздухом при 20—40° в присутствии катализаторов (серебро [6] или ванадиевая кислота [7—9]) и при применении в качестве растворителей анизола [10] или ледяной уксусной кислоты; последнюю применяют чаще. Указывается, что выходы составляют 65—90%, считая на израсходованный акролеин. Неразрешенным затруднением, возникающим при проведении этой реакции, является образование взрывчатых перекисей.

Классическим синтезом акриловой кислоты является окисление акролеина окисью серебра в присутствии щелочи [11, 12]. Выход акриловой кислоты при этом редко превышает 30%, повидимому, вследствие сильной полимеризации и легкого образования натриевой соли гидракриловой кислоты [13].

ИЗ β-ГАЛОИДОПРОПИОНОВЫХ КИСЛОТ

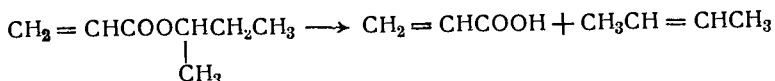


β-Хлорпропионовая кислота, полученная из акролеина с выходом 50%, при взаимодействии с 10—25-процентным раствором едкого натра или соды дает натриевую соль акриловой кислоты с выходом 80%; отщепление галоидоводорода может быть проведено в паровой фазе при 180—270° [14]. Например, 108 г (1 моль) β-хлорпропионовой кислоты, в которой предварительно был растворен 1% гидрохинона [15], растворяют в 100 мл воды, к этому раствору прибавляют 800 мл 10-процентного раствора едкого натра и смесь кипятят 15 мин. Более продолжительное кипячение не нужно и нежелательно. Прибавляют вычисленное количество серной кислоты (1,07 моля) и смесь экстрагируют тремя порциями эфира, по 1 л каждая. Перегонка в присутствии 1% гидрохинона дает акриловую кислоту с т. кип. 47—52° при 14 мм; выход 80%.

ИЗ α , β -ДИГАЛОИДОПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ

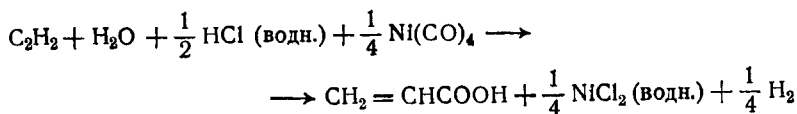
Обработка смеси воды и α , β -дибромпропионовой кислоты (полученной из аллилового спирта с выходом 55%) цинковой пылью дает акриловую кислоту в виде водного раствора; выход 90% [16]. При применении меди [17], алюминия или железа [18] получаются более низкие выходы.

ПИРОЛИЗОМ АКРИЛОВЫХ ЭФИРОВ



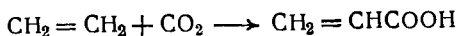
Пиролиз вторичного бутилового эфира акриловой кислоты при 500° или этилового эфира акриловой кислоты при 570° приводит к образованию акриловой кислоты с выходом 90—97% [1]. Время контакта имеет второстепенное значение.

ИЗ АЦЕТИЛЕНА

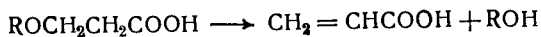


Синтезы по этому методу рассмотрены в главе «Эфиры акриловой кислоты», стр. 14.

ИЗ ЭТИЛЕНА



Акриловая кислота с выходом 10% получается при пропускании углекислоты и этилена при 200—300° над силикагелем, пропитанным фосфорнокислым железом [2, 19].

ИЗ β -АЛКОКСИПРОПИОНОВЫХ КИСЛОТ

118 частей β -этоксипропионовой кислоты, 5 частей *n*-толуолсульфокислоты и 2 части гидрохинона нагревают при температуре ниже температуры кипения акриловой кислоты. Смесь акриловой кислоты и ее этилового эфира разделяют перегонкой [20, 21].

ДРУГИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Были описаны синтезы акриловой кислоты из акрилонитрила [21], хлористого винилидена [22], пропилена [23], малеинового ангидрида [24], формальдегида и малоновой кислоты [25] и из

циануксусной кислоты и диметиламина [26]*. Окисление метилвинилкетона гипохлоритом также приводит к образованию акриловой кислоты [27].

Физические свойства акриловой кислоты

Физические свойства акриловой кислоты см. в таблице.

Температура кипения		Температура плавления °С	n_D^t	d_4^t	Ссылка на литературу
°С	мм рт. ст.				
141,6	760	—	—	1,0600 (12°)	29
140	760	7—8	—	—	30
141	760	7	—	—	11
141	760	10,2	—	—	17
139—141	760	—	—	—	26
140	753	13	—	—	33
71	50	—	1,4210 (20°)	1,0487 (20°)	1
70—71	30	—	—	—	28
48,5	15	12,3	1,4224 (20°)	1,0511 (20°)	29
42	14	—	—	—	32
46—48	13	13	—	—	31
39,5—40,2	12	—	—	—	36
48—50	10	—	—	—	35
—	—	12,6	—	—	34

Теплота нейтрализации акриловой кислоты равна 13,85 ккал/моль, а теплота сгорания при постоянном объеме составляет 327,9 ккал/моль [37]. Константа диссоциации при 25° по одним данным $5,50 \cdot 10^{-5}$ [33], по другим — $5,56 \cdot 10^{-5}$ [38]. Коэффициент распределения между эфиром и водой $\frac{C_{H_2O}}{C_{эфир}}$ при 25° равен 5,504; при $C_{эфир} = 0,0574$ и 0,440 при $C_{эфир} = 0,604$ [39]. Теплота полимеризации при 25° 18,5 ккал/моль [40]. Акриловая кислота смешивается во всех отношениях с водой и органическими растворителями. Спектры комбинационного рассеяния света акриловой кислоты и ее эфиров описаны Кольраушем [36].

Токсичность

Указано, что акриловая кислота является «едкой» [3], но, повидимому, она не более токсична, чем уксусная кислота.

* А. Е. Фаворский описал в 1895 г. способ получения акриловой кислоты из несимметричного дихлорэтана [А. Е. Фаворский, J. рг. Chem., 51, 551 (1895)]. (Прим. ред.)

Анализ

Самым простым аналитическим определением акриловой кислоты является определение эквивалента нейтрализации, поскольку акриловая кислота по силе близка к уксусной. Для идентификации акриловой кислоты предложено получать ее нерастворимую ртутную соль, кристаллы которой имеют характерную форму [16]. Скорость присоединения брома к акриловой кислоте равна примерно 0,01 скорости присоединения брома к стиролу [41]. Она заметно возрастает в присутствии бромистого водорода (и, повидимому, бромистого натрия) [42, 43] при применении уксусной кислоты в качестве растворителя. Однако титрование, основанное на присоединении брома по двойной связи, осложняется легким присоединением бромистого водорода к акриловой кислоте. Установлено [44], что ни бромистый иод, ни родан не пригодны для титрования акриловой кислоты.

Полимеризация акриловой кислоты *

Акриловая кислота, не содержащая перекисных соединений, не полимеризуется в атмосфере азота даже при 180° [31]. В отсутствие перекисей полимеризация не происходит также и в присутствии медных, железных, хромовых, свинцовых и ртутных солей акриловой кислоты [45], а катализаторы кислого типа (например, SnCl_4) просто присоединяются к акриловой кислоте [15, 46]. Кислород тормозит фотохимическую полимеризацию [32], но в небольших количествах он ускоряет термическую полимеризацию при температурах ниже 100°. Таким образом, акриловая кислота полимеризуется, повидимому, только по «свободнорадикальному», а не по «ионному» типу.

Термическая полимеризация акриловой кислоты ниже 100° несколько затруднительна, но выше 100° полимеризация может протекать очень быстро и ее регулирование в некоторой степени затрудняется. Поэтому полимеризацию лучше всего проводить в водном растворе в присутствии перекиси водорода [31], в присутствии перекиси бензоила при 50—60° или при освещении.

Полиакриловая кислота, полученная выше 100°, имеет низкий молекулярный вес [15] и даже полимер, полученный полимеризацией в блоке в присутствии перекисей при 80°, может быть нерастворимым. Полимеризация в кислом растворе при 80° в присутствии перекиси бензоила дает, повидимому, линейный полимер с большой длиной цепи [34]. Стабильная модификация полиакриловой кислоты является белым порошком, нераствори-

* С. В. Лебедев исследовал полимеризацию акриловой кислоты [С. В. Лебедев, ЖРФХО, 40, 1138 (1908)]. (Прим. ред.)

мым в мономере. Иногда получается стекловидный полимер, но он всегда превращается в стабильную непрозрачную модификацию в течение нескольких дней при комнатной температуре, несмотря на то, что ни для одной из форм нет доказательства кристаллического строения [31, 34]. Спектр комбинационного рассеяния света полиакриловой кислоты показывает заметное увеличение интенсивности частоты метильной группы по сравнению с ее интенсивностью у мономера [47]. Для получения безводной полиакриловой кислоты проводят полимеризацию в насыщенных углеводородах [48] и отфильтровывают полимер. Полимеризацию акриловой кислоты или ее аммонийной соли в водных растворах можно осуществить с помощью персульфата калия [49, 50].

«Константа» диссоциации полиакриловой кислоты изменяется в широких пределах, в зависимости от концентрации; она не зависит от молекулярного веса [24, 32, 51—53]. Явления ассоциации, наблюдаемые в нейтральных растворах натриевой соли полиакриловой кислоты, полностью маскируются в растворе 2 н. едкого натра [31, 32, 54, 55]. Полиакриловая кислота растворяется или заметно набухает в воде и формамиде, мало растворима в спирте и не растворима в бензоле, галоидсодержащих растворителях, ацетоне и уксусной кислоте [15].

Химические свойства

Акриловая кислота вступает в реакции присоединения, характерные для эфиров акриловой кислоты. Однако Хёрд [56] нашел, что натриевая соль акриловой кислоты не реагирует с сероводородом или сернистым натрием даже при 100°, в отличие от эфиров акриловой кислоты. Акрилогидракриловая кислота $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ получается нагреванием акриловой кислоты в фуране в течение нескольких часов при 160° [57]; еще Дильс и Альдер сообщили об образовании предполагаемого продукта присоединения [58]. Холмберг [35, 59] получил производные β -тиопропионовой кислоты из акриловой кислоты и тиофенола или тиоуксусной кислоты. Была исследована скорость присоединения бисульфита натрия к акриловой кислоте при 80° [60].

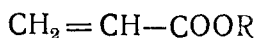
ЛИТЕРАТУРА

1. *Ratchford, Rehberg, Fisher*, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1864 (1944).
2. Ам. пат. 2413889 (1947); С. А., **41**, 2430 (1947).
3. Ам. пат. 2026894 (1936); С. А., **30**, 1393 (1936).
4. Англ. пат. 455087 (1936); С. А., **31**, 1433 (1937).
5. Ам. пат. 2425694 (1947); С. А., **41**, 7410 (1947).
6. Ам. пат. 2288566 (1942); С. А., **37**, 142 (1943).
7. Ам. пат. 2341339 (1944); С. А., **38**, 4272 (1944).
8. Англ. пат. 560166 (1944); С. А., **40**, 1867 (1946).
9. Ам. пат. 2397891 (1946); С. А., **40**, 3767 (1946).

10. Ам. пат. 2386365 (1945); С. А., **40**, 350 (1946).
11. *Wöhler*, J. pr. Chem., **61**, 200 (1900).
12. *Moreau*, Ann. chim. [7], **2** 145 (1894).
13. *Pressman*, *Lucas*, J. Am. Chem. Soc., **64**, 1953 (1942).
14. Герм. пат. 607483 (1934); С. А., **29**, 1835 (1935).
15. *Staudinger*, *Urech*, Helv. chim. Acta, **12**, 1107 (1929).
16. *Billmann*, J. pr. Chem., **61**, 215 (1900).
17. *Billmann*, J. pr. Chem., **61**, 491 (1900).
18. Герм. пат. 575423 (1933); С. А., **27**, 5756 (1933).
19. Герм. пат. 553179 (1929); С. А., **26**, 4610 (1932).
20. Герм. пат. 729342 (1942); С. А., **38**, 379 (1944).
21. Ам. пат. 2341663 (1944); С. А., **38**, 4272 (1944).
22. Ам. пат. 2408889 (1946); С. А., **41**, 773 (1947).
23. *Kaszuba*, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1227 (1945).
24. Герм. пат. 445565 (1927); С., **1927**, II, 869.
25. *Florence*, Bull. soc. chim., France, [4], **41**, 440 (1927).
26. *Mannich*, Ber., **55**, 3503 (1922).
27. Ам. пат. 2146282 (1939); С. А., **33**, 3397 (1939).
28. *Sudborough*, *Davis*, J. Chem. Soc., **95**, 975 (1909).
29. *Moreau*, *Murat*, *Tampier*, Ann. chim. [9], **15**, 222 (1921).
30. *Linnemann*, Ann., **163**, 95 (1872); **171**, 294 (1874).
31. Штаудингер, Высокомолекулярные органические соединения, ГОНТИ, 1935, стр. 300.
32. *Staudinger*, *Kohlschütter*, Ber., **64**, 2091 (1931).
33. *German*, J. Chem. Soc., **1937**, 1604.
34. *Jenckel*, *Brücker*, Z. phys. Chem., **A185**, 465 (1940).
35. *Holmberg*, Arkiv. Kemi Mineral. Geol., **14A**, N 7 (1940); С. А., **35**, 2113 (1941).
36. *Kohlrausch*, Monatsh., **70**, 377 (1937); С. А., **31**, 7758 (1937).
37. *Moreau*, *Boutain*, J. chim. phys., **18**, 348 (1920).
38. *Dippy*, *Lewis*, J. Chem. Soc., **19** 7, 1008.
39. *Dermer* et al., J. Am. Chem. Soc., **63**, 3524 (1941).
40. *Evans*, *Tyrrall*, J. Polymer Sci., **2**, 387 (1947).
41. *Ingold*, *Ingold*, J. Chem. Soc., **1931**, 2354.
42. *Robertson* и др. J. Chem. Soc., **1937**, 335.
43. *Morton*, *Robertson*, J. Chem. Soc., **1945**, 129.
44. *Caldwell*, J. Am. Chem. Soc., **56**, 2086 (1934).
45. Франц. пат. 851036 (1940); С. А., **36**, 1952 (1942).
46. Ам. пат. 2143924 (1939); С. А., **33**, 2913 (1939).
47. *Monnier*, *Susz*, *Briner*, Helv. chim. Acta, **21**, 1349 (1938); С. А., **33**, 481 (1939).
48. Ам. пат. 2160054 (1939); С. А., **33**, 6999 (1939).
49. Англ. пат. 500475 (1939); С. А., **33**, 5949 (1939).
50. Франц. пат. 841299 (1939); С. А., **34**, 4078 (1940).
51. *Kern*, Z. phys. Chem., **181A**, 249 (1938).
52. *Kern*, Angew. Chem., **51**, 566 (1938).
53. Англ. пат. 460241 (1937); С. А., **31**, 4745 (1937).
54. *Kern*, Z. phys. Chem., **181A**, 283 (1938).
55. *Staudinger*, *Trommsdorf*, Ann., **502**, 201 (1933).
56. *Gershbein*, *Hurd*, J. Am. Chem. Soc., **69**, 241 (1947).
57. *Шерлин* и др., ЖОХ, **8**, 22 (1938).
58. *Diels*, *Alder*, Ann., **460**, 117 (1928).
59. *Holmberg*, Arkiv Kemi Mineral. Geol., **15A**, No 20 (1942); С. А., **38**, 2943 (1944).
60. *Hägglund*, Z. anorg. Chem., **150**, 243 (1926).

Дж. Т. Кларк

ЭФИРЫ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

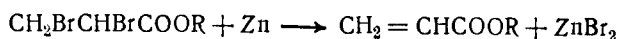


Введение

В последнее время быстро возрастает промышленное значение полимеров эфиров акриловой кислоты. Эти полимеры эластичны, обладают заметной склонностью к адгезии и находят применение в производстве клеящих веществ. Благодаря тому, что реакционная способность их меньше, чем у акрилонитрила, мономеры могут быть использованы в препаративной химии. Настоящий обзор о мономерных эфирах акриловой кислоты доведен до 1948 г. и включает методы их получения и полимеризации.

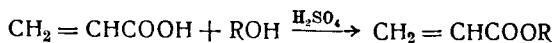
Получение

из эфиров α , β -дигалоидпропионовой кислоты



Роэм [1] рекомендует следующую методику получения метилового эфира акриловой кислоты. К 200 г цинковых стружек, 200 мл метилового спирта и 2 г гидрохинона прибавляют 550 г метилового эфира дибромпропионовой кислоты с такой скоростью, чтобы можно было регулировать самопроизвольно протекающую реакцию. Профильтрованную реакционную смесь промывают 15-процентным раствором хлористого натрия и перегоняют; получают метиловый эфир акриловой кислоты с выходом 77% (считая на аллиловый спирт, из которого была синтезирована дибромпропионовая кислота). Спирт, взятый в качестве растворителя, должен быть тем же, что и спирт, производным которого является эфир; применение серной кислоты, рекомендуемое рядом авторов [2, 3, 4], не является необходимым. Эта методика положена в основу патента [5]. Однако Ипатов [6, 7] сообщил о низких выходах, получающихся при синтезе по этому методу, вероятно, вследствие недостатка ингибитора.

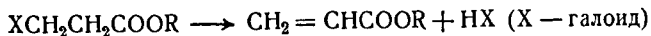
ЭТЕРИФИКАЦИЕЙ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ



Моро и Мюрат [8] получали эфиры акриловой кислоты с выходами 80—90% кипячением акриловой кислоты с избытком спирта

в течение 6 час. в присутствии 10% серной кислоты в качестве катализатора. Подобным же образом был получен β -бромэтиловый эфир акриловой кислоты из этиленбромгидрина [9].

ИЗ ЭФИРОВ β -ГАЛОИДОПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ



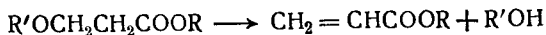
Отщепление галоидоводорода от эфиров β -галойдопропионовой кислоты с помощью хинолина [10], диэтиланилина при 200° [8] 20-процентного спиртового раствора едкого натра [11, 12], безводной соды, концентрированной серной кислоты [13] дает эфиры акриловой кислоты с выходом 75—90%; аналогичные результаты получаются при отщеплении галоидоводорода в паровой фазе при 200° [14]. Марвел сообщил о более низких выходах [15].

ИЗ ЭФИРОВ β -ОКСИПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ



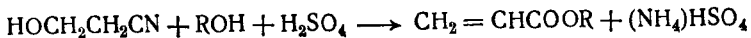
Парофазная дегидратация эфиров гидракриловой кислоты при 200° над силикагелем [16] или над кислым катализатором [17] дает эфиры акриловой кислоты с выходом 60%. В патенте, взятом Штаудингером [18], указано, что хорошие результаты дает перегонка над уксуснокислыми солями щелочных металлов.

ИЗ ЭФИРОВ β -АЛКОКСИПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ



Отщепление метилового спирта при пропускании метилового эфира β -метоксипропионовой кислоты в концентрированную серную кислоту, содержащую ингибитор, при 200° дает метиловый эфир акриловой кислоты с выходом 50% [19], так же как и каталитическое отщепление в паровой фазе над кислым катализатором [16, 20]. Сухая перегонка соответствующего этильного производного над безводным этилатом натрия дает эфир с выходом 70% [21]. Более низкие выходы эфиров акриловой кислоты получают при перегонке эфиров $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR})_2$ над концентрированной серной кислотой при 100—180° [22].

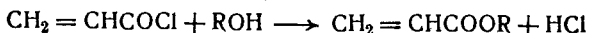
ИЗ ЭТИЛЕНЦИАНГИДРИНА



Эта реакция является основой ряда промышленных процессов производства эфиров акриловой кислоты [23], в частности, и процесса, применявшегося в Германии [24] во время войны. Был взят патент на непрерывный процесс [25]. Ниже приводится методика, пригодная для лабораторного синтеза метилового эфира

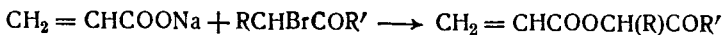
акриловой кислоты [26]. Смесь из 43 г этиленциангидрина, 35 г метилового спирта и 85 г концентрированной серной кислоты нагревают, при перемешивании, до 160°. После отгонки избыточного метилового спирта получается почти чистый метиловый эфир акриловой кислоты.

ИЗ ХЛОРАНГИДИДА АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ



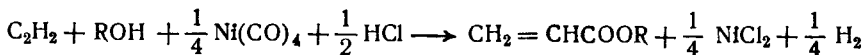
Этим методом в присутствии веществ, связывающих хлористый водород, например соды, углекислого кальция [28, 29] или органического основания, были получены эфиры акриловой кислоты с высокими выходами [27]. Синтез проводят следующим образом: смешивают компоненты с пиридином и оставляют стоять на ночь или повышают температуру до 70° в присутствии твердого основания.

ИЗ СОЛЕЙ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ



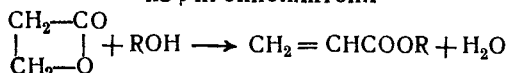
Для получения эфиров акриловой кислоты была использована реакция, сопровождающаяся образованием бромистого натрия в результате взаимодействия соединения, содержащего активный атом брома, с натриевой солью акриловой кислоты; выходы непостоянны [30, 31]. Таким путем получают в водной среде α -акрил-оксипроизводные эфиров или кетонов.

ИЗ АЦЕТИЛЕНА

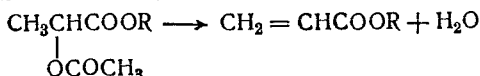


Описано следующее применение реакции оксосинтеза [33]: жидкий карбонил никеля (0,25 моля) прибавляют по каплям к смеси этилового спирта (1 моль) и концентрированной соляной кислоты (0,5 моля) и смесь насыщают ацетиленом при 40°. Этиловый эфир акриловой кислоты получают с почти количественным выходом.

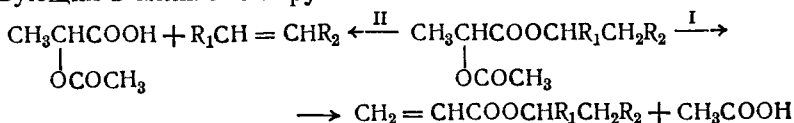
ИЗ β -ПРОПИОЛАКТОНА



В основе этого необычного синтеза лежит реакция β -пропиолактона со спиртом. Смесь, состоящую из 72 частей β -пропиолактона, 50 мл абсолютного спирта, 1 части гидрохинона и 2 мл серной кислоты, кипятят с обратным холодильником, прибавляя постепенно смесь из 22 частей серной кислоты и 50 мл этилового спирта. Через 2 часа смесь перегоняют и выделяют перегонкой эфир; выход 49% [34].

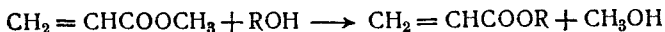
ИЗ ЭФИРОВ α -АЦЕТОКСИПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Пиролиз эфиров α -ацетоксипропионовой кислоты, полученных из молочной кислоты, явился объектом обширных исследований и предшествующих этим исследованиям многочисленных наблюдений [35]. Термическое отщепление уксусной кислоты при 500—550° неизменно дает эфир акриловой кислоты с выходом 70—90% за один проход [36], если не преобладает конкурирующая реакция II, что зависит от числа атомов водорода в β -положении, присутствующих в алкильной группе



Например, при пиролизе циклогексилового эфира α -ацетоксипропионовой кислоты практически не образуется соответствующий эфир акриловой кислоты [37]; ниже обычных получаются выходы в случае β -алкоксиэфиров [38]. Очень хорошие результаты были получены в синтезе ароматических эфиров [39], эфира акрилсвой кислоты и метилгликолата [40] и, частично, метилового эфира акриловой кислоты [36]. Потери вследствие образования окиси углерода, углекислоты и углеводородов низки. Запатентовано интересное видоизменение [41], согласно которому подвергали пиролизу при 550° смесь метилового эфира молочной кислоты и кетена и получили метиловый эфир акриловой кислоты с хорошими выходами.

ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЯ МЕТИЛАКРИЛАТА



Метиловый эфир акриловой кислоты легко получают пиролизом метилового эфира α -ацетоксипропионовой кислоты, как описано выше. Реберг и Фишер [42—44] получили большое число эфиров акриловой кислоты из метилового эфира акриловой кислоты с помощью реакции переэтерификации (или алкоголиза) с выходами 60—95%, считая на взятый спирт, при применении избытка метилового эфира акриловой кислоты в 2—4 раза от теоретического. Обычно в качестве катализатора применяют серную кислоту или *n*-толуолсульфокислоту, поскольку применение кислого катализатора не вызывает потерь вследствие полимеризации; в некоторых случаях при применении спиртов, чувствительных к кислым катализаторам, необходимо применять изопробилат алюминия [45]. Разработана подробная методика, пригодная для лабораторного

синтеза и, вероятно, для промышленного получения высших эфиров акриловой кислоты [46]. 371 г (5 молей) бутилового спирта, 861 г (10 молей) метилового эфира акриловой кислоты, 20 г гидрохинона и 10 г *p*-толуолсульфокислоты кипятят до тех пор, пока температура паров в верхней части дефлегматора не понизится до 62—63°, т. е. до температуры кипения азеотропа «метилловый спирт — метилловый эфир акриловой кислоты» (содержит 46% метилового эфира акриловой кислоты). Азеотроп отгоняют настолько возможно быстрее. Получают бутиловый эфир с выходом 78—94%. Для удаления метилового спирта в виде азеотропа можно применять петролейный эфир (т. кип. 59—61°) [42]; такой азеотроп кипит при 47—48° и содержит 18% метилового спирта.

ДРУГИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Пиролиз эфира *p*-толуолсульфокислоты и этилгидракрилата $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ [47] дает высокие выходы этилового эфира акриловой кислоты; худшие результаты дает пиролиз α, α' -карбокси-бис [метилпропионата] и α, α' -сульфокси-бис [метилпропионата] [48, 49]. Найдено [35], что пиролиз эфиров β -ацетоксипропионовой кислоты должен дать лучшие результаты, чем пиролиз α -ацетоксипроизводных.

Присоединение акриловой кислоты к олефинам в присутствии кислых катализаторов не было описано в литературе.

При всех операциях синтеза и особенно во время перегонки эфира акриловой кислоты обязательным является наличие ингибитора. Большинство исследователей применяет 0,1—5,0% гидрохинона; в литературе не упоминается о применении значительно более растворимых и более эффективных ингибиторов — третичного бутилпирокатехина и тринитротолуола; очень эффективным ингибитором является пикриновая кислота.

Технические условия и анализ эфиров акриловой кислоты

Анализ эфиров акриловой кислоты, повидимому, чаще всего производят путем омыления эфиров едким натром в водно-спиртовой среде. В литературе указывается, что присоединение брома в сероуглероде является количественным [8], и, вероятно, для анализа может быть применено титрование эфира акриловой кислоты, растворенного в метиловом спирте, насыщенном бромистым натрием (как это применяется в случае метилметакрилата) [50]. Титрование производят раствором брома в метиловом спирте. Присутствие бромистых солей необходимо, так как было найдено, что они заметно ускоряют присоединение брома и к метилметакрилату и к акриловой кислоте [51]. Необходимо учитывать отщепление брома от дибромидов, катализируемое иодистым калием.

Продажный метиловый эфир акриловой кислоты (США) отвечает следующим техническим условиям: чистота 95%; 90% кипит в пределах 79—82°; кислотность (считая на акриловую кислоту) 0,02%; гидрохинона 0,25%.

Этиловый эфир акриловой кислоты отвечает следующим техническим условиям: чистота 97%; 95% кипит между 98 и 102°; кислотность (считая на акриловую кислоту) 0,02%; гидрохинона 0,25% [52].

Физические свойства

Растворимость метилового, этилового и бутилового эфиров акриловой кислоты в воде составляет соответственно 5,2, 1,8 и 0,16% (по весу). Растворимость, повидимому, мало зависит от температуры [52]. Теплота полимеризации метилового эфира акриловой кислоты при 25° равна $20,2 \pm 0,98$ ккал/моль [53]; при 76,8° теплота полимеризации этого эфира составляет $18,7 \pm 0,2$ ккал/моль [54]. Спектры комбинационного рассеяния света различных эфиров описаны Кольраушем [55]. Определены скорости гидролиза эфиров в присутствии кислот [56].

Перечень эфиров акриловой кислоты, описанных в литературе, приведен в табл. 1.

Токсичность

В литературе не имеется заслуживающих внимания данных о токсичности эфиров акриловой кислоты. Если принять во внимание опубликованные исследования о токсичности метилметакрилата [60], то вероятно, что низшие эфиры акриловой кислоты токсичны не более, чем этиловый эфир уксусной кислоты. Однако метиловый эфир акриловой кислоты обладает острым и навязчивым запахом, и поэтому с ним следует обращаться, соблюдая меры предосторожности.

Полимеризация

Чистые эфиры акриловой кислоты, не содержащие ингибитора, склонны быстро полимеризоваться при комнатной температуре, иногда — со взрывом. Мономеры, перегнанные и освобожденные от ингибитора, должны храниться при температуре не выше +5°. При перегонке и в большинстве случаев синтеза с участием эфиров акриловой кислоты мономер должен содержать 0,2—1,0% гидрохинона, а лучше третичного бутилпирокатехина или пикриновой кислоты (пикриновая кислота, в отличие от гидрохинона, не требует кислорода для того, чтобы действие ее, как ингибитора, проявилось полностью).

Для некоторых целей, особенно для полимеризации в эмульсии, ингибитор можно удалить, промывая эфир разбавленным раствором щелочи. В качестве материала для насадки



Таблица 1

ЭФИРЫ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ, ОПИСАННЫЕ В ЛИТЕРАТУРЕ

№ п/п	Эфир	СН ₂ =СНСОО—	Температура кипения		n _D ²⁰ (°С)	d ₄ ²⁰ (°С)	Ссылка на литературу
			н.н. рт. ст.	°С			
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Метилловый **	—СН ₃	760	80,3	—	—	4
			—	—	1,3984	—	94
			761	80,5	1,4117 (18)	0,9558 (18)	8
			—	—	—	—	28
			740	79—80	—	—	35
			—	80,0	1,4031	—	95
			760	79—80	1,4022 (19)	—	55
			—	—	—	—	36
			760	80	1,4040	0,9535	42
			—	—	—	—	22
			760	80,0	1,401 (25)	0,952 (25/25)	52
			270	50	—	—	52
			72	20	—	—	52
2	Этиловый **	—С ₂ H ₅	760	100—102	—	—	1
			760	98,5	—	—	4
			765	101—102	—	—	96
			760	100—101	—	—	47
			744	96—98	—	—	35
			760	99,5—100	1,4022 (19)	—	55
			12	49	—	0,9125	2
			103	43	1,4068	0,9234	42
			760	99,8	1,4072 (18)	0,9238 (18)	97
			—	—	—	—	—

3	<i>n</i> -Пропиловый	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	760 210 40	99,5 60 20	1,404 (25)	0,919(25/25)	52 52 52
4	Изопропиловый	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	760 103 100	119 51,4 123	1,413 (19) 1,413 (19)	— — —	55 4 42
5	<i>n</i> -Бутиловый **	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	760 25 23 8 10 40 760	138—140 59 59 35 39 64 147	1,4130 1,3826 (22) 1,4060 1,4072 (19) 1,4254 (12)	0,9078 0,8935 (22) — 0,8932 0,9117 (12) 0,9121 (15)	8 35 42 46 22 52
6	Изобутиловый	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	760 50	130—134 62	1,3874 (22) 1,4150	0,8498 (22) 0,8896	6 43
7	Вторичный бутиловый	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	760 50	132 60	1,413 (23) 1,4140	0,907 0,8914	29 43
8	Третичный бутиловый	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	26 760	30—31 117—120	1,4074 (19) 1,409 (23)	— 0,885	55 29
9	<i>n</i> -Амиловый	$-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	7	48	1,4240	0,8903	42
10	2-Метилбутиловый	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	10	45	1,4220	0,8871	43

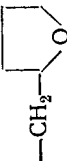
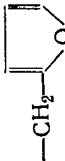
Продолжение табл. 1

№ п/п	Эфир	Связь $\text{CH}_2=\text{CHSOO}-$	Температура кипения		* n_D (°C)	* d_4^* (°C)	Ссылка на литературу
			мм рт. ст.	°C			
1	2	3	4	5	6	7	8
11	3-Метилбутиловый (изоамиловый)	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$	—	—	—	—	22
			7	43	1,4230	0,8911	43
			760	150	—	0,9160	2
			12	74	—	—	8
			760	157—159	—	—	
			27	71—72	1,4287 (12)	0,9070 (12)	
12	3-Пентиловый	$-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2-$	27	63	1,4210	0,8883	43
13	2-Пентиловый (вторичный амиловый)	$-\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2-$	37	71—72	1,417 (24)	0,892 (24)	29
			760	166—170	1,4653	1,0230	7
14	Циклопентиловый	$-\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	49	65—68	1,419 (24)	0,919	29
15	Третичный амиловый	$-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4-$	1,1	40	1,4285	0,8882	42
16	n-Гексильовый		760	182—184	1,4673	1,0275	7,37
17	Циклогексиловый	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2-$	32	88	1,4282	0,8850	43
18	2-Метил-1-пентиловый	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$	20	80	1,4292	0,8912	43
19	2-Этил-1-бутиловый	$-\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2-$	29	71	1,4220	0,8723	43
20	4-Метил-2-пентиловый	$-\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$					
21	n-Гептиловый	$-\text{CH}(\text{CH}_2)_5-$	1,0	57	1,4311	0,8846	42

22	2-Гептиловый	$-\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ CH_3	5,7	66	1,4282	0,8750	43
23	<i>n</i> -Октиловый (каприловый)	$-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	22	107—109	—	—	29
24	2-Этилгексилевый **	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ C_2H_5	0,05	57	1,4360	0,8810	42
25	2-Метилгептиловый (2-октиловый)	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ CH_3	8	85	1,4365	0,8852	43
26	<i>n</i> -Нонилевый	$-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	60	125	—	—	52
27	<i>n</i> -Дециловый	$-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	24	109	—	—	22
28	1-Метилевый	$-\text{C}_{10}\text{H}_{19}$	5,4	79	1,4312	0,8754	43
29	5-Этил-2-нонилевый	$-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ C_2H_5	0,2	76	1,4380	0,8785	42
30	Дигидронордидциклопентадециловый (5,6-дигидроциклопентадиен-4-илевый)		5	118	1,4400	0,8789	42
31	Додециловый ** (лауриловый)	$-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	18	128	1,4624 (15)	0,9310 (15)	8
			5	78—80	1,4628	0,927	15
			4	90—95	1,4591	—	83
			2,2	94	1,4415	0,8758	43
			8	126—133	—	—	84
			0,8	120	1,4400	0,8727	42
			50	190—240	—	—	52
			(600/0)	—	—	—	—
			21	170—185	—	—	29

Продолжение табл. 1

№ п/п	Эфир	3	Температура кипения		* n _D (°C)	* d ₄ (°C)	Ссылка на литературу
			мм рт. ст.	С			
1	2	3	4	5	6	7	8
32	Тетрадециловый	$-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$	0,4	138	1,4468	0,8700	42
33	2-Метил-7-этилдидециловый	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \\ -\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3 \end{array}$	0,3	96	1,4448	0,8685	43
34	Гексадециловый (цетиловый)	$-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$	0,04	148	1,4470 (30)	0,8628 (30)	29, 42
35	Виниловый	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	760	94	—	—	32
36	Аллиловый	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	27	72	1,4390 (9)	0,9945 (9)	8
			760	122	1,4295	0,9410	85
			40	47	1,4320	0,9441	45
37	β-Хлораллиловый	$-\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}_2$ Cl	15	58—60	1,4582	1,1205	86
			29	72	1,4600	1,1243	45
38	γ-Хлораллиловый	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCl}$	34	87	1,4680	1,1385	45
39	β-Метилаллиловый	$-\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}_2$ CH ₃	50	72	1,4385	0,9275	85
			50	68	1,4372	0,9285	45
40	Кроtilовый	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	23	60	1,4422	0,9344	45
41	Метилвинилметилловый	$-\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}_2$ CH ₃	97	70	1,4299	0,9066	45

42	Фениловый	$-\text{C}_6\text{H}_5$	—	—	—	—	28
43	4-Метил-4-пентен-2-иловый	$-\text{CH}-\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}_2$ CH_3 CH_3	12	87—94	1,5210	1,0762	39
44	o-Толиловый	$-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	3	78—79	1,5160	1,050	39
45	Бензиловый	$-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	760	228	1,5232 (8)	1,0690 (8)	8
			8	111			
			760	213	1,5143	1,0573	35
			6	94			
46	o-Хлорбензиловый	$-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ (o)	—	—	—	—	87
47	p-Хлорбензиловый	$-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ (p)	—	—	—	—	87
48	2, 4, 6-Тринитрофенил-этиловый	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$	т. пл.	70	—	—	88
49	Кориный	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$	1,2	108	1,5508	1,0495	45
50	Цитронеллиловый	$-\text{C}_{10}\text{H}_{19}$	5,4	108	1,4500	0,8879	45
51	Гераниловый	$-\text{C}_{10}\text{H}_{19}$	6,2	116	1,4690	0,9121	45
52	Роданиловый	$-\text{C}_{10}\text{H}_{19}$	4,2	107	1,4591	0,9026	45
53	Тетрагидрофурфуриловый		—	—	—	—	89
			2	75	1,4585	1,0643	38
			9	87	1,4580	—	
54	Фурфуриловый		16	93	1,4800	1,1125	45
55	Ацетилметиловый	$-\text{CH}_2\text{OCCCH}_3$	760	99—101	1,4391 (28)	1,0615 (19)	30
56	β-Метоксизтиловый]	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	12	56	1,4272	1,0131	38, 44
57	β-Этоксизтиловый	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	—	—	—	—	22
			23	78	1,4278	0,9813	44
			19	77	1,4270	0,9813	38

Продолжение табл. 1

№ п/п	Эфир	3	Температура кипения		6	7	8
			мм рт. ст.	°С			
1	2	$\text{CH}_2=\text{CHCOO}-$	4	5			
58	β -Бутоксипэтиловый	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	6	80	1,4310	0,9491	38,44
59	β -2-Этилгексилэтоксипэтиловый	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH} \end{array}$	0,5	87	1,4408	0,9215	44
60	β -Феноксипэтиловый	$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4 \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5 \end{array}$	0,6	103	1,5198	1,1035	44
61	β -Бензилэтоксипэтиловый	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH} \end{array}$	0,7	107	1,5075	1,0741	44
62	β -(β -Метоксипэтоксипэтиловый)	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH} \end{array}$	21	117	1,4392	1,0421	44
63	β -(β -Этоксипэтоксипэтиловый)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{OCH}_2 \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH} \end{array}$	4,8	95	1,4401	1,0184	44
64	β -(β -Бутоксипэтоксипэтиловый)	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2 \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH} \end{array}$	0,5	77	1,4398	0,9821	44
65	β -(β -2-Этилгексипэтоксипэтиловый)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2 \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH} \end{array}$	0,4	126	1,4510	0,9685	44
		$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}-\text{O} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$					

66	β -(β -Феноксизтокси)- этиловый	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2$	2,2	145	1,5108	1,1103	44
67	β -Хлорэтиловый	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	20	64—66	1,4490	—	37 10
68	β -Бромэтиловый	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	—	—	—	—	9
69	β -Оксипропиловый	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	—	—	—	—	9
70	β -Цианэтиловый	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	—	—	—	—	90
71	α -Глицерилловый (моно)	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ OH	—	—	—	—	9
72	α , α' -Глицерилловый (ди)	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$	—	—	—	—	9
73	Цианметилловый	$-\text{CH}_2\text{CN}$	4	60	1,4331 (25)	—	91
74	Карбометоксиметил- вый	$-\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	30	99—101	1,4391 (28)	1,0615 (19)	92
75	α -Карбометоксипропи- ловый	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	9	80	1,4357	1,143	40
76	α -Карбоэтоксипропи- ловый	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	2,8	58	1,4320	1,0920	27
77	α -Карбоизопропи- ловый	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	11	77—82	—	—	40
78	α -Карбоизобутоксипропи- ловый	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	0,6	51	1,4290	1,0496	27
79	α -Карбоизобутоксипропи- ловый	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	1,5	58	1,4255	1,0135	27
78	α -Карбо- <i>n</i> -бутоксипропи- ловый	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	0,8	60	1,4330	1,0097	27
79	α -Карбоизобутоксипропи- ловый	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ CH ₃	2,4	80	1,4310	1,0057	27

Продолжение табл. 1

№ п/п	Эфир	3	Температура кипения		* n _D (°C)	d ₄ [*] (°C)	Ссылка на литературу
			ж.ж. рт. ст.	°C			
1	2	3	4	5	6	7	8
80	α-Карбоаллоксизтиловый	$\text{—CH}_2\text{=CHCOO—}$	1,2	62,5	1,4450	1,0540	27
81	α-Карбоциклогексоксиэтиловый	—CHCOO— CH_3	1,0	103,5	1,4578	1,0543	27
82	α-Карбо (метилвинилкарбоксии) этиловый	—CHCOOCH_3 CH=CH_2	0,8	62	1,4418	1,0296	27
83	α-Карбометоксипропиловый	—CHCOOCH_3 C_2H_5	11	85—90	—	—	31
84	Дициклогексиламиноэтиловый	$\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{N(C}_6\text{H}_{11})_2\text{—}$	—	—	—	—	93
85	N-Пиперидиноэтиловый	$\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{N(CH}_2)_5$	—	—	—	—	93
86	Диэтиламиноэтиловый	$\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{N(C}_2\text{H}_5)_2$	—	—	—	—	93

* При 20°, если не указана другая температура (в скобках).

** Продажный препарат. (Производится фирмой «Rohm and Haas».)

ректификационных колонн Барнес [57] рекомендует медь или хром для того, чтобы предотвратить полимеризацию в колонне; можно применять также колонны небольшой высоты. Для замедления полимеризации [58] применяют металлическое железо, медь, хром, цинк, свинец и ртуть или соли этих металлов и акриловой кислоты. Мономерные эфиры акриловой кислоты обесцвечивают едким натром, бисульфитом натрия или цинковой пылью [59].

При обычных условиях полимеризации свободно-радикального типа в блоке, растворе или суспензии, например, при освещении, нагревании или действии перекисей, эфиры акриловой кислоты полимеризуются несколько быстрее метакриловой кислоты *. Кислоты, не присоединяющиеся к двойной связи, не действуют на эфиры акриловой кислоты [61], хотя алкоголяты алюминия [42] в присутствии спиртов, повидимому, вызывают полимеризацию.

Влияние строения эфира акриловой кислоты на общие физические свойства полимера совершенно очевидно, и оно было тщательно исследовано [42, 52, 62, 63]. Обобщая, можно сказать, что чем ниже внутренняя подвижность и чем больше компактность эфирной группы, тем выше будет температура размягчения полимера эфира акриловой кислоты.

Подобно полимерам метилметакрилата полимеры эфиров акриловой кислоты не кристалличны [64]. Имеются, однако, важные отличия полимеров эфиров акриловой от полимеров эфиров метакриловой кислоты. Во-первых, цепь полимера эфира акриловой кислоты по своей природе значительно более гибка, чем цепь полимера эфира метакриловой кислоты, поскольку она не содержит метильных групп, являющихся причиной появления жесткости вследствие ограничения вращения [53]; во-вторых, полимеры эфиров акриловой кислоты склонны к образованию разветвлений и в случае полимеров, полученных при повышенных температурах, могут даже образовывать небольшое число поперечных связей. Вследствие высокой гибкости молекул, малого числа поперечных связей и малых сил межмолекулярного взаимодействия иногда можно ожидать образования «каучукоподобного» полимера при полимеризации эфира акриловой кислоты и особенно в тех случаях, когда полимеризация проводится в отсутствие модификаторов, например меркаптанов или дисульфидов [65]. Эта склонность к образованию разветвлений, отсутствующая, повидимому, в случае метилметакрилата, тесно связана с наличием в полимере атомов водорода в α -положении к карбоалкоксигруппе.

Следовательно, полимеры с наименьшим числом разветвлений должны получаться при проведении полимеризации в эмульсии в

* С. В. Лебедев исследовал кинетику полимеризации метилового, этилового, пропилового, аллилового и изобутилового эфиров акриловой кислоты [С. В. Лебедев, ЖРФХО, 41, 1818 (1909); 42, 949 (1910)]. (Прим. ред.)

присутствии [66] или в отсутствие [67] смачивающих средств в окислительно-восстановительной системе («редокс»-системе) [68] или в безводной среде в присутствии перекиси бензоила и соответствующего сульфида [65] или даже фотохимическим путем [69, 70]. Так как эфиры акриловой кислоты склонны полимеризоваться со значительно большей скоростью, чем стирол или эфиры метакриловой кислоты, причем полимеризация происходит иногда со взрывом, особенно при повышенных температурах, то аппаратуру для проведения полимеризации в эмульсии или в растворе обычно снабжают приспособлениями для регулирования температуры.

В последнее время метиловый, этиловый и бутиловый эфиры акриловой кислоты получили широкое применение при получении клеящих средств и вытесняют, в некоторой степени, винилацетат. В Германии эти эфиры акриловой кислоты полимеризовали в эмульсии [65] с помощью персульфата калия или перекиси водорода в растворе [24]. В водных системах лучше применять в качестве активатора ион двухвалентного железа [50] или проводить полимеризацию в окислительно-восстановительной системе [68]. Для некоторых целей более приемлемы полимеры эфиров акриловой кислоты, полученные полимеризацией в растворе. В этом случае необходимо помнить, что окончательная длина цепей определяется не только обычными соотношениями между скоростями инициирования роста цепи и обрыва ее, но также и процессами переноса цепи. При сравнимых условиях эффективность действия растворителя в качестве переносчика цепи приблизительно параллельна «активности» его атомов водорода, находящихся в α -положении. Другими словами, молекулярные веса полимеров, полученных в растворителях, уменьшаются в следующем порядке в зависимости от применяемого растворителя: алифатические углеводороды, ароматические углеводороды, кетоны, сложные эфиры, органические кислоты, галоидсодержащие растворители, спирты и альдегиды. Перенос цепи растворителем становится более заметным при повышении температуры полимеризации. Для уменьшения вязкости растворов полимеров или суспензий до приемлемых при работе пределов часто необходима добавка переносчиков цепи, например меркаптанов, дисульфидов [65] или альдегидов [24].

Описана сополимеризация эфиров акриловой кислоты с хлористым винилом [71], хлористым винилиденом [72], 1,3-диенами (например, бутадиеном) [73, 74] и даже с изобутиленом [75]; описаны также три- и тетраполимеры [24, 76]. Относительная активность эфиров акриловой кислоты почти не зависит от типа эфирной группы; показано, что эфиры акриловой кислоты настолько же активны (Льюис и Майо), как и хлористый винилиден, но несколько менее активны, чем бутадиен, стирол или

эфиры метакриловой кислоты. Относительная активность при сополимеризации определяется как соотношение констант скоростей: отношения скорости соединения радикала с исходным мономером к скорости соединения данного радикала с другим мономером.

Величины некоторых относительных активностей при сополимеризации при 60° приведены в табл. 2.

Таблица 2

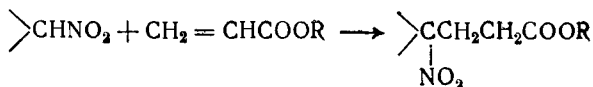
Мономер	Радикал				
	β -хлорэтил-акрилата	метил-акрилата	стирола	хлористого винилидена	винил-ацетата
Стирол	0,10	0,18	(1)	0,085	0,01
β -Хлорэтилакрилат . .	(1)	0,8	0,54	—	—
Метилакрилат	0,8	(1)	0,75	1,0	0,1
Хлористый винилиден	—	1,0	1,85	(1)	0,1
Хлористый винил	—	5	17	3	0,23
Винилацетат	—	9	55	3,6	(1)
Винилэтиловый эфир . .	—	3	90	3	3,0
Аллилацетат	5,5	5	90	6	0,6
Малениновый ангидрид	—	2,4	0,02	10	—

Эфиры акриловой кислоты очень плохо полимеризуются под действием кислотно-основных катализаторов. Обычно преобладает присоединение галоидоводорода или апротонной кислоты (например, SnCl_4), и полимеризация не происходит. Основания, особенно первичные и вторичные амины или алкоголяты, присоединяются к эфирам акриловой кислоты, не вызывая полимеризации.

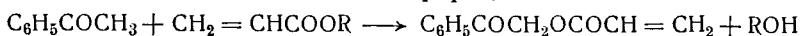
Эфиры акриловой кислоты, подобно акрилонитрилу, всегда присоединяют такие нуклеофильные вещества, как амины, алкоголяты и меркаптаны, также как и галоидоводородные кислоты [78], к атому углерода в β -положении



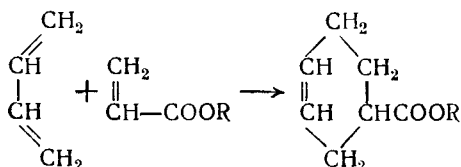
Обзор реакций такого типа дан в специальной брошюре [52]. Так как эфиры акриловой кислоты обладают значительно меньшей реакционной способностью, чем акрилонитрил, то они присоединяются только к реакционноспособным соединениям, содержащим активный атом водорода в α -положении, например к нитропарафинам [79], ацетоуксусному эфиру и родственными им соединениям.



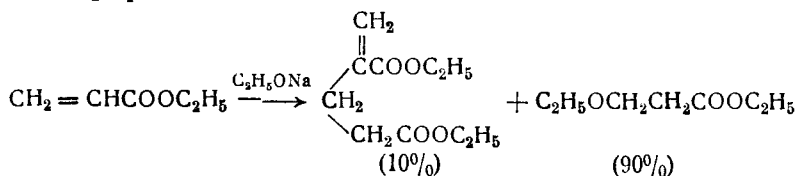
Как и в случае акрилонитрила, новая углерод-углеродная связь образуется у β -атома углерода эфира акриловой кислоты; катализаторами такого присоединения являются сильные основания, например гидроокись бензилтриметиламмония или метилат натрия. Отсутствие присоединения активного водорода в случае эфиров акриловой кислоты часто объясняется тем, что преобладающую роль может играть реакция переэтерификации [80], а не присоединение к двойной связи эфира.



Эфиры акриловой кислоты легко присоединяют бутадиен и другие диены по реакции Дильса—Альдера [81]



Указывают, что этиловый эфир акриловой кислоты и метилат натрия при 80° реагируют с образованием как эфира α -метилглютаровой кислоты, так и этилового эфира β -этоксипропионовой кислоты [82].



ЛИТЕРАТУРА

1. *Roehm*, Ber., **34**, 573 (1901).
2. *Котон, Флоринский*, ЖПХ, **12**, 313 (1939).
3. *Caspary, Tollens*, Ann., **167**, 240 (1873).
4. *Weger*, Ann., **221**, 79 (1883).
5. Герм. пат. 555933 (1932); С. А., **26**, 5964 (1932).
6. *Ипатов*, ЖОХ, **10**, 866 (1940).
7. *Ипатов*, ЖОХ, **15**, 639 (1945).
8. *Moreau, Murat, Tampier*, Ann. chim. [9], **15**, 243 (1921).
9. Ам. пат. 2384119 (1945); С. А., **40**, 2459 (1946).
10. *Marvel*, J. Am. Chem. Soc., **62**, 3495 (1940).
11. Герм. пат. 546141 (1932); С. А., **26**, 3261 (1932).
12. Ам. пат. 1864884 (1932); С. А., **26**, 4345 (1932).
13. Герм. пат. 571524; С., **1931**, II, 1923.
14. Герм. пат. 607483 (1934); ам. пат. 2087466; С. А., **31**, 6259 (1937).
15. *Marvel, Frank*, J. Am. Chem. Soc., **64**, 1675 (1942).
16. Ам. пат. 1890277 (1932); С. А., **27**, 1639 (1933).
17. Франц. пат. 707154 (1931); С., **1931**, II, 1754. ам. пат. 1890277; С. А., **27**, 1639 (1933).

18. Англ. пат. 531968 (1941); C. A., **36**, 496 (1942); **38**, 550 (1944).
19. Герм. пат. 573724; ам. пат. 1934613 (1933); C. A., **28**, 483 (1934).
20. Герм. пат. 729342 (1942); C. A., **38**, 379 (1944).
21. Ам. пат. 2393737 (1946); C. A., **40**, 3127 (1946).
22. Ам. пат. 2390028 (1945); C. A., **40**, 1866 (1946).
23. *Neher*, Ind. Eng. Chem., **28**, 267 (1936).
24. *Kline*, Modern Plastics, **23**, No 2, 152A—152P (1945); C. A., **40**, 1691 (1946).
25. Англ. пат. 561969 (1944); C. A., **40**, 593 (1946).
26. Ам. пат. 1829208 (1932); C. A., **26**, 735 (1932).
27. *Rehberg, Dixon, Fischer*, J. Am. Chem. Soc., **67**, 208 (1945).
28. Ам. пат. 1951782 (1934); C. A., **28**, 3417 (1934).
29. Ам. пат. 2117349 (1938); франц. пат. 818740 (1937); C. A., **32**, 2542, 5000 (1938).
30. Ам. пат. 2376033 (1945); C. A., **39**, 3791 (1945); **41**, 1696 (1947).
31. Ам. пат. 2141546 (1938); C. A., **33**, 3026 (1939).
32. Ам. пат. 2363286 (1944); C. A., **39**, 3178 (1945).
33. *Kline*, Modern Plastics, **23**, No 3, 162 (1945).
34. Ам. пат. 2376704 (1945); C. A., **40**, 1868 (1946).
35. *Burns, Jones, Ritchie*, J. Chem. Soc., **1935**, 400.
36. *Smith, Fisher, Ratchford, Fein*, Ind. Eng. Chem., **34**, 473 (1942); **36**, 229 (1944); **37**, 382 (1945); ам. пат. 2378501 (1945), 2408177 (1946); C. A., **41**, 773 (1947).
37. *Rehberg, Fisher*, J. Am. Chem. Soc., **67**, 56 (1945).
38. *Fein, Ratchford, Fisher*, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1201 (1944).
39. *Filachione, Lengel, Fisher*, J. Am. Chem. Soc., **66**, 494 (1944).
40. *Filachione, Lengel, Fisher*, J. Am. Chem. Soc., **68**, 330 (1946).
41. Ам. пат. 2417748 (1947); C. A., **41**, 3478 (1947).
42. *Rehberg, Fisher*, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1203 (1944).
43. *Rehberg, Faucette, Fisher*, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1723 (1944).
44. Ам. пат. 2396434 (1946); C. A., **40**, 3465 (1946).
45. *Rehberg, Fisher*, J. Org. Chem., **12**, 226 (1947).
46. *Rehberg*, Org. Syntheses, **26**, 18 (1946).
47. *Clemo, Walton*, J. Chem. Soc., **1928**, 725.
48. *Ritchie*, J. Chem. Soc., **1935**, 1054.
49. *Ritchie*, Англ. пат. 424885 (1935); ам. пат. 2265814 (1941); C. A., **36**, 1948 (1942).
50. *Baxendale, Evans*, Trans. Faraday Soc., **42**, 155 (1946).
51. *Robertson* и др. J. Chem. Soc., **1937**, 335.
52. The Monomeric Acrylic Esters, Rohm and Haas Co., Philadelphia (1947).
53. *Evans, Tyrrell*, J. Polymer Sci., **2**, 387 (1947).
54. *Tong, Kenyon*, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2245 (1947).
55. *Kohlrausch*, Monatsh., **70**, 377 (1937).
56. *Salmi*, Ann. Acad. Sci Fennicae, **48A**, No 4 (1937); C. A., **33**, 8173 (1939).
57. Ам. пат. 2241175 (1941); C. A., **35**, 5133 (1941).
58. Франц. пат. 851036 (1940); C. A., **36**, 1952 (1942).
59. *Fein, Fisher*, ам. пат. 2414589 (1947); C. A., **41**, 3117 (1947).
60. *Spealman*, Ind. Med., **14**, 292 (1945).
61. Ам. пат. 2143941 (1939); C. A., **33**, 2913 (1939).
62. *Klein, Pearce*, Ind. Eng. Chem., **28**, 635 (1936).
63. *Du Pont*, Ind. Eng. Chem., **28**, 1160 (1936).
64. *Katz*, Z. phys. Chem., **125**, 321 (1927).
65. Ам. пат. 2396997 (1946); C. A., **40**, 3934 (1946).
66. Ам. пат. 2407107 (1946); C. A., **41**, 314 (1947).
67. *Mast, Smith, Fisher*, Ind. Eng. Chem., **37**, 365 (1945).
68. *Harkins*, J. Am. Chem. Soc., **69**, 1428 (1947).
69. *Melville*, Proc. Roy. Soc., London, **167A**, 99 (1938).
70. Англ. пат. 585179 (1947); C. A., **41**, 4678 (1947).
71. Ам. пат. 2231407 (1941); C. A., **35**, 3366 (1941).

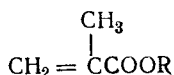
72. Ам. пат. 2404817 (1946); C. A., **40**, 5958 (1946).
73. Англ. пат. 522981 (1940); C. A., **35**, 6025 (1941).
74. Англ. пат. 578846 (1946); C. A., **41**, 1496 (1947).
75. Ам. пат. 2411599 (1946); C. A., **41**, 6080 (1947).
76. Ам. пат. 2419202 (1947); C. A., **41**, 4679 (1947).
77. *Mayo, Lewis, Walling*, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1529 (1948).
78. *Mozingo, Patterson*, Org. Syntheses, **20**, 64 (1940).
79. Ам. пат. 2390918 (1945); C. A., **40**, 2456 (1946).
80. *Hurd*, J. Am. Chem. Soc., **62**, 2184 (1940).
81. *Norton*, Chem. Revs., **31**, 319 (1942).
82. *Goss, Ingold*, J. Chem. Soc., **1925**, 2779.
83. *Frank*, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1509 (1944).
84. Ам. пат. 2414089 (1947); C. A., **41**, 2444 (1947).
85. *Fisher, Rehberg, Smith*, J. Am. Chem. Soc., **65**, 763 (1943); Ам. пат. 2390327 (1945); C. A., **40**, 4258 (1946).
86. Ам. пат. 2388440 (1945); C. A., **40**, 1355 (1946).
87. Ам. пат. 2299740 (1942); C. A., **37**, 1808 (1943).
88. Ам. пат. 2407131 (1946); C. A., **41**, 288 (1947).
89. Ам. пат. 2229997 (1941); C. A., **35**, 2908 (1941).
90. *Ratchford, Rehberg, Fisher*, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1864 (1944).
91. *Mowry*, J. Am. Chem. Soc., **66**, 371 (1944).
92. Ам. пат. 2376033 (1945); C. A., **39**, 3791 (1945).
93. Ам. пат. 2138031 (1938); C. A., **33**, 1759 (1939).
94. *Kahlbaum*, Ber., **13**, 2348 (1880).
95. *Breitenbach, Raff*, Ber., **69**, 1107 (1936).
96. *Williams*, J. Chem. Soc., **101**, 414 (1912).
97. *Moreau, Murat, Tampier*, C. r., **172**, 1267 (1921).

Р. С. Корли

ЭФИРЫ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ (КРОМЕ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА)

Введение

Метилметакрилат описан в первом выпуске «Мономеры» (Издательство, М., 1951, стр. 131). Данная глава посвящена мономерным эфирам α -метилакриловой кислоты



где R — любой радикал, кроме метильного.

В этой главе приведены специфические особенности химии этих эфиров, но по подавляющему большинству общих вопросов читатель отсылается к главе «Метилметакрилат» в первом выпуске «Мономеры».

Еще более, чем в случае метилового эфира, необходимо указать на то, что эфиры метакриловой кислоты оставались в отношении неизвестности до их недавнего внедрения в промышленность, так как большинство открытий было запатентовано. В настоящем обзоре сделана попытка охватить всю литературу до 1947 г. и дать все ссылки на литературу, но описания, нуждающиеся в соответствующих деталях, сгруппированы отдельно или указаны каким-либо иным образом.

Лабораторные методы получения

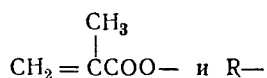
В этом разделе описаны методы синтеза чисто лабораторного характера и другие методы, описанные в деталях. Прочие методы получения описаны в разделе «Технические методы получения», хотя они могут не иметь промышленного значения.

В то время как метиловый, этиловый и аллиловый эфиры акриловой кислоты известны с 1873 г., о первом эфире метакриловой кислоты — этиловом эфире — было сообщено только в 1891 г. С этого времени число описанных эфиров весьма возросло, особенно вследствие получения мономерных эфиров метакриловой кислоты и их полимеров в промышленных масштабах, начатого в 1936 г.

В литературе опубликовано две обзорные статьи, в одной из которых описано 22 эфира [2], а в другой — 68 [3]. В последней

статье дана сводка сведений о температуре кипения или плавления, показателе преломления и относительной дисперсии соответствующих полимеров; подробно описано несколько синтезов индивидуальных мономеров. В настоящем обзоре описаны 113 эфиров, для которых в литературе приведена по меньшей мере температура кипения или плавления. Кроме указанных выше 113 эфиров, в литературе упоминаются 46 эфиров без указания физических констант. Таким образом, общее число известных эфиров равно 159. Эти эфиры и их физические константы помещены в табл. 3 и 4 (стр. 58—75).

Отдельные синтезы эфиров метакриловой кислоты, описанные ниже, по их конечной стадии относятся к одной из двух основных реакций: 1) этерификации, т. е. соединения радикалов



любым образом; 2) реакции расщепления эфиров замещенной изомаляной кислоты; в соответствии с этим синтезы разделены на две группы.

В настоящем обзоре приняты следующие обозначения:



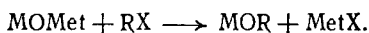
R — любой органический радикал

Ar — любой ароматический радикал

Met — одновалентный металл.

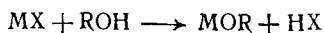
РЕАКЦИИ ЭТЕРИФИКАЦИИ

Взаимодействие соли метакриловой кислоты и алкилгалогенида. Реакция в общем виде изображается следующей схемой:

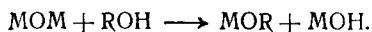


Единственным случаем применения реакции этого типа в синтезе метакрилатов является получение этилового эфира метакриловой кислоты [1]. Исходным веществом была кальциевая соль метакриловой кислоты, которую превращали в менее растворимую серебряную соль. Эту соль кипятили с избытком иодистого этила; реакцию проводили в эфире. Эфирный раствор отделяли от иодистого серебра, эфир выпаривали и оставшееся масло дважды перегоняли. Продукт был получен с выходом в 20% и представлял собой подвижную бесцветную жидкость с характерным запахом.

Взаимодействие галоидоангидрида или ангидрида метакриловой кислоты со спиртом. Реакция в общем виде может быть изображена следующим образом:

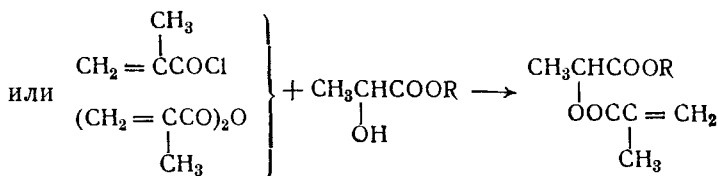


или



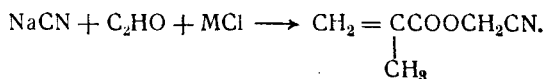
В случае применения ацилхлорида в реакционную смесь часто добавляют основание для того, чтобы нейтрализовать образующуюся кислоту и облегчить доведение реакции до конца.

Этим методом были получены [4] эфиры метакриловой кислоты по оксигруппе некоторых сложных эфиров молочной кислоты, перечень которых приводится ниже (в скобках указаны выходы): метиловый (46%), *n*-бутиловый (77%), изобутиловый (66%), этиловый (40%), изопропиловый (45%) и α -метилаллиловый (60%).

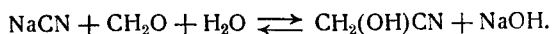


Первые три эфира были получены из 0,50 моля эфира молочной кислоты и 5 г однохлористой меди (ингибитор полимеризации), к которым медленно, при перемешивании, приливали 0,55 моля хлорангидрида метакриловой кислоты. (Авторы описывают получение хлорангидрида метакриловой кислоты с выходом 75—80%; т. кип. 50—52° при 135 мм.) Реакционную смесь оставляли стоять от 2 до 18 час. при комнатной температуре, затем нагревали при 80—100° в течение 0,5—3 час. Продукты реакции выделяли перегонкой над хлористой медью или гидрохиноном. Остальные эфиры были получены таким же путем, за тем исключением, что вместо хлорангидрида метакриловой кислоты применяли ее ангидрид и в качестве катализатора прибавляли каплю серной кислоты. Эти реакции всегда протекали медленно и не доходили до конца, даже после длительного нагревания; выделить продукты реакции было трудно.

Цианметилловый эфир метакриловой кислоты был получен [5] по следующей реакции:

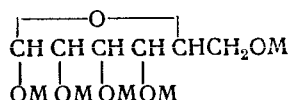


Водный раствор цианистого натрия и формальдегида реагируют так, как если бы это были нитрил гликолевой кислоты и едкий натр:



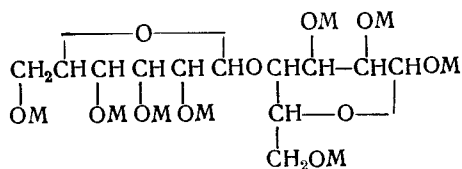
Реакцию проводили прибавлением 2,6 моля хлорангидрида метакриловой кислоты к раствору 2,7 моля 37-процентного формалина и 2,9 моля цианистого натрия и 300 мл воды. Прибавление вели при 10° и поддерживали эту температуру в течение часа, после чего реакция заканчивалась. Эфир был выделен с выходом 58%.

Были получены [6] производные некоторых углеводов, содержащие несколько остатков метакриловой кислоты, — пентаметакрилат глюкозы, октаметакрилат мальтозы, триметакрилат декстрина и триметакрилат крахмала. Эфир глюкозы



был получен постепенным прибавлением 192 г ангидрида метакриловой кислоты к раствору 30 г глюкозы в 150 г пиридина, нагретому до 65°. После нагревания и перемешивания в течение 3,5 час. продукт кристаллизовал из этилового спирта и получили 20 г вещества в виде белых игл с т. пл. 115°. Мономерный пентаэфир растворялся в этиловом спирте, ацетоне, бензоле и хлороформе и не растворялся в алифатических углеводородах.

Октаметакрилат мальтозы



был получен в виде амфорного порошка таким же методом. Найденное содержание связанной метакриловой кислоты равно 62,5%; вычислено 62,3%.

Триметакрилат декстрина

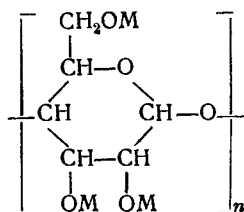


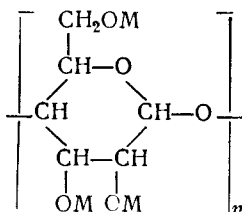
Таблица 1

МЕТАКРИЛОВЫЕ ЭФИРЫ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ УГЛЕВОДОВ

Эфир	Строение	Растворитель	Выход, %
2,5-Диметакриловый эфир 1,4-3,6-диангидросорбита		5 н. NaOH	41
2,5-Диметакриловый эфир 1,4-3,6-диангидроманнита		5 н. NaOH (при 0°)	33
1,6-Диметакриловый эфир 2,3-4,5-диметиленманнита		5 н. NaOH	65
1,6-Диметакриловый эфир 2,4-3,5-диметиленсорбита		Пиридин	—
1,6-Диметакриловый эфир 2,4-3,5-добензилиденсорбита		Пиридин	—
2,3-Диметакриловый эфир 4,6-бензилиден-α-метил- глюкозида		Пиридин	—

был синтезирован таким же методом, с той разницей, что реакционную смесь нагревали в течение 6 час. при 95°. Продукт был амфорным порошком, нерастворимым в этиловом спирте или алифатических углеводородах, но растворимым в большинстве других органических растворителей.

Триметакрилат крахмала



был получен по той же реакции; нагревание продолжалось 7 час. при 95°. Полученный продукт представлял собой амфорный порошок, нерастворимый в большинстве растворителей, но слегка растворимый в пиридине и тетрахлорэтане. Было найдено, что степень замещения равна в среднем 2,9 остатка метакриловой кислоты на звено крахмала, содержащее 6 атомов углерода.

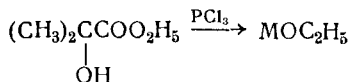
Все эти продукты легко полимеризуются в трехмерные полимеры при кратковременном нагревании или даже стоянии на воздухе при комнатной температуре.

Были получены эфиры других углеводов [7]. Все они были синтезированы медленным прибавлением небольшого избытка хлорангидрида метакриловой кислоты к производному углевода в щелочном растворе. Детали синтеза и выходы, если они указаны в литературе, приведены в табл. 1.

Все эти соединения, кроме первого, при нагревании дали твердые бесцветные трехмерные полимеры.

РЕАКЦИИ РАСЩЕПЛЕНИЯ ЭФИРОВ ЗАМЕЩЕННОЙ ИЗОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

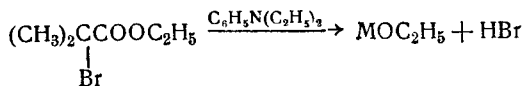
Отщепление воды. Этиловый эфир метакриловой кислоты был получен [8] взаимодействием этилового эфира α -оксиизомасляной кислоты с двухкратным избытком треххлористого фосфора:



Треххлористый фосфор прибавляли по каплям к эфиру и реакционную смесь осторожно нагревали до помутнения, появляющегося вследствие выделения соединений фосфора. После однократной перегонки для удаления основного количества соединений фосфора дистиллат встряхивали с разбавленным раствором по-

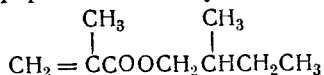
таша для удаления последних следов фосфорсодержащих соединений и вновь перегоняли.

Отщепление галоидоводорода. Большинство реакций отщепления галоидоводорода было проведено с бромпроизводными. Этиловый эфир метакриловой кислоты был получен отщеплением бромистого водорода от этилового эфира α -бромизомазляной кислоты [9]



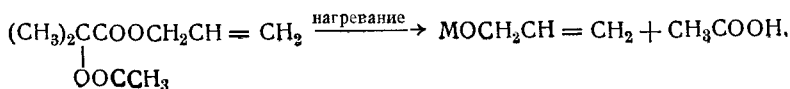
Эфир нагревали с диэтиланилином в колбе для перегонки так, чтобы температура паров отгоняющегося вещества лежала между 110 и 120°.

Метакриловый эфир 2-метил-*n*-бутилового спирта



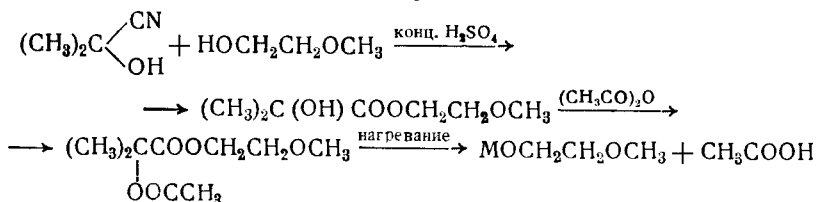
был получен [10] нагреванием соответствующего эфира α -бромизомазляной кислоты с диэтиланилином. Эфир α -бромизомазляной кислоты и диэтиланилин кипятили 5 час., продукт реакции промывали разбавленной соляной кислотой, сушили и перегоняли. Этиловый эфир метакриловой кислоты был получен [11] нагреванием этилового эфира α -бромизомазляной кислоты с хинолином. Смесь из 150 г бромсодержащего эфира и 200 г хинолина осторожно нагревали в колбе, соединенной с прямым холодильником, до тех пор, пока не началось бурное разложение; этиловый эфир метакриловой кислоты отгонялся в течение 10 мин.; выход составлял 30—35%. Ружичка [12] получил этиловый эфир метакриловой кислоты таким же путем, но реакция проходила не бурно. Смесь из 50 г бромсодержащего эфира и 50 г хинолина нагревали до кипения, после чего выделяющейся теплоты реакции было достаточно, чтобы поддержать кипение смеси в течение нескольких минут. После повторного непродолжительного нагревания до кипения этиловый эфир метакриловой кислоты отгоняли в токе водорода.

Отщепление уксусной кислоты. Реберг, Фишер и Смит [13] исследовали пиролиз производных уксусной кислоты. Они подвергли пиролизу аллиловый эфир α -ацетоксиизомазляной кислоты, пропуская его пары через трубку из стекла пирекс при 475° со скоростью подачи в испаритель 60 капель в минуту (время контакта около 4,7 сек.), и получили аллиловый эфир метакриловой кислоты с выходом 75%.



Пиролизом соответствующего 2-метилаллилового эфира при 500° (время контакта около 12,5 сек.) был получен 2-метилаллиловый эфир метакриловой кислоты с выходом 73%. Авторы установили, что аллиловый и метилаллиловые эфиры α -ацетоксиизомасляной кислоты более прочны, чем бутиловый и β -феноксиэтиловый эфиры той же кислоты, и менее прочны, чем метиловый, этиловый и бензиловый эфиры.

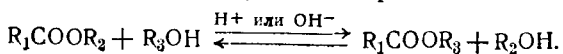
Получение β -метоксиэтилового эфира метакриловой кислоты из ацетонциангидрина и β -метоксиэтилового спирта было осуществлено по следующей схеме [14]:



Выход на первой и второй стадиях был равен 42%. Пиролиз проходил при 450° с выходом 76%. β -Феноксиэтиловый эфир метакриловой кислоты был получен таким же путем. Выход на первых двух стадиях составлял 45%. Пиролиз проходил с выходом в 51%.

Отщепление аммиака. Отщепление аммиака от α -аминоэфира [15] привело к образованию этилового эфира метакриловой кислоты с небольшим выходом. Гидрохлорид этилового эфира α -аминоизомасляной кислоты обрабатывали 10-процентным избытком азотистокислого натрия и оставляли стоять 10 час. при 0° и затем 24 часа при комнатной температуре. Средний выход этилового эфира метакриловой кислоты составлял 14%. Другими продуктами этой реакции были метакриловая кислота, α -оксиизомасляная кислота, α -этоксиизомасляная кислота, этиловый эфир α -оксиизомасляной кислоты и азотсодержащие вещества неизвестного строения.

Перезэтерификация. Реакция перезэтерификации стала приобретать возрастающее значение, как метод получения высших эфиров метакриловой кислоты, главным образом в последнее время, когда метилметакрилат стал дешев и доступен. Этот метод в настоящее время привлекает к себе внимание даже в тех случаях, когда равновесие сдвинуто в сторону метилового эфира и выходы высших эфиров низки. Эта реакция является примером равновесной реакции, катализируемой кислотами или основаниями, сходной с реакцией прямой этерификации. Уравнение в общем виде может быть изображено следующим образом:

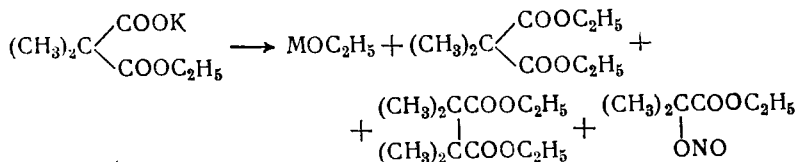


Уайт описал получение *n*-гексилового эфира метакриловой кислоты и диметакрилового эфира этиленгликоля перэтерификацией [16]. В колбе, снабженной колонкой Фенске, кипятили в атмосфере азота, не содержащего кислорода, смесь из 2 850 г метилметакрилата, 656 г *n*-гексилового спирта, 20 г осажденной серы и 20 мл концентрированной серной кислоты до тех пор, пока температура в верхней части колонки не достигла 64—65°; был получен *n*-гексильовый эфир метакриловой кислоты с выходом 83%. Диметакриловый эфир этиленгликоля был получен нагреванием смеси 750 г метилметакрилата, 100 г этиленгликоля, 5 г концентрированной серной кислоты и 50 г гидрохинона в течение 5 час. при 150°; выход составлял 46%.

Для получения *n*-бутилового и вторичного бутилового эфира метакриловой кислоты был использован метод катализа соединениями Гриньяра по Стадникову [17]. Из 19 мл бромистого этила получали в 100 мл эфира бромистый этилмагний, медленно прибавляли 23 мл вторичного бутилового спирта в 50 мл эфира и затем прибавляли 26,7 мл метилметакрилата. После кипячения в течение 12 час. реакционную смесь обрабатывали обычным методом и получили вторичный бутиловый эфир метакриловой кислоты с выходом 65%. Тем же методом из *n*-бутилового спирта был получен *n*-бутиловый эфир метакриловой кислоты с выходом 71%.

Другие методы получения. Этиловый эфир метакриловой кислоты получали [18] взаимодействием моноэтилового эфира метилмалоновой кислоты, диэтиламина и формальдегида. На холоду смешивали 21 г моно-эфира, 10 г диэтиламина и 13 г 30-процентного формалина и оставляли стоять. Выход этилового эфира метакриловой кислоты был равен 12 г (87%).

Было найдено [19], что при электролизе калиевой соли моноэтилового эфира диметилмалоновой кислоты в присутствии азотнокислого калия образуется этиловый эфир метакриловой кислоты, диэтиловый эфир диметилмалоновой кислоты, диэтиловый эфир тетраметилантарной кислоты и этиловый эфир азотистокислого эфира α -оксиизомасляной кислоты:



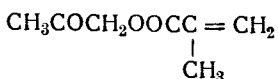
Технические методы получения

Этот раздел разбит по конечным стадиям синтеза на те же категории, как и раздел о лабораторных методах, за тем исключением, что в отдельную группу выделены синтезы, исходным

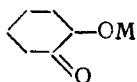
продуктом для которых является ацетонциангидрин. Это сделано потому, что такие синтезы (например, обычный промышленный синтез метилметакрилата) состоят, как правило, из нескольких реакций, проводимых в одну стадию. В этом случае конечная стадия не может быть четко определена, хотя можно предполагать, на основании некоторых экспериментальных доказательств, что в большинстве случаев такой стадией является реакция алколиза амида метакриловой кислоты. Физические свойства упомянутых ниже продуктов приведены в табл. 3 (стр. 58—73).

РЕАКЦИЯ ЭТЕРИФИКАЦИИ

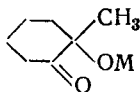
Взаимодействие соли метакриловой кислоты и алкилгалогенида. Этот метод был использован для получения соответствующих эфиров метакриловой кислоты из различных β -хлоркетонов [20]. Подробно описано получение натриевой соли метакриловой кислоты: 200 г метилметакрилата омыляли нагреванием с раствором 88 г едкого натра и 2 г гидрохинона в 800 мл воды в течение 40 мин. После удаления метилового спирта осторожной перегонкой раствор натриевой соли кипятили с обратным холодильником при перемешивании и в течение 30 мин. прибавляли 184 г хлор-ацетона. После дополнительного нагревания в течение 50 мин. отделяли слой органических веществ, промывали его водой, сушили и фракционировали; был получен 71 г пропанонил-метакрилата



Таким же путем были получены циклогексанонил-2-метакрилат



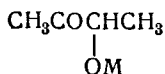
2-метилциклогексанонил-2-метакрилат



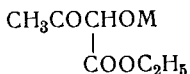
и 2-бутанонил-1-метакрилат



Тем же путем с выходом в 57,7 г был получен 2-бутанонил-3-метакрилат

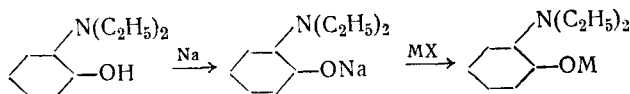


но вместо гидрохинона было взято 2 г N,N'-дифенил-*p*-фенилен-диамина. 2-Карбоэтокси-2-пропанонил-3-метакрилат



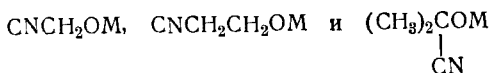
был получен в смеси с неизменившимся хлорпроизводным; т. кип. 60—80° при 8 мм.

Взаимодействие ангидрида или галоидоангидрида метакриловой кислоты со спиртом. В большинстве синтезов, относящихся к этой группе, к реакционной смеси прибавляют щелочь или органическое основание для облегчения завершения реакции. В одном случае получение алкоголята натрия было отдельной стадией [21]: 2-диэтиламиноциклогексанол обрабатывали металлическим натрием в диоксане, в результате чего был получен алкогольат, и затем прибавлением хлорангидрида метакриловой кислоты был получен соответствующий эфир



В патенте [22] на получение фениловых эфиров метакриловой кислоты в качестве примеров даны фениловый, *o*-крезиловый и *p*-циклогексилфениловый эфиры метакриловой кислоты и диметакриловый эфир резорцина. Эти эфиры были получены нагреванием соответствующего фенола с хлорангидридом метакриловой кислоты. Для связывания выделяющегося хлористого водорода никакого основания не прибавлялось, а ингибиторами полимеризации служили сами фенолы.

Цианметиловый, 2-цианэтиловый и 2-цианизопропиловый эфиры метакриловой кислоты



были получены взаимодействием цианоспиртов с хлорангидридом метакриловой кислоты в присутствии третичных аминов [23]. Первым таким спиртом является циангидрин формальдегида (см. [5]), вторым — этиленциангидрин, а третьим — ацетонциангидрин.

В патенте [24] описано получение 2,2,2-трифторэтилового эфира метакриловой кислоты. Смесь из 31,8 г 2,2,2-трифторэтилового спирта, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ и 32 г хлорангидрида метакриловой кислоты нагревали с обратным холодильником в течение 3 час. при 80—90°. Для подавления полимеризации прибавляли следы пирогаллола; никакого основания не прибавляли. Реакционную смесь фракционировали, собирали фракцию, кипящую ниже 130°.

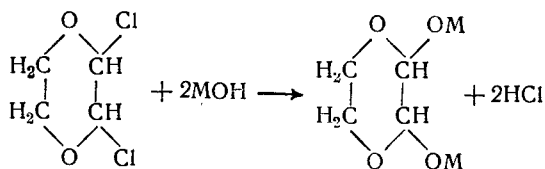
промывали и сушили. Повторная перегонка дала чистый продукт. Он является единственным описанным в литературе эфиром метакриловой кислоты и фторированного спирта.

Получение 1-(*o*-хлорфенил)этилового эфира метакриловой кислоты было осуществлено [25] нагреванием смеси *o*-хлорфенилметилкарбинола, ангидрида метакриловой кислоты и избытка пиридина в течение нескольких часов при 50—60° в присутствии меди в качестве ингибитора полимеризации



Взаимодействие метакриловой кислоты и алкилгалогенида.

Этот необычный метод был описан при получении метакрилового эфира 2,3-диокси-1,4-диоксана [26], который образовался в смеси с другими продуктами. Реакцию проводили нагреванием 2,3-дихлор-1,4-диоксана с двумя молярными эквивалентами метакриловой кислоты в бензольном растворе:



Когда выделение хлористого водорода прекратилось, из смеси был выделен продукт в виде смолообразного соединения, обладающего приятным фруктовым запахом и нерастворимого в большинстве обычных растворителей. Предполагается, что небольшие количества продукта, вследствие присущей ему способности, полимеризуются во время реакции.

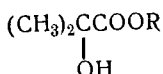
Прямая этерификация. Прямую этерификацию метакриловой кислоты спиртом применяют редко. Одна из главных причин этого заключается в том, что этерификация часто протекает чрезвычайно медленно и полимеризация происходит даже в присутствии ингибитора. В работе Рутовского и Шур [27] указано, что прямая этерификация при соответствующих условиях может быть прекрасным методом синтеза. В ходе изучения сополимеризации алкилового и винилового эфиров метакриловой кислоты авторы сравнили результаты получения алкиловых эфиров метакриловой кислоты переэтерификацией и прямой этерификацией в присутствии концентрированной серной кислоты. Они нашли, что переэтерификация метилметакрилата дала эфир с выходом 28%, а прямая этерификация — с выходом 59%. Хотя выходы

в обоих случаях невелики, но они сильно отличаются друг от друга.

Другой и последней ссылкой на применение прямой этерификации является сообщение о получении цианметилового, 2-цианэтилового и 2-цианизопропилового эфиров метакриловой кислоты взаимодействием цианоспиртов с метакриловой кислотой в присутствии кислых катализаторов [23]. Хотя в этой работе сообщается и о применении хлорангидрида метакриловой кислоты для получения идентичных продуктов (см. выше), но эти методы, к сожалению, нельзя сравнить, так как не приведено никаких данных о выходах.

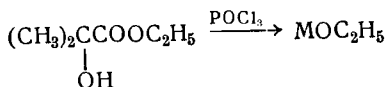
РЕАКЦИИ РАСЩЕПЛЕНИЯ ЭФИРОВ ЗАМЕЩЕННОЙ
ИЗОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Отщепление воды. Дегидратация эфиров α -оксиизомасляной кислоты



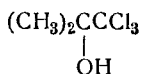
является общепринятым методом синтеза, и для ее проведения применяют разнообразные дегидратирующие вещества и различные условия. Если существует сомнение, не протекает ли реакция путем замещения гидроксильной группы с последующим отщеплением молекулы какого-либо другого соединения, а не воды, и было обнаружено промежуточное замещенное соединение, то такие реакции не относят к этой группе.

Были выданы патенты на получение низших алкиловых эфиров метакриловой кислоты дегидратацией соответствующих эфиров α -оксиизомасляной кислоты с помощью хлорокиси фосфора [28]. Единственным опубликованным примером является получение этилового эфира метакриловой кислоты:

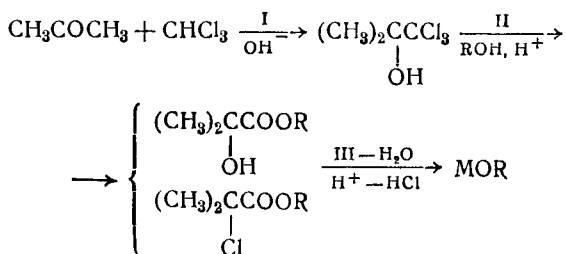


Описано получение лаурилового, стеарилового, цетилового, олеилового, октадецилового и бензилового эфиров метакриловой кислоты методом дегидратации [29]. Реакции проводили нагреванием эфиров α -оксиизомасляной кислоты с 0,08—1,0 молярных эквивалента фосфорного ангидрида в инертном летучем растворителе, например бензоле или толуоле; продукт выделяли последующей фракционированной перегонкой. В другом патенте [30] описывается дегидратация метилового и этилового эфиров α -оксиизомасляной кислоты пропусканием их паров над катализатором, состоящим из фосфатов алюминия и марганца или магния, при температуре между 325 и 425°.

Взят патент [31] на получение эфиров метакриловой кислоты из хлорэтона



продукта соединения ацетона и хлороформа. По этому методу хлорэтон обрабатывают спиртом в присутствии кислого или основного катализатора. Реакция протекает, повидимому, через последовательные стадии алкоголиза, дегидратации или отщепления галоидоводорода. Процесс можно сочетать с получением хлорэтона. Последнее требует применения щелочного катализатора (предпочтительно), в то время как лучшим катализатором для другой стадии является кислота. Общая последовательность реакций такова:



Авторы установили, что промежуточные продукты второй стадии могут быть выделены. Что течение реакции не является простым, доказано выделением не только α -оксиэфира, но и α -хлорэфира*.

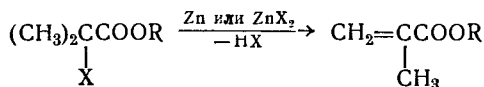
Отдельно даны примеры получения метилового и этилового эфиров метакриловой кислоты. Метилвый эфир был получен нагреванием смеси хлорэтона, метилового спирта и серной кислоты с обратным холодильником. Из реакционной смеси в этом случае был выделен главным образом эфир α -хлоризомазляной кислоты, от которого затем отщепляли хлористый водород действием едкого натра или хинолина.

Дегидратацию метилового и этилового эфиров α -оксиизомазляной кислоты для получения соответствующих эфиров метакриловой кислоты проводили нагреванием с натриевой солью хлорсульфоновой кислоты при 100—130° [32]. Различные низшие алкиловые эфиры метакриловой кислоты были получены [33] дегидратацией эфиров оксиизомазляной кислоты с помощью необычного дегидратирующего вещества — бензотрихлорида.

* Более ранние сообщения о получении и интересных реакциях хлорэтона см. Willgerodt, Ber., 1887, 20, 2445; *Остропятов*, ЖРФХО, 1896, 28, 47 (Ber., 1896, 29 R, 908); Guedras, C. r., 1901, 133, 1011 (C., 1902, 1, 176).

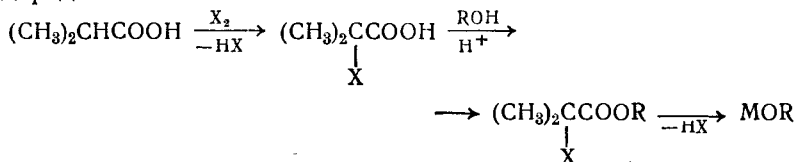
Отщепление галоидоводорода. Этот метод получения эфиров метакриловой кислоты чаще всего применяется к эфирам α -галоидоизомасляной кислоты, получаемым различными методами.

В одном патенте [34] указано на применение цинка или галогенную кислоту этерифицируют и затем от нее отщепляют галоидоводорода:



Единственным примером, приведенным в патенте, является получение метилметакрилата из эфира хлоризомасляной кислоты.

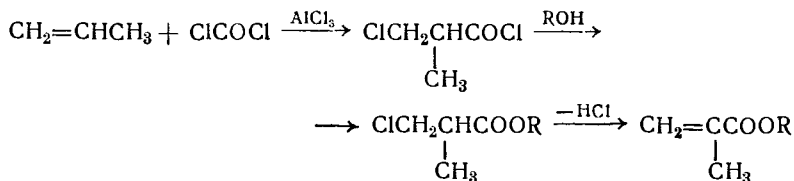
По запатентованному методу [35] в качестве источника для получения различных эфиров метакриловой кислоты применяют изомасляную кислоту. Кислоту галоидируют, α -галоидоизомасляную кислоту этерифицируют, и затем от нее отщепляют галоидоводород:



Отщепление галоидоводорода проводят, например, нагреванием с силикагелем. В патенте не дано каких-либо примеров или деталей процесса.

При синтезе, исходным продуктом для которого служит пропилен, используют эфиры β -галоидоизомасляной кислоты [36].

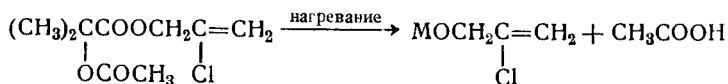
Фосген, под влиянием безводного хлористого алюминия, присоединяется к двойной связи и дает хлорангидрид β -хлоризомасляной кислоты, который затем этерифицируют и обычными методами отщепляют галоидоводород:



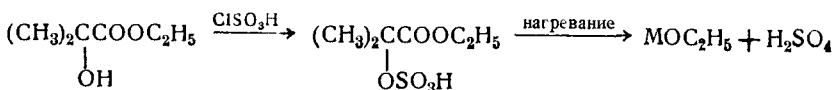
В примерах, приведенных в патенте, в качестве ROH указаны метиловый, этиловый и пропиловый спирты, этиленгликоль, глицерин и т. д.

Отщепление уксусной кислоты. Взят патент [37] на получение β -хлораллилового эфира метакриловой кислоты методом пиролиза эфиров α -ацетоксизомасляной кислоты (см. также [13]).

Пиролиз проводили пропусканием паров β -хлораллилового эфира α -ацетоксиизомасляной кислоты над кусками стекла пирекс, нагретыми до 525°, при времени контакта 8,5 сек.:

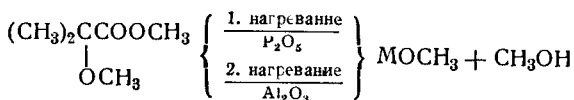


Отщепление серной кислоты. Этиловый и *n*-бутиловый эфиры метакриловой кислоты были синтезированы из соответствующих эфиров α -оксиизомасляной кислоты через промежуточное получение неполных эфиров серной кислоты [38]. Сульфирование проводили действием хлорсульфоновой кислоты, серного ангидрида, олеума и т. п. Отщепление серной кислоты осуществляли нагреванием неполного эфира серной кислоты в присутствии твердого разбавителя. Например, этиловый эфир α -оксиизомасляной кислоты сульфировали хлорсульфоновой кислотой, реакционную смесь выливали в ледяную воду, отделяли органический слой и сушили, а затем медленно перегоняли над безводным сернокислым натрием; получен этиловый эфир метакриловой кислоты с т. кип. 118—120°



Таким же путем был получен *n*-бутиловый эфир.

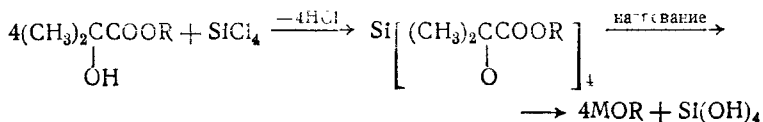
Отщепление спирта. Взят патент [39] на методы получения эфиров метакриловой кислоты из эфиров α -алкоксиизомасляной кислоты «деалкоголизацией». Даны два общих метода проведения отщепления спирта: нагреванием с фосфорным ангидридом и нагреванием с окисью алюминия. В обоих случаях указаны очень высокие выходы. Приведен пример получения метилового эфира этими двумя методами:



По первому методу 39,6 части метилового эфира α -метоксиизомасляной кислоты нагревали в течение 3 час. при температуре кипения с 30 частями фосфорного ангидрида и небольшим количеством гидрохинона. После промывания и перегонки продукта реакции был получен метилметакрилат с выходом 95%. По второму методу пропускание метилового эфира α -метоксиизомасляной кислоты над активированной окисью алюминия при 300°

с объемной скоростью (считая на жидкость) 0,3 объема эфира на один объем катализатора в час дало, после обработки, «количественный» выход метилметакрилата.

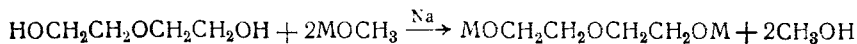
Отщепление гидратированного ангидрида кремневой кислоты. Этот необычный метод синтеза эфиров метакриловой кислоты равноценен применению четыреххлористого кремния в качестве катализатора дегидратации. Патент [40] указывает на выгоду этого метода получения эфиров метакриловой кислоты, но в качестве примера приведен только синтез метилового эфира. Процесс заключается во взаимодействии эфира α -оксиизомаляной кислоты со стехиометрическим количеством четыреххлористого кремния, дающим эфир кремневой кислоты, и в последующем нагревании этого эфира до разложения на кремневую кислоту и эфир метакриловой кислоты:



ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЯ

Этот метод, как было указано выше, получил распространение вследствие легкой доступности технического метилметакрилата. Действительно, во всех примерах, указанных в технической литературе, применяют в качестве исходного эфира метилметакрилат; в результате реакции получается метиловый спирт. Катализаторами, применявшимися при проведении этой реакции, были серная кислота, *p*-толуолсульфокислота, метилат натрия и, в двух случаях, алкоголяты натрия исходного спирта.

Переэтерификацией были получены метакриловые эфиры некоторых многоатомных спиртов [41]. Алкоголяты, полученный взаимодействием натрия с диэтиленгликолем, для проведения переэтерификации нагревали с метилметакрилатом и небольшим количеством гидрохинона; после отгонки метилового спирта был получен диметакриловый эфир диэтиленгликоля



Глицерин, обработанный таким же образом, дал триметакриловый эфир глицерина. 1,10-Декамтиленгликоль, $\text{HO}(\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$, нагревали с метилметакрилатом в бензольном растворе в присутствии серной кислоты и гидрохинона; после удаления бензола и метилового спирта, промывания продукта для удаления кислоты и перегонки был получен диметакриловый эфир 1,10-декамтиленгликоля.

В трех патентах [42] описано получение этим методом большого числа эфиров метакриловой кислоты. Приведенные в патентах подобные примеры и использованные исходные вещества даны в табл. 2. Исходным эфиром во всех случаях был метилметакрилат.

Таблица 2
ПОЛУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ЭФИРОВ МЕТАКРИЛОВОЙ
КИСЛОТЫ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЕЙ

Исходный спирт	Катализатор	Ингибитор	Растворитель
Олеиловый спирт	<i>p</i> -Толуолсульфокислота	Гидрохинон	Бензол
Спирты из гидрированного тунгового масла	<i>p</i> -Толуолсульфокислота	Гидрохинон	Бензол
β -Метилаллиловый спирт	Метилат натрия (прибавляется постепенно)	<i>o</i> -Фенилендиамин	Бензол
Лауриловый спирт	Конц. H ₂ SO ₄	Гидрохинон	—
Диизопропилкарбинол	Конц. H ₂ SO ₄	Гидрохинон	—
Фурфуриловый спирт	Постепенно прибавляется раствор метилата натрия в метиловом спирте	<i>o</i> -Фенилендиамин	Бензол
Циклогексаиол	<i>p</i> -Толуолсульфокислота	Гидрохинон	Бензол
Декагидро- β -нафтол	<i>p</i> -Толуолсульфокислота	Гидрохинон	Бензол
Нафтендовые спирты	Конц. H ₂ SO ₄	Гидрохинон	Бензол

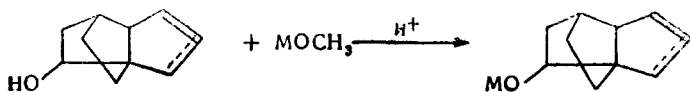
Переэтерификация метилметакрилата β -диметиламиноэтиловым спиртом, приводящая к образованию β -диметиламиноэтилового эфира метакриловой кислоты, была проведена нагреванием исходных веществ с метилатом натрия и *o*-фенилендиамином в бензольном растворе [21].

Метакриловый эфир монометилового эфира этиленгликоля, $\text{НОСН}_2\text{CH}_2\text{ОСН}_3$, был получен [43] взаимодействием монометилового эфира этиленгликоля с натрием и последующим нагреванием с метилметакрилатом и гидрохиноном. Там же описано получение метакрилового эфира монобутилового эфира диэтиленгликоля, $\text{НОС}_2\text{H}_4\text{ОС}_2\text{H}_4\text{ОС}_4\text{H}_9$, нагреванием смеси монобутилового эфира диэтиленгликоля, метилметакрилата, гидрохинона и серной кислоты в бензольном растворе.

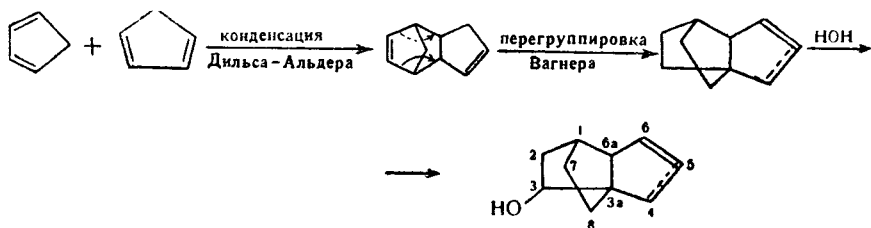
Подробные указания даны [44] для получения β -(пентахлорфенокси)этилового эфира метакриловой кислоты. Смесь из 310 г β -(пентахлорфенокси)этилового спирта, 200 г метилметакрилата, 5 г 1,1'-ди-2-нафтола (ингибитор) и 5 г концентрированной серной кислоты нагревали при 108—138° в течение 5 час. при

непрерывном удалении метилового спирта отгонкой. Продукт выделяли промыванием кислотой и щелочью и последующей фракционированной перегонкой.

Переэтерификация с участием метилметакрилата и серной кислоты в присутствии 1,1'-ди-β-нафтола была применена также и для получения 2,3,4,6а (или 2,3,6,6а)-тетрагидро-1,3а-этанопентален-ил-3 метакрилата [45]. Двойная связь указана в одном из двух возможных положений:

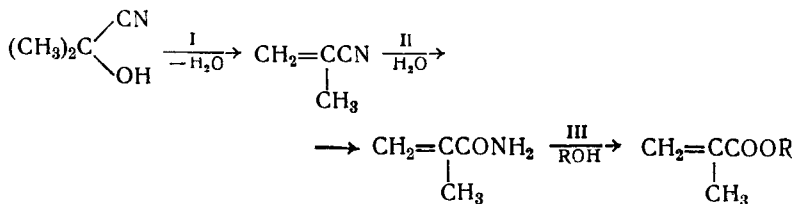


Исходный спирт был получен присоединением элементов воды к двойной связи изомеризованного дициклопентадиена:



СИНТЕЗЫ ИЗ АЦЕТОЦИАНГИДРИНА

Этим методом в настоящее время обычно пользуются для получения метилметакрилата в промышленных масштабах. Его редко применяют для лабораторных синтезов, так как успешное проведение синтеза и хорошие выходы зависят от точного регулирования многих переменных величин. Течение реакции не совсем ясно, но наиболее вероятным является дегидратация циангидрина в метакрилонитрил, гидролиз до амида метакриловой кислоты и алкоголиз до эфира метакриловой кислоты



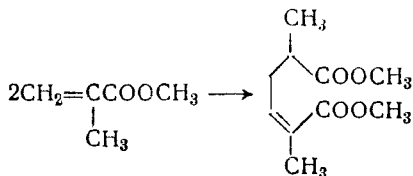
В качестве катализатора чаще всего применяют серную кислоту. Все три стадии обычно проводятся одновременно. Последовательность этих стадий и характер промежуточных соедине-

ний могут, вероятно, изменяться в зависимости от примененных условий.

В одном из вариантов этой реакции [46] циангидрин нагревали с концентрированной или дымящей серной кислотой при 80—100°, прибавляли спирт и продолжали нагревание. Реакцию проводили в закрытом сосуде или, чаще, в аппарате с обратным холодильником, охлаждаемом таким образом, чтобы эфир отгонялся из реакционной смеси. В качестве ингибиторов полимеризации применяли обычно серу, дифениламин, гидрохинон или медь. Этот метод был применен для получения этилового, амилового, цетилового, циклогексилового эфиров метакриловой кислоты и метакриловых эфиров этиленхлоргидрина, моноацетата этиленгликоля и моноэтилового эфира этиленгликоля.

В патенте [47], относящемся к получению этилового эфира метакриловой кислоты, описаны иные условия синтеза. Ацетонциангидрин нагревали с моноэтилсульфатом ($C_2H_5OSO_3H$) и серной кислотой в присутствии порошка меди. Затем прибавляли воду и этиловый спирт и продолжали нагревание. Продукт выделяли промыванием и перегонкой. Указано, что промежуточным продуктом является амид метакриловой кислоты, но он не был выделен.

Интересное явление, сопутствующее синтезу на основе ацетонциангидрина, обнаружено Кроуфордом [48], выделившим диметилловый эфир α, β -диметил- α, β -дигидромуконовой кислоты в качестве побочного продукта промышленного синтеза метилметакрилата, при котором этот эфир получается в количестве около 1%. Кроуфорд дал убедительное доказательство его строения. Он нашел, что тот же самый диэфир образуется с небольшим выходом при действии метилового спирта и серной кислоты на амид метакриловой кислоты. Реакция заключается в присоединении одной молекулы метилметакрилата к двойной связи другой молекулы.



ДРУГИЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА

Необычный путь синтеза β -метилаллилового эфира метакриловой кислоты описан в одном из патентов [49]. Две молекулы β -метилакролеина взаимодействуют друг с другом в присутствии алкоголята алюминия (например, изопропилата алюминия) при

В ряде патентов [52] сообщено о получении различных смешанных эфиров метакриловой и карбоновых кислот. Ниже приведены некоторые такие соединения вместе с подробностями их получения.

1) Эфир диэтиленгликоля с метакриловой и угольной кислотами $(\text{CH}_2 = \text{C}(\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CO}$ был получен [52а, б]



барботированием фосгена со скоростью 20 миллимолей/мин. в раствор 174 г монометакрилового эфира диэтиленгликоля в 1 л бензола и 200 г пиридина. Температуру поддерживали ниже 12° и фосген пропускали 30 мин. Затем смесь нагревали, промывали разбавленной соляной кислотой и водой и сушили. Полученный продукт после испарения бензола имел вид бесцветного масла. Строение продукта несколько сомнительно.

2) Эфир этиленгликоля с метакриловой и угольной кислотами $(\text{MOCCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CO}$ был получен тем же путем [52а].

3) Эфир $(\text{MOC}(\text{HCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OOCCH}_2)_2$ был получен [52б]

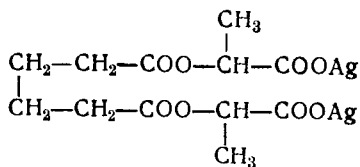


медленным прибавлением 120 г ди-(2-хлорэтил)ового эфира янтарной кислоты $(\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$ в бензольном растворе к перемешиваемой смеси 250 г серебряной соли метакрилмолочной кислоты $\text{MOC}(\text{H}(\text{CH}_3)\text{COOAg}$. Температуру поддерживали при 60—70°.

4) Эфир $(\text{MOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OOC}(\text{HCOOCH}_2\text{CH}_2)_2$ был получен



[52б] взаимодействием 1 моля метакриловой кислоты, 1 моля $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ и 1 г пирогаллола в 1 л бензола. Смесь кипятили до тех пор, пока не прекратилось выделение воды, и затем прибавили 1 моль средней серебряной соли адипилмолочной кислоты



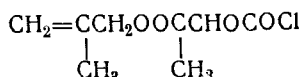
5) Эфир $(\text{MOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OOC}(\text{CH}_2)_3$ был получен [52б] взаимодействием хлорангидрида янтарной кислоты с монометакриловым эфиром диэтиленгликоля.

6) Эфир $\text{MOC}_2\text{H}_4\text{OOC}(\text{OCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ был получен [52в] медленным прибавлением (3—4 г/мин) 235 г аллилового эфира

хлоругольной кислоты, $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{OCOSCl}$, к перемешиваемому раствору 250 г монометакрилового эфира этиленгликоля, 200 г пиридина и 500 мл толуола. Температуру поддерживали около 0° .

7) Эфир $\text{MOC}_2\text{H}_4\text{OSOOSCH}(\text{CH}_3)\text{COOSCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ был получен [52в] из эфира этиленгликоля с метакриловой и хлоругольной кислотами и аллилового эфира молочной кислоты.

8) Эфир $\text{MOC}_2\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{OSOOSCH}(\text{CH}_3)\text{COOSCH}_2\text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$ был синтезирован [52в] из монометакрилового эфира пропиленгликоля и хлоругольного эфира, полученного из β -метилаллилового эфира молочной кислоты



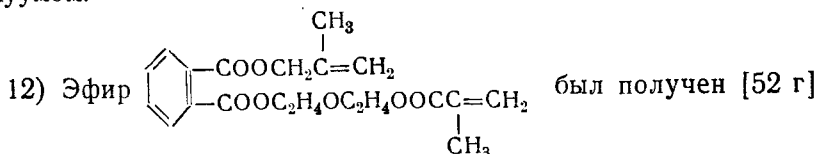
9) Эфир $\text{MOC}_2\text{H}_4\text{OOSOSCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ был получен [52в] взаимодействием 62 г этиленгликоля и 86 г метакриловой кислоты в смеси бензола и пиридина и последующим прибавлением аллилового эфира хлоругольной кислоты.

10) Эфир $\text{MOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OSOOSCH}_2\text{C} = \text{CH}_2$ был получен

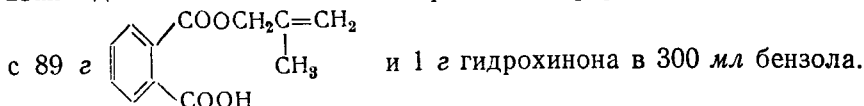
$$\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

[52в] взаимодействием эфира диэтиленгликоля и метакриловой и хлоругольной кислот с β -метилаллиловым спиртом.

11) Эфир $\text{MOC}_2\text{H}_4\text{OOSOSCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ был синтезирован [52г] взаимодействием 200 г монометакрилового эфира этиленгликоля в 200 мл толуола и 200 г пиридина с 235 г аллилового эфира хлоругольной кислоты. Эфир хлоругольной кислоты прибавляли со скоростью 2—3 г/мин при перемешивании. Начальная температура была равна 0° , а во время реакции поддерживалась равной 2— 12° . Смесь оставляли стоять при комнатной температуре в течение 1 часа, затем промывали и отгоняли толуол под вакуумом.



взаимодействием 87 г монометакрилового эфира диэтиленгликоля

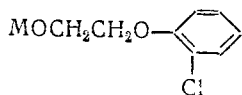


Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 5 час., пока выделялась вода,

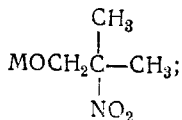
13) Эфир $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{COOCH}_3)_2$ был получен [52г] медленным нагреванием смеси 80 г метакрилового эфира молочной кислоты, 65 г хлористого тионила и 1 г окиси меди для того, чтобы достичь умеренного выделения двуокиси серы; затем продолжали нагревание в течение 2 час. при 60—65°.

14) Эфир $\text{MOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OOCSSHOOC}_2\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ был синтезирован взаимодействием 65 г $\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{C}(\text{OCH}_3)=\text{CH}_2$ 90 г монометакрилового эфира этиленгликоля и избытка пиридина в 500 мл бензола и последующим прибавлением серебряной соли β-метилаллилового эфира янтарной кислоты.

Для некоторых эфиров метакриловой кислоты в литературе дано недостаточно полное описание использованной методики или не указаны примеры синтеза. Ниже перечислены такие эфиры с теми подробностями, которые для них указаны в литературе: метакриловый эфир 2-метил-бутанол-2-она-3, $\text{MOC}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OCH}_3)_2$ [53], (оксикетон был получен интересным методом — присоединением уксусной кислоты к $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH}$ и последующим гидролизом ацетата энола); метакриловый эфир диглицерида соевого масла; диметакриловый эфир моноглицерида соевого масла; монометакриловый эфир моноглицерида соевого масла; метакриловый эфир диглицерида кокосового масла; метакриловый эфир диглицерида тунгового масла и эфир гликоля с метакриловой и лауриловой кислотами [54]; пропиловый эфир метакриловой кислоты — взаимодействием пропилового спирта (вероятно, *n*-пропилового спирта) с хлорангидридом метакриловой кислоты или перэтерификацией [55]; β-(2-хлорфенокс)этиловый эфир метакриловой кислоты

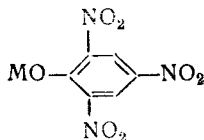


и β-(3,5-диметилфенокс)этиловый эфир метакриловой кислоты (строение этого эфира сомнительно) [56]; 2-нитро-2-метил-1-пропиловый эфир метакриловой кислоты [57]



эфиры метакриловой кислоты и моно- или полиоксидифенилов — взаимодействием этих фенолов с ангидридом метакриловой кис-

лоты [58]; пикриловый эфир метакриловой кислоты [59]



Эфиров, приведенных в ранее упоминавшемся обзоре [3], слишком много, чтобы их перечислять здесь. Они приведены в табл. 3 и 4.

Одним из методов получения мономерных эфиров метакриловой кислоты является деструкция соответствующих полимеров. Этот метод, конечно, применим для регенерации бракованного полимера, но он приложим только к низшим, более летучим эфирам. Обычной методикой является сухая перегонка при температуре пиролиза (около 250—300°). Полезно проводить процесс в атмосфере азота, быстро охлаждать дистиллат и прибавлять немного ингибитора полимеризации. Этот метод был запатентован [60], и в патенте указано, что полезно разбавлять полимер инертным твердым телом, например песком.

Выдан патент [61] на метод получения полимерных эфиров метакриловой кислоты, который, хотя он и лежит вне рамок данной главы, мы кратко цитируем, так как он представляет общий интерес. «Применяется метод получения, включающий этерификацию полимерного ненасыщенного одноатомного низшего алифатического спирта (например, полимерного аллилового спирта) мономерной, содержащей одну двойную связь, низшей алифатической монокарбоновой кислотой (например, метакриловой кислотой), при сведении полимеризации эфира к минимуму, и последующую полимеризацию эфира».

Методы анализа

Методы анализа, применяемые для эфиров метакриловой кислоты, за исключением особых случаев реакций спиртовой части, основаны на обычных реакциях двойной связи и эфирной группы (присоединение брома, омыление и т. п.) и совершенно сходны с методами, применяемыми при анализе метилметакрилата (см. соответствующую статью в 1-м сборнике «Мономеры», Издательство, 1951, стр. 135).

Физические свойства

Основные константы (температура кипения, плавления, плотность, показатель преломления и удельное вращение плоскости поляризации) приведены в табл. 3 для всех эфиров, для которых

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭФИРОВ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ



№ п/п	Эмпирическая формула	Название	Строение	Физические свойства	Ссылка на литературу
1	C_2H_3OM	Виниловый эфир метакриловой кислоты	$CH_2=CHOM$	Т. кип. 45° при 60 мм и 116—118° при 15 мм (P)	3 [24], 50
2	$C_2H_4(OM)_2$	Этиленгликоля диметакриловый эфир	$MOSCH_2CH_2OM$	Т. кип. 100—102° при 15 мм, 92° при 3 мм и 83° при 2 мм; n_D^{20} 1,4558; 1,4547	2, 3 [13], 16
3	$C_2H_4(OM)_2$	Этиленгликоля диметакрилат	$CH_3CH(OM)_2$	Т. кип. 100—102° при 15 мм и 72—76° при 2,5 мм; n_D^{20} 1,4414; $d_4^{23,5}$ 1,025	3 [109], 50
4	C_2H_5OM	Этиловый эфир метакриловой кислоты	C_2H_5OM	Т. кип. 116,5—117°, 117°, 118,2—118,9° при 760 мм и 30° при 18 мм, т. пл. < -75°; d_4^{25} 0,911; $d_{15,6}^{15,6}$ 0,913; $n_D^{15,6}$ 1,414 n_D^{15} 1,412	1, 2, 8, 9 2—11, 12, 15, 18, 19, 28, 36, 38, 46, 47, 62, 63, 71
5	$C_2H_2F_3OM$	2, 3, 2-Трифторэтиловый эфир метакриловой кислоты	CF_3CH_2OM	Т. кип. 126—133° при 760 мм	24
6	$C_2HCl_3(OM)_2$	Трихлорэтилендиметакрилат	$CCl_3CH(OM)_2$	Т. пл. 30—33°	128
7	C_2H_2NOM	Цианметилловый эфир метакриловой кислоты	$CNCH_2OM$	Т. кип. 91° при 15 мм и 90—91° при 10 мм; n_D^{25} 1,4390	5, 23

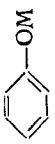

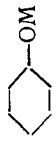
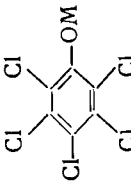
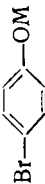
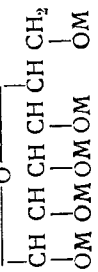
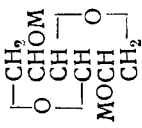
8	C_2H_4BrOM	β -Бромэтиловый эфир метакриловой кислоты	$BrCH_2CH_2OM$	Т. кип. 46—49° при 3 мм	3 [82]
9	C_2H_4ClOM	β -Хлорэтиловый эфир метакриловой кислоты	$ClCH_2CH_2OM$	Т. кип. 61—64° при 11 мм и 60° при 7,5 мм; d_4^{20} 1,106; n_D^{20} 1,4517	2, 3 [29] 46
10	C_2H_5OOM	Монометакриловый эфир этиленгликоля	$\begin{array}{c} HOCH_2 \\ \\ CH_2 \\ \\ OM \end{array}$	Т. кип. 85—86° при 5 мм; d_4^{20} 1,079; n_D^{20} 1,4517	2, 3 [90]
11	C_2H_6NOM	β -Аминоэтиловый эфир метакриловой кислоты	$\begin{array}{c} NH_2CH_2 \\ \\ CH_2 \\ \\ OM \end{array}$	Т. кип. 154—157° при 3 мм; n_D^{20} 1,4942	3 [67]
12	C_3H_5OM	Аллиловый эфир метакриловой кислоты	$\begin{array}{c} CH_2=CH \\ \\ CH_2 \\ \\ OM \end{array}$	Т. кип. 67° при 50 мм и 55° при 30 мм; n_D^{20} 1,4358; d_4^{20} 0,9335	3 [1], 13
13	C_3H_7OM	<i>n</i> -Пропиловый эфир метакриловой кислоты	$\begin{array}{c} CH_3CH_2 \\ \\ CH_2OM \end{array}$	Т. кип. 141° при 760 мм, 141—143° при 765 мм и 71—75° при 88 мм; $d_{15,6}^{15,6}$ 0,902, d_4^{20} 0,921; $n_D^{15,6}$ 1,420	2, 55, 71
14	C_3H_7OM	Изопропиловый эфир метакриловой кислоты	$\begin{array}{c} (CH_3)_2CH \\ \\ OM \end{array}$	Т. кип. 120° при 760 мм	2
15	C_3H_4NOM	β -Цианэтиловый эфир метакриловой кислоты	$CNCH_2CH_2OM$	Т. кип. 100° при 2 мм	23

№ п/п	Эмпирическая формула	Название	Строение	Физические свойства		Ссылка на литературу
				4	5	
1	2	3				6
16	$C_3H_4Br_2O$	2,3-Дибромпропиловый эфир метакриловой кислоты	$Br-CH_2-CH(Br)-CH_2-O$	Т. кип. 82° при 3 мм		3 [77]
17	$C_3H_5Cl_2O$	1,3-Дихлор-2-пропиловый эфир метакриловой кислоты	$(ClCH_2)_2CH-O$	Т. кип. 88—92° при 3,5 мм		3 [99]
18	C_8H_9OOM	Метакриловый эфир 2-пропанон-1-ола	$CH_3C(O)CH_2O$	Т. кип. 102—104° при 35 мм; d_4^{28} 1,0464; n_D^{27} 1,4433		20, 6
19	C_8H_7OOM	β -Метоксигетиловый эфир метакриловой кислоты	$CH_3OCH_2CH_2O$	Т. кип. 65—67° при 10 мм; d_4^{23} 0,990		2, 43
20	C_8H_7OM	α -Метилаллиловый эфир метакриловой кислоты	$CH_2=CH-CH(O)CH_3$	Т. кип. 60° при 30 мм и 57—59° при 15 мм; d_4^{20} 0,921		3 [51], 2
21	C_4H_7OM	β -Метилаллиловый эфир метакриловой кислоты	$CH_2=C(CH_3)CH_2O$	Т. кип. 67° при 25 мм, 63° при 17 мм; d_4^{20} 0,9231; n_D^{20} 1,4400		3 [52], 13
22	C_4H_9OM	<i>n</i> -Бутиловый эфир метакриловой кислоты	$CH_3(CH_2)_3O$	Т. кип. 163, 163—164° при 760 мм, 73° при 30 мм и 51—52° при 11 мм; т. пл. < -76°; d_4^{25} 0,895, $d_4^{15,6}$ 0,889, d_4^{20} 0,894; $n_D^{15,6}$ 1,426; n_D^{25} 1,421		2, 3 [4], 17, 63, 71


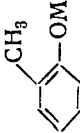
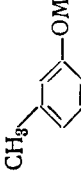

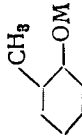
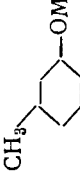

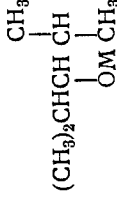
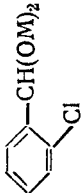
23	C_4H_9OM	Изобутиловый эфир мет-акриловой кислоты	$(CH_3)_2CHCH_2OM$	Т. кип. 155° при 760 мм; и 46—47° при 13 мм; d_4^{20} 0,884, $d_{15,6}^{15,6}$ 0,889	2, 17
24	C_4H_9OM	Вторичный бутиловый эфир метакриловой кислоты	$C_2H_5 \begin{array}{l} \diagup \\ \text{CHOM} \\ \diagdown \\ CH_3 \end{array}$	Т. кип. 70—71° при 50 мм; и 53—57° при 18 мм; d_4^{20} 0,890, d_4^{20} 0,886; n_D^{20} 1,4179	2, 17
25	C_4H_9OM	Третичный бутиловый эфир метакриловой кислоты	$(CH_3)_3COM$	Т. кип. 66° при 57 мм	3 [5]
26	C_4H_6NOM	2-Цианонпропиловый эфир метакриловой кислоты	$(CH_2)_2COM$ CN	Т. кип. 73—77° при 4 мм; n_D^{25} 1,4305	23
27	C_4H_7OOM	Метакриловый эфир бутанол-3-она-2	$CH_3COSНОМ$ C ₂ H ₅	Т. кип. 95—96° при 30 мм; d_{15}^{28} 0,986; n_D^{37} 1,4346	20
28	C_4H_7OM	Метакриловый эфир бутанол-1-она-2	$C_2H_5COSCH_2OM$	Т. кип. 102—105° при 30 мм; d_{15}^{29} 1,017; n_D^{30} 1,4337	20
29	$C_4H_7O_2OM$	Метакриловый эфир метилового эфира молочной кислоты	$CH_3CH_2COOCH_2$ OM	Т. кип. 65° при 2 мм; d_4^{20} 1,0615; n_D^{20} 1,4338	4
30	$C_4H_7O_2OM$	Метакриловый эфир этилового эфира гликолевой кислоты	$C_2H_5OOSCH_2OM$	Т. кип. 80—82° при 5 мм	3 [44]
31	$C_4H_8S(OM)_2$	Диметакриловый эфир тиодигликоля	$\begin{array}{l} CH_2CH_2OM \\ \diagdown \quad \diagup \\ S \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2CH_2OM \end{array}$	Т. кип. 170—175° при 5 мм; $n_D^{23,7}$ 1,48667	3 [40]
32	C_4H_9OOM	β -Этоксипропиловый эфир метакриловой кислоты	$C_2H_5OCH_2CH_2OM$	Т. кип. 91—93° при 35 мм; d_4^{20} 0,996	2, 45

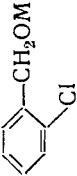
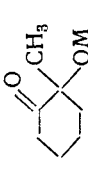
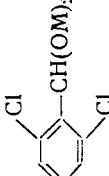
Продолжение табл. 3

№ п/п	Эмпирическая формула	Название	Строение	Физические свойства		Ссылка на литературу
				3	5	
33	$C_4H_8O_2NO$	2-Нитро-2-метилпропиловый эфир метакриловой кислоты	$(CH_3)_2CCH_2OM$ $ $ NO_2	Т. кип. 82—84° при 1 мм	3 [18], 57	
34	$C_5H_{11}OM$	Третичный амиловый эфир метакриловой кислоты	$C_2H_5 \diagup$ $(CH_3)_2 \diagdown$ COM	Т. кип. 67—68° при 20 мм; d_4^{20} 0,887	2	
35	$C_5H_{11}OM$	l (+)-2-Метилбутиловый эфир метакриловой кислоты	$CH_3 \diagup$ $C_2H_5 \diagdown$ $CHCH_2OM$	Т. кип. 75° при 20 мм; d_4^{20} 0,8781; $[\alpha]_D^{20} + 3,51^\circ$	10	
36	$C_8H_8(OM)_4$	Тетраметилловый эфир пентаэритрита	$C(CH_2OM)_4$	Т. пл. 68,5—69,5°	3 [111]	
37	$C_8H_8O_3OM$	Фурфуриловый эфир метакриловой кислоты		Т. кип. 80—82° при 5 мм и 60° при 2 мм; d_4^{20} 1,055; n_D^{20} 1,48041	2, 3 [65], 42	
38	$C_8H_9O_3OM$	Метакриловый эфир 3-метил-1-бутанон-3-ола	$(CH_3)_2C(SOCH_3)$ $ $ OM	Т. кип. 71—73° при 9 мм	53	
39	$C_8H_9O_3OM$	Тетрагидрофурфуриловый эфир метакриловой кислоты		Т. кип. 81—85° при 4 мм и 75° при 3 мм; d_4^{20} 1,039	2, 3 [23]	
40	$C_5H_9O_2OM$	Метакриловый эфир этилового эфира молочной кислоты	$CH_3CH_2COOC_2H_5$ $ $ OM	Т. кип. 82° при 5 мм; d_4^{20} 1,0271; n_D^{20} 1,4341	2	

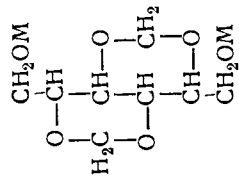
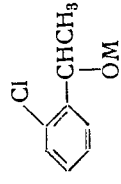


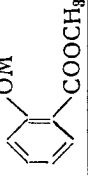
41	C_6H_6OM	Фениловый эфир мет-акриловой кислоты		Т. кип. 83—84° при 4 мм и 67° при 1 мм; d_4^{20} 1,053; n_D^{20} 1,5156	2, 3 [32], 22, 64
42	$C_6H_{10}(OM)_2$	Диметакриловый эфир 1,4-циклогексиден-гликоля		Т. кип. 138—150° при 3 мм; n_D^{20} 1,4720; d_4^{20} 0,9982	3 [108]
43	$C_6H_{11}OM$	Циклогексильный эфир метакриловой кислоты		Т. кип. 210° при 760 мм и 71—74° при 5 мм; d_4^{20} 0,959; n_D^{20} 1,458	2, 3 [9], 46, 64, 65
44	$C_6H_{18}OM$	n-Гексильный эфир мет-акриловой кислоты	$CH_3(CH_2)_4CH_2OM$	Т. кип. 68—72° при 5 мм; d_4^{26} 0,8943; n_D^{20} 1,4316	3 [80], 16
45	$C_6H_{12}(OM)_2$	Диметакриловый эфир гексаметиленгликоля	$MOS(CH_2)_4CH_2OM$	Т. кип. 185° при 15 мм; n_D^{20} 1,4550	3 [14]
46	C_6C_15OM	Пентахлорфениловый эфир метакриловой кислоты		Т. кип. 197° при 5 мм, т. пл. 92°	3 [31]
47	C_6H_4BrOM	p-Бромфениловый эфир метакриловой кислоты		Т. пл. 34°	3 [76]
48	$C_6H_7O(OM)_5$	Пентаметакриловый эфир глюкозы		Т. пл. 115°, $[\alpha]_D^{25}$ + 87,3°	6
49	$C_6H_8O_2(OM)_2$	2,5-Диметакриловый эфир 1,4-3,6-диангидроманнита		Т. пл. 67°, $[\alpha]_D$ + 176,6° (CHCl ₃ , C = 0,586)	7

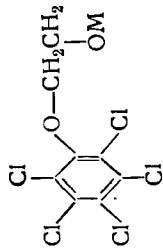
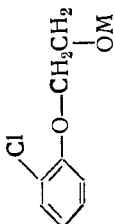
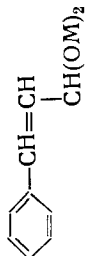


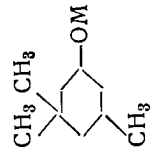
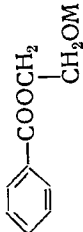
№ п/п	Эмпирическая формула	Название	Строение	Физические свойства		Ссылка на литературу
				3	5	
1	2	3	4	5	6	
50	$C_6H_8O_2(OM)_2$	2, 5-Диметакриловый эфир 1, 4-3, 6-диангидросорбита		Жидкость, $[\alpha]_D^{20} + 78,2^\circ$ ($CHCl_3$, $C = 1,74$)	7	
51	C_6H_9OOM	Метакриловый эфир циклогексанон-2-ола		Т. кип. $45-60^\circ$ при 5 мм (загрязненный)	20	
52	$C_6H_{10}ClOM$	2-Хлорциклогексильный эфир метакриловой кислоты		Т. кип. $90-93^\circ$ при 3 мм; $n_D^{20} 1,4800$	3 [73]	
53	$C_6H_{11}O_2OM$	Метакриловый эфир изопренового эфира молячной кислоты		Т. кип. 62° при 1,5 мм; $d_4^{20} 0,9962$; $n_D^{20} 1,4273$	4	
54	$C_6H_{14}NOM$	β -Диэтиламиноэтиловый эфир метакриловой кислоты		Т. кип. 92° при 3 мм; $n_D^{24,5} 1,4704$	3 [78]	
55	$C_8H_{16}O_3SiOM$	Метакрилат триэтоксисиликола		Т. кип. 92° при 1 мм; $n_D^{25} 1,4048$; $n_D^{20} 1,403$	3 [75], 51	
56	$C_7H_8(OM)_2$	Диметакриловый эфир бензилденгликоля		Т. пл. $33-34^\circ$	128	

57	C_7H_7OM	Бензиловый эфир метакриловой кислоты		Т. кип. 233° при 760 мм; n_D^{20} 1,514	3 [3], 29, 64
58	C_7H_7OM	о-Крезоловый эфир метакриловой кислоты		Т. кип. 98—103° при 5 мм; d_4^{20} 1,031	2, 22
59	C_7H_7OM	м-Крезоловый эфир метакриловой кислоты		Т. кип. 97—102° при 4 мм; n_D^{20} 1,51371	3 [36]
60	$C_7H_{13}OM$	1-Метилциклогексидовый эфир метакриловой кислоты		Т. кип. 68—70° при 3 мм; n_D^{20} 1,4550	3 [79]
61	$C_7H_{17}OM$	2-Метилциклогексидовый эфир метакриловой кислоты		Т. кип. 73° при 4 мм	3 [100]
62	$C_7H_{13}OM$	3-Метилциклогексидовый эфир метакриловой кислоты		Т. кип. 70° при 3 мм; n_D^{20} 1,45553	3 [101]
63	$C_7H_{13}OM$	4-Метилциклогексидовый эфир метакриловой кислоты		Т. кип. 78° при 4 мм; n_D^{20} 1,45545	3 [102]
64	$C_7H_{15}OM$	Триэтилметилловый эфир метакриловой кислоты	$(C_2H_5)_3COM$	Т. кип. 58—61° при 4,5 мм	3 [47]
65	$C_7H_{15}OM$	Дизопропилметилловый эфир метакриловой кислоты		Т. кип. 72—75° при 9 мм; d_4^{20} 0,876	2, 42
66	$C_7H_5Cl(OM)_2$	Диметакриловый эфир о-хлорбензилденгликоля		Т. пл. 57—59°	128

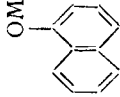
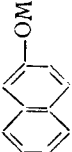
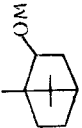
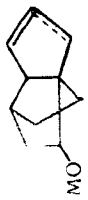
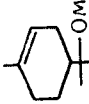
№ п/п	Эмпирическая формула	Название	Строение	Физические свойства	Ссылка на литературу
1	2	3	4	5	6
67	C_7H_6ClOM	<i>o</i> -Хлорбензилловый эфир метакриловой кислоты		Т. кип. 132° при 7 мм; n_D^{20} 1,5290	3 [50]
68	$C_7H_{11}OOM$	Метакриловый эфир 2-метилциклогексаион-2-ола		Т. кип. 52—57° при 7 мм; d_{15}^{20} 0,9915; n_D^{20} 1,4473	20
69	$C_7H_4Cl_2(OM)_2$	2,6-Дихлорбензилден-диметакрилат		Т. пл. 82—84°	128
70	$C_7H_{13}O_2OM$	Диметакриловый эфир <i>n</i> -бутилового эфира молочной кислоты	$CH_3CH_2CH_2CH_2$ OM $(CH_2)_2$ CH ₃	Т. кип. 83° при 2 мм; d_4^{20} 0,9968; n_D^{20} 1,4349	4
71	$C_7H_{13}O_2OM$	Метакриловый эфир изо-бутилового эфира молочной кислоты	$CH_3CH_2CH_2CH_2$ OM CH(CH ₃) ₂	Т. кип. 77° при 1 мм; d_4^{20} 0,9916; n_D^{20} 1,4330	4
72	$C_7H_{11}O_4OM$	Метакриловый эфир ди-ацетата Глицерина	CH_2OOCCH_3 CHOM CH ₂ OOCCH ₃ или	Т. кип. 124—128° при 4 мм	3 [42]

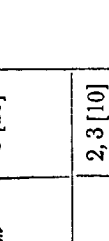
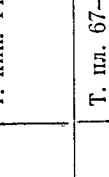
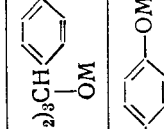
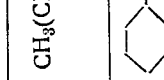
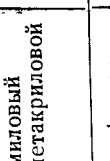
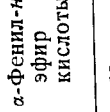
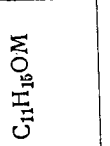
			$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OOCCH}_3 \\ \\ \text{CHOOCCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{OM} \end{array}$		
73	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{NOM}$	<i>m</i> -Нитробензиловый эфир метакриловой кислоты		Т. пл. 55—57°	3 [17]
74	$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{N}(\text{OM})_2$	<i>m</i> -Нитробензилдиди-метакрилат		Т. пл. 61—62°	128
75	$\text{C}_8\text{H}_7\text{OM}$	α -Фенилэтиловый эфир метакриловой кислоты		Т. кип. 125° при 15 мм	3 [21]
76	$\text{C}_8\text{H}_7\text{OM}$	β -Фенилэтиловый эфир метакриловой кислоты		Т. кип. 120° при 11 мм	3 [22]
77	$\text{C}_8\text{H}_5(\text{OM})_2$	Диметакриловый эфир <i>p,p'</i> -ксилиленгли-коля		Т. пл. 66—67°	3 [107]
78	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4(\text{OM})_2$	1,6-Диметакриловый эфир 2,3-4,5-димети-ленманита		Т. пл. 85°, $[\alpha]_D^{18} + 88,7^\circ$ (CHCl_3 , $C = 1,065$)	7

№ п/п	Эмпирическая формула	Название	Строение	Физические свойства		Ссылка на литературу
				5	6	
79	$C_8H_{12}O_4(OH)_2$	1,6-Диметакриловый эфир 2,4-3,5-диметилленсорбита		Т. пл. 90°, $[\alpha]_D^{16} + 93,2^\circ$ ($CHCl_3$, $C = 2,236$)	7	
80	$C_8H_{17}OM$	<i>n</i> (?) -Октиловый эфир метакриловой кислоты	$CH_3(CH_2)_6CH_2OM$	Т. кип. 105° при 5 мм	2	
81	C_8H_9ClOM	α -(<i>o</i> -Хлорфенил)-этиловый эфир метакриловой кислоты		Т. кип. 146° при 11 мм	3 [7]	
82	C_8H_9OOM	<i>m</i> -Метоксибензиловый эфир метакриловой кислоты		Т. кип. 122° при 3 мм	3 [28]	
83	C_8H_9OOM	β -Феноксипропиловый эфир метакриловой кислоты		Т. кип. 110° при 3 мм	3 [27]	
84	$C_8H_7O_2OM$	Метакриловый эфир метилового эфира салициловой кислоты		Т. кип. 118—120° при 1 мм; $n_D^{25} 1,5190$	3 [88]	

85	$C_8H_4Cl_5OOM$	β -(Пентахлорфенокси)-этиловый эфир метакриловой кислоты		Т. кип. 178—184° при 1 мм; т. пл. 80°	44
86	C_8H_8ClOOM	β -(o-Хлорфенокси)-этиловый эфир метакриловой кислоты		Т. кип. 135—138° при 1 мм; т. пл. 32,5—34°	56
87	C_9H_8OM	Циннамилдендиметакрилат		Т. пл. 79—80°	128
88	C_9H_9OM	α -Фенилаллиловый эфир метакриловой кислоты		Т. кип. 125° при 10 мм	3 [19]
89	C_9H_9OM	Коричный эфир метакриловой кислоты		Т. кип. 142° при 3 мм	3 [59]
90	$C_9H_{17}OM$	3,3,5-Триметилциклогексеновый эфир метакриловой кислоты		Т. кип. 82° при 2 мм; n_D^{20} 1,4556	3 [103]
91	$C_9H_9O_2OM$	Эфир этиленгликоля и бензойной и метакриловой кислот		Т. кип. 139° при 2 мм	3 [43]

Продолжение табл. 3

№ п/п	Эмпирическая формула	Название	Строение	Физические свойства	Ссылка на литературу
92	$C_{10}H_7OM$	α -Нафтиловый эфир метакриловой кислоты		Т. кип. 156—157° при 5 мм; n_D^{20} 1,5954	3 [54]
93	$C_{10}H_7OM$	β -Нафтиловый эфир метакриловой кислоты		Т. кип. 150—155° при 4 мм	3 [85]
94	$C_{10}H_7OM$	Бронировый эфир метакриловой кислоты		Т. кип. 101—103° при 3 мм	3 [46]
95	$C_{10}H_{10}OM$	2,3,4,6а (или 2,3,6,6а)-Тетрагидро-1,3а-стантопенталиниловый-3 эфир метакриловой кислоты	 <p>(положение двойной связи не определено)</p>	Т. кип. 126—133° при 8 мм	45
96	$C_{10}H_{17}OM$	Терпинеоловый эфир метакриловой кислоты (смесь изомеров α - и β -)		Т. кип. 110° при 3,5 мм; $n_D^{22,8}$ 1,4766	3 [63]

97	$C_{10}H_{11}OOM$	Эвгениловый эфир мет- акриловой кислоты	$CH_2=CHCH_2$  CH_3O OM	Т. кип. 125—130° при 1,5 мм; n_D^{20} 1,5278	3 [35]
98	$C_{10}H_{20}O_9(O_2M)_2$	Диметакриловый эфир декаметиленгликоля	$MOSCH_2(OSCH_2)_8OSCH_2OM$	Т. кип. 180—195° при 6 мм	3 [113], 41
99	$C_{11}H_9OM$	α -Нафтилметилловый эфир метакриловой кислоты	CH_2OM 	Т. кип. 157,5° при 1,5 мм; n_D^{20} 1,5879	3 [106]
100	$C_{11}H_{15}OM$	α -Фенил- <i>n</i> -амилловый эфир метакриловой кислоты	$CH_3(CH_2)_3CH$  OM	Т. кип. 145° при 5 мм	3 [20]
101	$C_{12}H_{15}OM$	<i>n</i> -Циклогексилфенило- вый эфир метакрило- вой кислоты	 OM	Т. пл. 67—68°	2, 3 [10]
102	$C_{12}H_{15}OM$	1-Фенилциклогексилловый эфир метакриловой кислоты	 OM	Т. кип. 132—134° при 3 мм; n_D^{25} 1,5280	3 [74]
103	$C_{12}H_{25}OM$	<i>n</i> (?) -Лауриловый эфир метакриловой кислоты	$CH_3(CH_2)_{10}CH_2$  OM	Т. кип. 142° при 4 мм	2, 29, 42
104	$C_{12}H_{21}OM$	2-Циклогексилциклогек- силловый эфир мет- акриловой кислоты	 OM	Т. кип. 111° при 1 мм; n_D^{20} 1,4913	3 [8]

Продолжение табл. 3

№ п/п	Эмпирическая формула	Название	Строение	Физические свойства	Ссылка на литературу
1	2	3	4	5	6
105	$C_{12}H_{14}O_8(OM)_8$	Октаметакриловый эфир мальтозы		$[\alpha]_D^{25} + 81,4^\circ$ (4-процентный раствор в этиловом спирте)	6
106	$C_{18}H_{10}OM$	Флуорениловый эфир метакриловой кислоты		Т. пл. 61—62°	3 [105]
107	$C_{13}H_{11}OM$	Бензгидриловый эфир метакриловой кислоты		Т. пл. 76—78°	3 [2]
108	$C_{13}H_9ClOM$	o-Хлорбензгидриловый эфир метакриловой кислоты		Т. кип. 197° при 10 мм; т. пл. 49—51°	3 [6]

109	$C_{13}H_{10}O_2OM$	Метакриловый эфир фенолового эфира салициловой кислоты		Т. пл. 87—89°	3 [95]
110	$C_{14}H_{18}OM$	α , β -Дифенилэтиловый эфир метакриловой кислоты		Т. кип. 209° при 21 мм; т. пл. 43—45°	3 [11]
111	$C_{14}H_{16}O_4(OM)_2$	2,3-Диметакриловый эфир 4,6-бензилден- α -метилглюкозида		Т. пл. 181°; $[\alpha]_D^{15} + 90,4^\circ$ (CHCl ₃ = 0,509)	7
112	$C_{20}H_{20}O_4(OM)_2$	1,6-Диметакриловый эфир 2,4-3,5-дибензил-иденсорбита		Т. пл. 135°; $[\alpha]_D^{18} - 26,2^\circ$ (CHCl ₃ , C = 0,535)	7
113	$C_{27}H_{46}OM$	Холестерильный эфир метакриловой кислоты		Т. пл. около 120° (жидко-кристаллический)	3 [112]

З а м е ч а н и я: Символ М обозначает метакриловый радикал $CH_2=C(OM)-$. Эфиры перечислены в порядке увеличения сложности той части молекулы, которая не является метакриловым радикалом OM или радикалами $(OM)_n$. Цифры в скобках после сымаки [3] обозначают порядковый номер эфира в таблице соответствующей оригинальной статьи. (См. [3] стр. 68 и дополнение III, стр. XXIII—XXIX.)

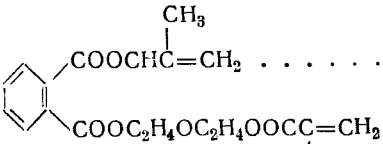
Таблица 4

ЭФИРЫ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ, ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОТОРЫХ
НЕ ОПИСАНЫ

(См. замечание после табл. 3)

№ п/п	Название или строение	Ссылка на литературу
1	? Амилловый эфир метакриловой кислоты	46
2	Триметакриловый эфир глицерина	36, 41
3	β -Хлораллиловый эфир метакриловой кислоты	37
4	2,3-Диметакриловый эфир 1,4-диоксана	26
5	Метакриловый эфир ацетата этиленгликоля	3 [62]
6	Диметакриловый эфир диэтиленгликоля	41
7	β -Диметиламиноэтиловый эфир метакриловой кислоты	21
8	Монометакриловый эфир эфира этиленгликоля и угольной кислоты	52a
9	Пентабромфениловый эфир метакриловой кислоты	3 [55]
10	Триметакриловый эфир декстрина	6
11	2,9-Метакриловый эфир крахмала	6
12	Пикриловый эфир метакриловой кислоты	59
13	Бензонилметилловый эфир метакриловой кислоты	206
14	Метакриловый эфир монобутилового эфира диэтиленгликоля	43
15	β -Фенилсульфонэтиловый эфир метакриловой кислоты	3 [92]
16	Монометакриловый эфир эфира диэтиленгликоля и угольной кислоты	52a
17	Декагидро- β -нафтиловый эфир метакриловой кислоты	65
18	β -(3,5-Диметилфенокси)этиловый эфир метакриловой кислоты	56
19	2-Диэтиламиноциклогексильный эфир метакриловой кислоты	21
20	Октадециловый эфир метакриловой кислоты	29
21	Олеиловый эфир метакриловой кислоты	29, 42
22	Стеариловый эфир метакриловой кислоты	29
23	Цетиловый эфир метакриловой кислоты	29, 46
24	Диметакриловый эфир резорцина	22
25	Метакриловые эфиры ненасыщенных спиртов тунгового масла	42
26	Монометакриловый эфир диглицерида соевого масла	40
27	Диметакриловый эфир моноглицерида соевого масла	40
28	Монометакриловый эфир моноглицерида соевого масла	40
29	Монометакриловый эфир диглицерида кокосового масла	40
30	Эфир гликоля с лауриновой и метакриловой кислотами	40
31	Монометакриловый эфир диглицерида тунгового масла	40
32	$(\text{MOCN}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CO}$	52a, 6
33	$(\text{MOCN}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CO}$	52a
34	$(\text{MOCNCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OOCCH}_2)_2$	526
	 CH ₃	

Продолжение

№ п/п	Название или строение	Ссылка на литературу
35	$(\text{MOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OOCCH(O)OCCH}_2\text{CH}_2)_2$	52б
36	$(\text{MOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OOCCH}_2)_2$	52б
37	$\text{MOC}_2\text{H}_4\text{OOC COCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	52б
38	$\text{MOC}_2\text{H}_4\text{OSOOCCH(O)COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	52в
39	$\text{MOC}_2\text{H}_3(\text{CH}_3)_3\text{OSOOCCH(O)COOCH}_2\text{C}=\text{CH}_2$	52в
40	$\text{MOC}_2\text{H}_4\text{OOC COCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	52в
41	$\text{MOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCOOCCH}_2\text{C}=\text{CH}_2$	52в
42	$\text{MOC}_2\text{H}_4\text{OOC COCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	52г
43		52г
44	$\text{MOC(CH}_3\text{)C(O)Cl}$	
45	$\text{MOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OOCCH(O)OC(C}_2\text{H}_5\text{)COOCH}_2\text{C}=\text{CH}_2$	52г
46	$\text{CH}_3\text{COCH(O)COOC}_2\text{H}_5$	20

в литературе указана хотя бы температура кипения или плавления. Эфиры метакриловой кислоты, описанные без указания констант, приведены в табл. 4.

Во время написания этой главы начали производить в промышленном масштабе мономерные этиловый, *n*-бутиловый и «лауриловый» (из смеси спиртов C₁₀ — C₁₈) эфиры метакриловой кислоты. Их физические свойства приведены в табл. 5, а типовые технические условия — в табл. 6.

Пределы взрывчатых смесей паров этилового эфира метакриловой кислоты с воздухом, в объемных процентах [63]: нижний

предел — 1,8%, верхний предел — насыщенный пар. Показано, что *n*-бутиловый эфир метакриловой кислоты взрывает с силой недостаточной, чтобы сорвать крышку с сосуда для проведения испытания. При воспламенении паров образуется густой черный дым; объем увеличивается незначительно.

Таблица 5

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭТИЛОВОГО И *n*-БУТИЛОВОГО ЭФИРОВ
МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ [63]

Свойства	Этиловый эфир метакриловой кислоты	<i>n</i> -Бутиловый эфир метакриловой кислоты
Температура кипения, °С	118,2—118,9	163—164
Температура замерзания, °С	<—75	<—75
Удельный вес, d_{25}^{25}	0,911	0,895
Показатель преломления, n_D^{20}	1,412	1,421
Температура вспышки, °С	20°	52
Вязкость при 25°, сантипуазы	0,647	—
Упругость пара, мм рт. ст., при 2°	11	—
10°	14	1
20°	20	2
30°	29	4
40°	45	7
50°	68	12
60°	103	19
70°	155	29
80°	222	45
90°	310	67
95°	322	—

Были подробно изучены спектр комбинационного рассеяния света этилового эфира метакриловой кислоты [67] в мономерном, полимеризованном и частично полимеризованном состоянии. Линии, наблюдаемые для мономера, даны в табл. 7.

Молекулярные рефракции, найденные для различных эфиров метакриловой кислоты, даны в табл. 8.

Теплоты полимеризации некоторых эфиров метакриловой кислоты [64] перечислены в табл. 9. Среднее отклонение в найденных величинах равно 0,2 ккал/моль.

Найденные скорости полимеризации одинаковы для всех эфиров, имеющих циклическое строение, и немного больше для эфиров, не содержащих циклических радикалов.

Таблица 6

ТИПОВЫЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ НА ЭТИЛОВЫЙ, *n*-БУТИЛОВЫЙ И „ЛАУРИЛОВЫЙ“ * ЭФИРЫ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ [62, 63, 66]

Свойства	Этиловый эфир	<i>n</i> -Бутиловый эфир	„Лауриловый“ эфир
Степень чистоты, %	97,0 (миним.) **	95,0 **	95,0 ***
Пределы кипения	Ничего не должно перегоняться до 112°; 90% должно перегоняться в пределах 3°, но не выше 117°	80% должно перегоняться между 161 и 164°	80% должно перегоняться между 193 и 243° при 50 мм
Удельный вес, d_{25}^{25}	0,908—0,911	0,895	0,863
Кислотность (в пересчете на метакриловую кислоту), %	Не более 1,4	—	3
Содержание влаги, %	Не более 0,18	—	—
Содержание гидрохинона, %	0,006	0,006	0,05

* „Лауриловый“ спирт, примененный для синтеза эфира, имел следующий приблизительный состав: 3% $C_{10}H_{21}OH$; 61% $C_{12}H_{25}OH$; 23% $C_{14}H_{29}OH$, 11% $C_{16}H_{33}OH$ и 2% $C_{13}H_{27}OH$.

** Методом бромирования.

*** Методом омыления.

Таблица 7

ЧАСТОТЫ СПЕКТРА КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА МОНОМЕРНОГО ЭТИЛОВОГО ЭФИРА МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Частота, cm^{-1}	Относительная интенсивность	Частота, cm^{-1}	Относительная интенсивность
3112	5	1057	2
3035	7	867	1
2923	1	830	2
2857	4	822	3
1705—13	5	482	1
1628	7	427	2
1497	1	375	1
1440	1	350	1
1400	4	322	2
1216	1	292	2
1186	1	265	1
1158	1	245	1

Таблица 8

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕФРАКЦИИ ЭФИРОВ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Соединение	M_R	Ссылка на литературу
Аллиловый эфир метакриловой кислоты	35,32	13
Этиловый эфир метакриловой кислоты	47,23	4
Изопропиловый эфир метакриловой кислоты	51,63	4
<i>n</i> -Бутиловый эфир метакриловой кислоты	56,06	4
Изобутиловый эфир метакриловой кислоты	56,13	4
β -Метилаллиловый эфир метакриловой кислоты	40,02	13
α -Метилаллиловый эфир метакриловой кислоты (вероятно, α -изомер)	55,87	4
Метакриловый эфир пропанол-1-она-2	36,0	20
Метакриловый эфир 2-метилбутанол-2-она-3	41,3	20
Метакриловый эфир 1-метилциклогексанол-1-она-2	52,2	20

Таблица 9

ТЕПЛОТА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭФИРОВ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Эфир метакриловой кислоты	Теплота полимеризации, ккал/моль
Метилловый (для сравнения)	13,0
<i>n</i> -Бутиловый	13,5
Циклогексильный	12,2
Бензиловый	13,4
Фениловый	12,3

Описаны кривые «усилие — время» для изобутилового эфира метакриловой кислоты, определенные в вискозиметре типа концентрических цилиндров [68].

Токсикология

Токсикологическому действию высших эфиров метакриловой кислоты посвящена одна небольшая работа. Изучалось [69] действие метилового, этилового и *n*-бутилового эфиров метакриловой кислоты на кроликов и мышей. Результаты, полученные для этилового и *n*-бутилового эфиров, показали, что высшие эфиры обладают тем же самым токсическим действием, что и метиловый

эфир, но в более слабой степени. Этого следовало ожидать ввиду их более низкой летучести. Было найдено [70], что после введения в организм метилового или этилового эфира метакриловой кислоты с мочой выделяется глюкуроновая кислота. Сделан вывод, что определение содержания глюкуроновой кислоты в моче рабочих, соприкасающихся с этими эфирами, может быть методом обнаруживания всасывания и сильного действия эфира.

Методы полимеризации

Эфиры метакриловой кислоты были полимеризованы методами блочной полимеризации, полимеризации в растворе, в эмульсии и методом «жемчужной» (или шариковой) полимеризации. Наиболее часто применяемыми инициаторами являются нагревание, актиничное освещение, перекиси или озониды или сочетание этих инициаторов. Для общего ознакомления читатель отсылается к книге Уэйкмана [71]*.

Ниже кратко описаны методы полимеризации эфиров метакриловой кислоты, указанные в литературе. Этот материал грубо разделен на две части: 1) специальные методы полимеризации отдельных эфиров; 2) более общие методы.

Этиловый эфир метакриловой кислоты был полимеризован тремя способами: с перекисью бензоила при 70° [72]; при нагревании или освещении [73]; эфир, частично полимеризованный под влиянием нагревания, освещения или перекиси бензоила, растворяют в этилацетате, добавляют дибутиловый эфир винной кислоты и продолжают полимеризацию [74].

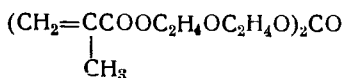
β -Метоксипропиловый эфир метакриловой кислоты полимеризуется при действии перекиси бензола, а β -феноксипропиловый эфир метакриловой кислоты — при нагревании немного ниже температуры кипения (268°) [14]. *n*-Гексилловый эфир метакриловой кислоты полимеризуется в растягивающуюся липкую смолу; диметакриловый эфир этиленгликоля дает твердый бесцветный, нерастворимый трехмерный полимер [16].

Полиметакриловые эфиры углеводов легко полимеризовались при стоянии или нагревании на воздухе [6]: пентаметакриловый эфир глюкозы после нагревания в течение 2 час. при 100° дает нерастворимую смолу; октаметакриловый эфир мальтозы полимеризуется после стояния в течение 1—2 недель при комнатной температуре или нагревании в течение 2 час. при 100°; триметакриловый эфир декстрина и 2,9-метакриловый эфир крахмала становятся нерастворимыми после стояния на воздухе или

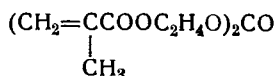
* См. В. В. Коршак, „Химия высокомолекулярных соединений“, Изд. АН СССР, М. — Л., 1950; И. П. Лосев, Г. С. Петров, „Химия искусственных смол“, Госхимиздат, М. — Л., 1951. (Прим. ред.)

после кратковременного нагревания. 2,5-Диметакриловый эфир 1,4-3,6-диангидросорбита, полученный Хеуротом и сотрудниками [7], после нагревания на воздухе дал гелеобразный полимер. Продолжение нагревания не дало какого-либо заметного изменения. Все другие эфиры, полученные этими авторами (1,6-диметакриловый эфир 2,4-3,5-диметиленсорбита, 2,3-диметакриловый эфир 4,6-бензилиден- α -метилглюкозида, 1,6-диметакриловый эфир 2,4-3,5-добензилиденсорбита, 1,6-диметакриловый эфир 2,3-4,5-диметиленманнита и 2,5-диметакриловый эфир 1,4-3,6-диангидросорбита), после осторожного нагревания легко дали твердые, бесцветные, неплавкие и нерастворимые трехмерные полимеры.

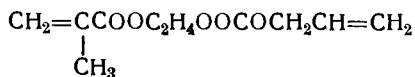
Описаны многочисленные производные метакриловой кислоты и эфиров угольной кислоты [52]; из них можно упомянуть в качестве примера три, а именно эфиры строения:



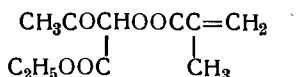
и



дающие при нагревании сначала плавкие, а затем неплавкие смолы, и эфир строения:



после нагревания с 2% перекиси бензоила при 80° образующий трехмерный полимер. Эфиры метакриловой кислоты и различных кетоспиртов [20] полимеризуются и сополимеризуются обычными методами. Было установлено, что метакриловый эфир циклогексанол-2-она и эфир



полимеризуются очень быстро, даже при низких температурах.

Указано, что диметакриловый эфир резорцина полимеризуется в трехмерный продукт, но никаких деталей получения или полимеризации не дано [65]. Без указания каких-либо деталей упоминается о полимеризации метакрилата триэтоксисиликола [51], метакриловых эфиров третичных N-аминоспиртов [75] и β -пентахлорфеноксипентилового эфира метакриловой кислоты [44].

Взрывчатый или легко горючий полимер был получен полимеризацией пикрилового эфира метакриловой кислоты нагреванием с перекисью бензоила при температуре чуть-чуть выше температуры плавления (90—120°) [59].

Найдено, что полимеризация 2,2,2-трифторэтилового эфира метакриловой кислоты нагреванием с 0,2% перекиси бензоила дает полимер с низким показателем преломления и высоким относительным рассеиванием.

Среди патентных описаний полимеризации эфиров метакриловой кислоты имеются следующие: действие на 100 частей мономера 1 части перекиси бензоила и 1—30 частей перекиси водорода [75], нагревание в присутствии перекиси бензоила до 50—70° [76] и нагревание до 60—100° [77]. Низкого молекулярного веса полимер бутилового эфира метакриловой кислоты был получен полимеризацией в присутствии 0,5—2% перекиси бензоила в сольвент-нафте при температуре 100° или выше [18].

Метакриловые эфиры многоатомных спиртов (например, этиленгликоля или глицерина) превращаются в плавкие, растворимые в ацетоне, частично полимеризованные продукты при действии 5% перекиси бензоила в ацетоне или подобном растворителе, при концентрации раствора в 40% или ниже [79]. Частично полимеризованные продукты высаживают прибавлением воды или метилового спирта. Нагревание до 90—100° при слегка повышенном давлении завершает полимеризацию и дает нерастворимый и неплавкий продукт.

Исследовалась [80] полимеризация метилового и этилового эфиров метакриловой кислоты и винилацетата в присутствии перекиси бензоила с растворителями и без них. Было найдено, что скорость полимеризации выше в атмосфере азота, чем в атмосфере воздуха, кислорода или углекислоты.

Блаут и Остберг [81] успешно провели избирательную полимеризацию дифункционального мономера — аллилового эфира метакриловой кислоты. Было найдено, что полимеризация этого аллилового эфира обычным методом — нагреванием с перекисью бензоила — приводит к бифункциональной полимеризации и желатинизации при степени полимеризации в несколько процентов. Под влиянием ультрафиолетовых лучей и 0,3% перекиси бензоила полимеризация за 2 часа прошла на 25% и дала вязкий сироп. Тот же самый результат был получен при действии ультрафиолетового света и добавлении 0,1% диацетила. Интенсивное освещение ультрафиолетовым светом дало тот же результат за 10 час. Результаты этих авторов убедительно доказывают, что при действии ультрафиолетовых лучей полимеризуется только винильная группа метакриловой части молекулы. Таким образом, две двойные связи аллилметакрилата могут быть полимеризованы раздельно: сначала при действии ультрафиолетовых лучей полимеризуются метакриловые группы, а затем при нагревании полимеризуются аллильные группы, давая конечный трехмерный полимер.

Цианметиловый, β -цианэтиловый и 2-цианизопропиловый эфиры метакриловой кислоты полимеризовались [23] в водной эмульсии или суспензии при действии перекисей, солей надборной кислоты или надсерной кислоты или при действии ультрафиолетового света, давая твердые бесцветные смолы.

Описано применение метабисульфита калия, $K_2S_2O_5$, в качестве инициатора [82]. Доказывается, что он является стабильным, дешевым, легко получаемым безвредным инициатором. Например, взаимодействие 75 частей метилметакрилата, 320 частей метилового спирта, 600 частей воды и 0,5—5 частей метабисульфита калия в течение 16 час. при комнатной температуре дает с количественным выходом полимер в виде тонкого порошка. Эмульсионная полимеризация эфиров метакриловой кислоты в присутствии растворимых солей надсерной кислоты и солей щелочных металлов моноалкилсульфатов (где алкил — радикал с длинной цепью) или алкилсульфокислот [83] дает выходы в 99% по сравнению с менее чем 9%, получаемыми при применении перекисей, солей надфосфорной кислоты и т. п. Указывается, что хорошим диспергирующим веществом при эмульсионной полимеризации является метилкрахмал [84].

Указано [85], что полимеризация эфиров метакриловой кислоты под влиянием тепла может быть в значительной мере предотвращена прибавлением 0,1—1% безводной металлической соли, способной образовывать «ониевые» соли, например хлоридов сурьмы, мышьяка, висмута, алюминия или олова.

Сополимеры

Было проведено [86] изучение скоростей сополимеризации этилового эфира метакриловой кислоты с метиловым эфиром α -хлоракриловой кислоты. Рутовский и Забродина [87] изучили сополимеризацию аллилового и метилового эфиров метакриловой кислоты, иницированную перекисью бензоила в блоке и в эмульсии.

Взят патент [88] на применение сополимера этилового эфира метакриловой кислоты и метилового эфира акриловой кислоты в качестве связующего при получении многослойного безосколочного стекла. Сополимер стирола и 1—10% аллилового эфира метакриловой кислоты был получен нагреванием смеси компонентов при 70—80° в течение 24 час. [89]. Стирол сополимеризуется с различными эфирами метакриловой кислоты при действии двуокиси серы на раствор мономеров [90]. Сополимеры хлористого винилидена, $CH_2 = CCl_2$, с эфирами метакриловой кислоты, алкильный радикал которых содержит от 1 до 5 атомов углерода, были получены действием перекиси бензоила при 25—100° [91].

При получении сополимеров, состоящих из 40—80 частей акрилонитрила и 60—20 частей низшего алкильного эфира метакриловой кислоты, в качестве инициатора была применена окись тетрагидронафталина [92а]. Аналогичные сополимеры были получены также при прибавлении амида метакриловой кислоты в количестве 15% (от общего количества) [92б]. Взяты патенты на получение сополимеров низших алкильных эфиров метакриловой кислоты с бутадиеном, 2-метилбутадиеном и 2,3-диметилбутадиеном. Эти сополимеры содержат от 4 до 20% бутадиена [93]. Взяты патенты также на сополимеры метакриловой кислоты с эфирами метакриловой кислоты и сополимеры метакриловой кислоты с ее эфирами и амидом [94].

Вещества, пригодные в качестве заменителей каучука, были получены [95] сополимеризацией в водной эмульсии при нагревании и перемешивании бутадиена с эфиром



(где R=алкильный радикал с 1—5 атомами углерода, фенильный, толильный или силильный радикал), с эфиром



(где R=алкильный радикал с 1—5 атомами углерода, в котором один атом водорода замещен хлором); эфир метакриловой кислоты берут в количестве, не превышающем половины взятого бутадиена (по весу).

Указано, что сополимер стирола и аллилового эфира метакриловой кислоты может быть использован для оптических целей [96]. Этот сополимер — твердое прозрачное тело с показателем преломления 1,49 или выше. Взяты патенты на получение сополимеров диметакрилового эфира этилиденгликоля с различными монометакриловыми эфирами [97].

Была проведена сополимеризация малеинового ангидрида, каучука и эфиров метакриловой кислоты [98]. Были получены сополимеры эфиров метакриловой кислоты, алкильный радикал которых содержит от 1 до 8 атомов углерода, с 4—20% бутадиена. Д'Алелио получил патенты на синтез нескольких сополимеров этилового эфира метакриловой кислоты и различных эфиров итаконовой кислоты [100]. Доля этилового эфира указана в скобках после каждого сополимера: этиловый эфир метакриловой кислоты с вторичным дибутиловым эфиром итаконовой кислоты (95 : 5), с ди(метоксиэтил)овым эфиром итаконовой кислоты (80 : 20), с дигексиловым эфиром итаконовой кислоты (95 : 5), с дибензиловым эфиром итаконовой кислоты (60 : 40) и с диизоамиловым эфиром итаконовой кислоты (95 : 5). Выдан патент на сополимеризацию 40—98% метакриловой кислоты и 60—62% по меньшей мере одного из соединений, являющихся

нитрилом, амидом или эфирами метакриловой кислоты [101]. Сополимеризация метилметакрилата и винилового эфира метакриловой кислоты дает стекловидный продукт [102].

Описана сополимеризация различных эфиров метакриловой кислоты с хлористым аллилом или 2-метилаллилом [103]; аллильные соединения берут в количестве около 5%. Утверждают, что сополимеры метилового или этилового эфиров метакриловой кислоты с 7—10% ангидрида акриловой или метакриловой кислоты и 10 или 20% винилового эфира акриловой или метакриловой кислоты применимы в качестве связующих для абразивных материалов [104].

В патентах описаны следующие сополимеры метакриловой кислоты с эфирами итаконовой кислоты: сополимер этилового эфира метакриловой кислоты с 0,5—20% диаллилового эфира итаконовой кислоты, полученный нагреванием в присутствии перекиси бензоила [105]; сополимер 10—70% диметилового эфира итаконовой кислоты и 90—30% этилового эфира метакриловой кислоты [105б] и сополимер диаллилового эфира итаконовой кислоты, этилового эфира метакриловой кислоты и стирола вместе с небольшим количеством полимера этилового эфира метакриловой кислоты [106]. Малейновый ангидрид и стирол в соотношении 1:1 сополимеризуются с диметакриловым эфиром этиленгликоля [107].

Сополимер 3 частей додецилового эфира метакриловой кислоты и 5 частей 2,3-диметилбутадиена предложен в качестве добавки, повышающей вязкость смазочных масел [108]. Осуществлена эмульсионная сополимеризация хлористого винилидена с изобутиловым и 2-метоксиэтиловым эфирами метакриловой кислоты [109]. Диспергирующим веществом была натриевая соль ацетоксоктадецилсульфата (1—3%) или какое-либо подобное вещество, а инициатором—перекись водорода или другая перекись.

Полимеризацией в эмульсии были получены сополимеры бутадиена и тетрагидрофурфурилового эфира метакриловой кислоты [110]. Сополимер бутадиена и *n*-бутилового эфира метакриловой кислоты в молярном соотношении 2—15 к 1 предложено применять при изготовлении пневматических шин [111]. Полимеризацию проводили при 40° в течение 21 часа.

Была изучена [112] сополимеризация смесей бутадиена с эфирами метакриловой кислоты и исследованы эластические свойства продуктов. Эти сополимеры близки по свойствам к сополимерам бутадиена со стиролом, обладают исключительной стойкостью к действию масел и хорошо обрабатываются. Во многих отношениях они превосходят сополимеры изопрена с эфирами метакриловой кислоты.

Указывается, что этиловый эфир метакриловой кислоты и диаллиловый эфир фталевой кислоты сополимеризуются в при-

сутствии водной метилцеллюлозы [113]. Были получены сополимеры метилового и этилового эфиров метакриловой кислоты со смешанными ангидридами муравьиной и акриловой или метакриловой кислот [114]. Сополимеры эфиров метакриловой кислоты и простых виниловых эфиров привлекли к себе внимание как компоненты пластичных смесей для прослоек безосколочного стекла [115].

Изучение сополимеризации аллилового или винилового эфиров метакриловой кислоты с метилметакрилатом в водной эмульсии в присутствии персульфата аммония [27] показало, что освещение увеличивает скорость полимеризации и что эффект образования поперечных связей более резко выражен при небольших количествах винилового эфира метакриловой кислоты, чем при применении аллилового эфира.

Был получен [116] сополимер нагреванием 50 частей акрилонитрила и 50 частей этилового эфира метакриловой кислоты с 0,05 частями перекиси бензоила при 70—82° в течение 1,75 часа; затем частично полимеризованную массу диспергировали в воде в виде шариков и продолжали полимеризацию. После высушивания при 80° выход был равен 85%.

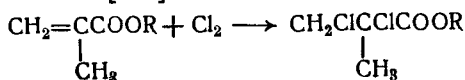
Диметакриловый эфир этиленгликоля и метилметакрилат сополимеризуются при действии света в присутствии инициаторов, поглощающих свет, например диацетила, гликолевого альдегида или фенилглиоксаля [117]. Было найдено полезным присутствие соединений, выделяющих при разложении кислород, например перекиси лауроила.

Химические свойства эфиров метакриловой кислоты

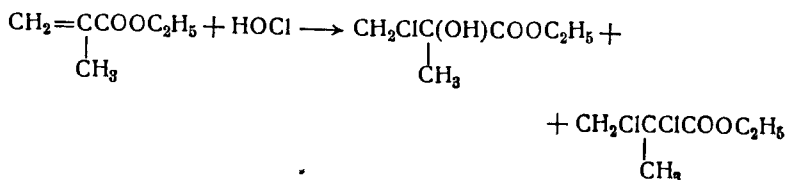
Можно ожидать, что эфиры метакриловой кислоты будут обнаруживать типичные химические свойства α,β -ненасыщенных эфиров и, кроме того, — свойства алкильного радикала. Эфиры метакриловой кислоты, повидимому, не вступают в реакцию Дильса — Альдера [118]. Общее рассмотрение реакционной способности и наиболее общих химических свойств дано в главе, посвященной метилметакрилату (см. «Мономеры», сб. 1, Издательский институт, М., 1951, стр. 131). Ниже приведены реакции, проведенные не с метилметакрилатом, а с другими эфирами метакриловой кислоты.

ПРИСОЕДИНЕНИЕ К УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНОЙ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ

Присоединение хлора к двойной связи дает эфиры α,β -дихлоризомаляной кислоты [119]:

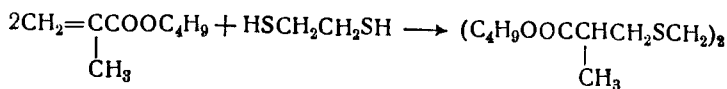


Исследовано присоединение хлорноватистой кислоты к этиловому эфиру метакриловой кислоты [120]. Найдено, что образуется около 70% эфира α -окси- β -хлоризомазляной кислоты и значительные количества эфира α, β -дихлоризомазляной кислоты:

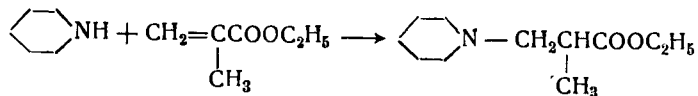


Строение эфира хлороксиизомазляной кислоты было доказано омылением и сравнением кислоты с образцом, полученным достоверным методом.

В патенте Лангкаммерера [121] сообщено о взаимодействии 2 молей *n*-бутилового эфира метакриловой кислоты с этандитиолом-1,2. Присоединение —SH к двойной связи осуществлялось при нагревании до 90—95° в присутствии пиперидина в качестве катализатора; выход дитиоэфира составлял 85%.



Сообщено [122] о присоединении одной молекулы пиперидина к молекуле этилового эфира метакриловой кислоты:

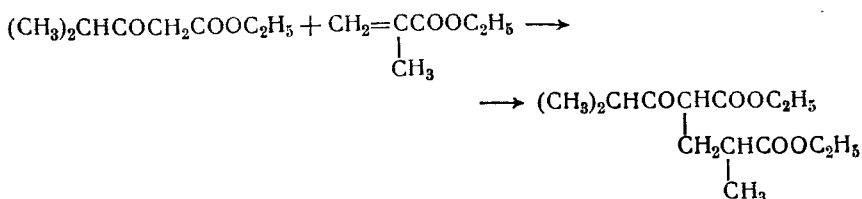


Реакцию проводили следующим образом. 102 г (0,89 моля) этилового эфира метакриловой кислоты и 90 г (1,06 моля) пиперидина нагревали на кипящей водяной бане в течение 44 час. Удаление непрореагировавшего пиперидина и перегонка дали 147 г (83% от теоретического) этилового эфира β -пиперидиноизомазляной кислоты, т. кип. 127—129° при 30 мм.

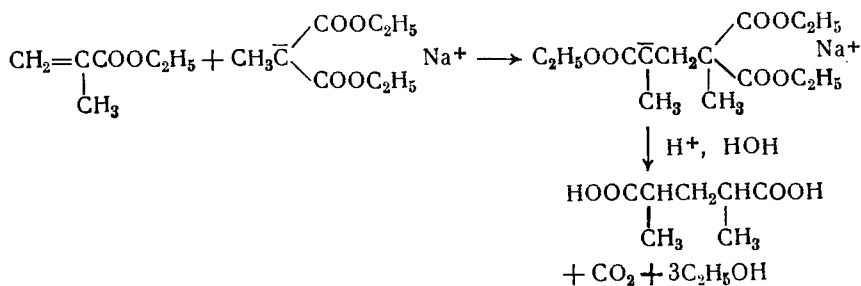
КОНДЕНСАЦИЯ С ЭФИРАМИ

Этиловый эфир метакриловой кислоты конденсировали с этиловым эфиром изобутирилуксусной кислоты (немного более одного моля) нагреванием в присутствии этилата натрия и получили диэтиловый эфир α -метил- α' -изобутирилглутаровой кислоты

с выходом 30% [123]:

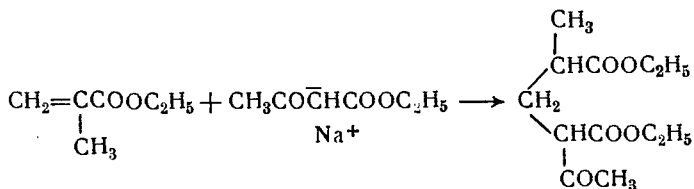


Действие натрийметилмалонового эфира на этиловый эфир метакриловой кислоты с последующим декарбоксилированием привело к образованию низкоплавкой формы α, α' -диметилглутаровой кислоты [1]:



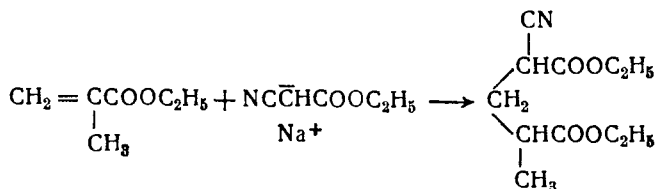
На метилмалоновый эфир (23 г) действовали 3 г натрия в абсолютном спирте, прибавляли 15 г этилового эфира метакриловой кислоты, нагревали смесь на кипящей водяной бане в течение 15 час. и затем обрабатывали обычным образом. Фракционирование дало 11,5 г триэтилового эфира, который после гидролиза соляной кислоты дал, в свою очередь, диметилвый эфир глутаровой кислоты, т. пл. 102—104°.

Ружичка [124] провел реакцию между этиловым эфиром метакриловой кислоты и ацетоуксусным эфиром. Конденсацию проводили обычным путем и получили диэтиловый эфир α -метил- α' -ацетилглутаровой кислоты:

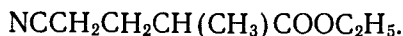


Конденсацией этилового эфира метакриловой кислоты с этиловым эфиром натрийциануксусной кислоты в горячем спиртовом

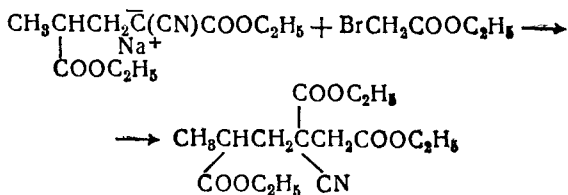
растворе [125] был получен диэтиловый эфир α -метил- α' -циан-глутаровой кислоты



Перегонка эфира цианглутаровой кислоты при атмосферном давлении приводит к декарбоксилированию и образованию этилового эфира α -метил- γ -цианмасляной кислоты

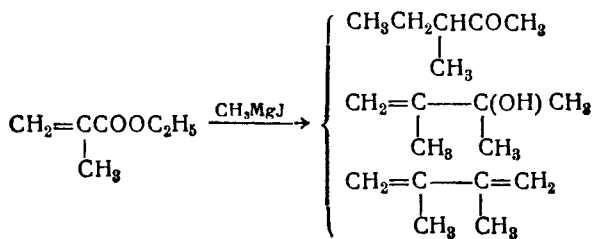


Хоуп и Перкин [11] конденсировали натриевое производное указанного выше эфира цианглутаровой кислоты с эфиром бромуксусной кислоты и получили триэтиловый эфир 2-цианопентан-1,2,4-трикарбоновой кислоты

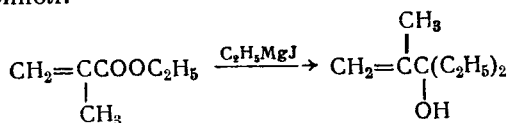


Другие реакции

Курто и Блез [126] исследовали взаимодействие соединений Гриньяра, содержащих радикалы метил и этил, с этиловым эфиром метакриловой кислоты. Они нашли, что присоединение иодистого метилмагния к этому этиловому эфиру при 0° и последующее разложение комплекса водой, не содержащей кислоты, дает, в зависимости от условий, 3-метил-пентанон-2, диметилизопропенилкарбинол или диизопропенил:



Однако с иодистым этилмагнием был выделен только диэтилизопропенилкарбинол:



Был изучен [127] пиролиз этилового и *n*-бутилового эфиров метакриловой кислоты. Сообщено, что при этом получается кислота с высокими выходами и что это дает удобный метод получения относительно чистой метакриловой кислоты, содержащей мало воды или совсем ее не содержащей. Кислота может быть легко очищена дальнейшей перегонкой или кристаллизацией. Пиролиз проводили пропусканием паров через трубку из стекла пирекс, нагретую до 500—580°. Время контакта выше 550° не было строго определенным. Авторы нашли, например, что этиловый эфир метакриловой кислоты при 580° при времени контакта 7 сек. разлагается на 100% и дает 87% метакриловой кислоты; *n*-бутиловый эфир при 585° при времени контакта 9,5 сек. разлагается на 98% и дает 91% метакриловой кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

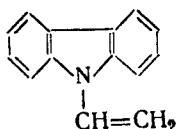
1. *Auwers, Köhner*, Ber., **24**, 1935 (1891).
2. *Du Pont*, Ind. Eng. Chem., **28**, 1160 (1936).
3. Polaroid Corporation, O. S. R. D. Report N 4417 (Section 16.1, Report No 59) under O. S. R. D. Contract No OEMsr—70.
4. *Rehberg, Dixon, Fisher*, J. Am. Chem. Soc., **67**, 208 (1945).
5. *Morwy*, J. Am. Chem. Soc., **66**, 371 (1944).
6. *Treadway, Yanovsky*, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1038 (1945).
7. *Haworth, Gregory, Wiggins*, J. Chem. Soc., **1946**, 488.
8. *Schryver*, J. Chem. Soc., **73**, 69 (1898).
- 9a. *Blaise, Courtot*, C. r. **140**, 371 (1905).
- 9b. *Blaise, Luttringer*, Bull. soc. chim. France, [3], **33**, 1103 (1905).
10. *Walden*, Z. physik. Chem., **20**, 574 (1896).
11. *Hope, Perkin*, J. Chem. Soc., **99**, 773 (1911).
12. *Ruzicka*, Helv. chim. Acta, **2**, 144 (1919).
13. *Rehberg, Fisher, Smith*, J. Am. Chem. Soc., **65**, 1003 (1943).
14. *Burns, Jones, Ritchie*, J. Chem. Soc., **1935**, 714.
15. *Barker, Skinner*, J. Am. Chem. Soc., **46**, 405 (1924).
16. *White*, J. Chem. Soc., **1943**, 238.
17. *Frank, Davis, Drake, McPherson*, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1509 (1944).
18. *Mannich, Ritsert*, Ber., **57**, 1117 (1924).
19. *Fichter, Steinbuch*, Helv. chim. Acta, **26**, 695 (1943).
20. *Clifford*, ам. пат. 2367484 (1945); С. А., **39**, 3009 (1945); ам. пат. 2376033 (1945); С. А., **39**, 3791 (1945); англ. пат. 571560 (1945); С. А., **41**, 1696 (1947).
21. Англ. пат. 475131 (1937); С. А., **32**, 3418 (1938).
22. *Izard*, англ. пат. 470397 (1937); С. А., **32**, 589 (1938). Этот патент и ссылка 43 являются подразделениями англ. пат. 467900; С. А., **31**, 8759 (1937).

23. *Harmon, Mighton*, ам. пат. 2379297 (1945); С. А., **39**, 5128 (1945).
24. *Crawford, Stanley*, англ. пат. 580665 (1946); С. А., **41**, 2071 (1947).
25. *Barnes*, ам. пат. 2404267 (1946); С. А., **40**, 6296 (1946).
26. *Slagh*, ам. пат. 2164355 (1939); С. А., **33**, 8210 (1939).
27. *Румовский, Шур*, Хим. пром. № 7—8, 6, **1946**.
28. *Crawford*, англ. пат. 410208 (1934); С. А., **28**, 6157 (1934); герм. пат. 630020 (1936); С. А., **30**, 5591 (1936).
29. Франц. пат. 801658 (1936); С. А., **31**, 417 (1937). *Bruson*, ам. пат. 2100993 (1937); С. А., **32**, 953 (1938).
30. *Bruson, Washburne*, ам. пат. 2184934 (1939); С. А., **34**, 5862 (1940).
31. *Thomas, Oxley*, англ. пат. 505103 (1939); С. А., **33**, 7821 (1939); Thomas, Oxley, ам. пат. 2226645 (1940); С. А., **35**, 2531 (1941).
32. *Muskat, Pollack*, ам. пат. 2332460 (1944); С. А., **38**, 1821 (1944).
33. *Kropa*, ам. пат. 2360880 (1944); С. А., **39**, 1650 (1945).
34. Англ. пат. 513243 (1939); С. А., **35**, 1802 (1941).
35. *Loder*, ам. пат. 211109 и 2111510 (1938); С. А., **32**, 3768 (1938).
36. *Reid*, ам. пат. 2028012 (1936); С. А., **30**, 1387 (1936).
37. *Rehberg, Fisher*, ам. пат. 2388440 (1935); С. А., **40**, 1355 (1946).
38. *Cocker, Davies, Hill*, англ. пат. 409733 (1934); С. А., **28**, 6157, (1934), герм. пат. 639953 (1936); С. А., **31**, 3939 (1937).
39. *Weizmann*, англ. пат. 584607 (1947); С. А., **41**, 3812 (1947).
40. *Kropa*, ам. пат. 2150507 (1939); С. А., **33**, 4600 (1939).
41. *Woodhouse*, англ. пат. 461979 (1937); С. А., **31**, 5378 (1937).
42. *Barrett, Strain*, англ. пат. 465789 (1937); С. А., **31**, 7444 (1937); англ. пат. 467900 (1937); С. А., **31**, 8759 (1937); англ. пат. 468890 (1937); С. А., **32**, 589 (1938).
43. *Isard*, англ. пат. 470503 (1937); С. А., **32**, 589 (1938).
44. *MacMullen*, ам. пат. 2401261 (1946); С. А., **40**, 5071 (1946).
45. *Bruson*, ам. пат. 2414089 (1947); С. А., **41**, 2444 (1947).
46. *Crawford*, англ. пат. 405699 (1934); С. А., **28**, 4745 (1934).
47. *Crawford*, англ. пат. 437197 (1935); С. А., **30**, 2207 (1936).
48. *Crawford*, J. Soc. Chem. Ind., **66**, 155 (1947).
49. *Bludworth*, ам. пат. 2250520 (1941); С. А., **35**, 6983 (1941).
- 50а. *Brown, Watt*, ам. пат. 2344798 (1944); С. А., **38**, 3665 (1944).
- 50б. *Coes*, ам. пат. 2284639 (1942).
51. *Ostberg*, ам. пат. 2397287 (1946); С. А., **40**, 3936 (1946).
- 52а. *Muskat, Strain*, ам. пат. 2370572 (1945); С. А., **39**, 4625 (1945).
- 52б. *Muskat, Strain*, ам. пат. 2384119 (1945); С. А., **40**, 2459 (1946).
- 52в. *Muskat, Strain*, ам. пат. 2384124 (1945); С. А., **40**, 2459 (1946).
- 52г. *Muskat, Strain*, ам. пат. 2399285 (1946); С. А., **40**, 4252 (1946).
53. *McGill*, ам. пат. 2198172 (1940); С. А., **34**, 5463 (1940).
54. *Barrett, Strain*, ам. пат. 2160532 (1939); С. А., **33**, 7604 (1939).
55. *Hill*, англ. пат. 490007 (1938); С. А., **33**, 647 (1939); *Hill*, ам. пат. 2129690 (1938); С. А., **32**, 9341 (1938).
56. *Coleman, Hadler*, ам. пат. 2338683 (1944); С. А., **38**, 3752 (1944); ам. пат. 2362189 (1944); С. А., **39**, 2514 (1945).
57. *Agre, Leekley*, ам. пат. 2378169 (1945); С. А., **39**, 5556 (1945).
58. Англ. пат. 528438 (1940); С. А., **35**, 7418 (1941).
59. *Bruson, Butler*, ам. пат. 2407131 (1946); С. А., **41**, 288 (1947).
60. *Weisert*, герм. пат. 642289 (1937); С. А., **31**, 3498 (1937).
61. *Muskat, Pollack*, ам. пат. 2332460 (1944); С. А., **38**, 1821 (1944).
62. Röhm and Haas Company, Bulletin SP-63 (2/47) „The Monomeric Acrylic Esters“.
63. Röhm and Haas Company, Bulletin 2M (8/47) „The Monomeric Acrylic Esters“.
64. *Tong, Kenyon*, J. Am. Chem. Soc., **68**, 1355 (1946).
65. *Graves*, ам. пат. 2129685 (1938); С. А., **32**, 9340 (1938).

66. Röhmer and Haas Company, Bulletin SP-57 (4/48) „Lauryl Methacrylate“.
67. Mounier, Susz, Briner, Helv. chim. Acta, **21**, 1349 (1938).
68. Carter, van Wager, J. Phys. Coll. Chem., **51**, 751 (1947).
69. Deichmann, J. Ind. Hyg. Toxicol., **23**, 343 (1941).
70. Deichmann, J. Ind. Hyg. Topicol., **25**, 286 (1943).
71. Wakeman, The Chemistry of Commercial Plastics, Reinhold, N. Y. 1947, p. 461—472.
72. Англ. пат. 445478 (1936); C. A., **30**, 6852 (1936).
73. Chalmers, канад. пат. 314116 (1931); C. A., **25**, 5177 (1931).
74. Англ. пат. 401653 (1933); C. A., **28**, 2860 (1934).
75. Marks, ам. пат. 2109595 (1938); C. A., **32**, 3059 (1938).
76. Barrett, Strain, ам. пат. 2129663 и 2129668 (1938); C. A., **32**, 9340 (1938).
77. Woodhouse, ам. пат. 2129722 (1938); C. A., **32**, 9341 (1938).
78. Strain, ам. пат. 2204517 (1940); C. A., **34**, 6945 (1940).
79. Strain, ам. пат. 2349768 (1944); C. A., **39**, 1322 (1945).
80. Mounier, Colonge, Sklovsky, Chimie et Industrie, 1941, **45**, специальный № 213; C., 1942, I, 24.
81. Blout, Ostberg, J. Polymer Sci., **1**, 230 (1946).
82. Fallows, Mellers, англ. пат. 579379 (1946); C. A., **41**, 2608 (1947).
83. Англ. пат. 581280 (1946); C. A., **41**, 3479 (1947).
84. Dittmar, ам. пат. 2163305 (1939); C. A., **33**, 7931 (1939).
85. Crawford, англ. пат. 456147 (1936); C. A., **31**, 2232 (1937); ам. пат. 2143941 (1939); C. A., **33**, 2913 (1939).
86. Nozaki, J. Polymer Sci., **1**, 455 (1946).
87. Румовский, Забродина, Пром. орг. хим. **7**, 441 (1940).
- 88a. Fleming, Renfrew, англ. пат. 398189.
- 88b. Neher, Hollander, ам. пат. 2114233 (1938); C. A., **32**, 4298 (1938).
89. Patnode, ам. пат. 2181739 (1939); C. A., **34**, 2100 (1940).
90. Англ. пат. 511417 (1939); C. A., **34**, 5860 (1940).
91. Англ. пат. 524975 (1940); C. A., **35**, 6700 (1941). Arnold, ам. пат. 2278415 (1942); C. A., **36**, 4939 (1942).
- 92a. Baker, герм. пат. 700176 (1940); C. A., **35**, 7061 (1941).
- 92b. Bauer, Esser, герм. пат. 701914 (1940); C. A., **35**, 8159 (1941).
93. Arnold, Dorough, ам. пат. 2232515; C. A., **35**, 3362 (1941).
94. Hubbush ам. пат. 2244702 и 2244703 (1941); C. A., **35**, 6025 (1941).
95. Habgood, Hill, Morgan, ам. пат. 2161038, 2161039 (1939); C. A., **33**, 8056 (1939).
96. Англ. пат. 532022 (1941); C. A., **36**, 590 (1942).
97. Англ. пат. 535175 (1941); C. A., **36**, 1413 (1942).
98. Farmer, ам. пат. 2275951 (1942); C. A., **36**, 4369 (1942).
99. Англ. пат. 544341 (1942); C. A., **36**, 6702 (1942).
100. D'Alelio, ам. пат. 2279881—2279885 (1942); C. A., **36**, 5291 (1942).
101. Англ. пат. 532308 (1941); C. A., **36**, 594 (1942).
102. Англ. пат. 536722 (1941); C. A., **36**, 1696 (1942).
103. Kautler, Trommsdorff, герм. пат. 719675 (1942); C. A., **37**, 2105 (1943).
104. Barnes, ам. пат. 2321728 (1943); C. A., **37**, 6773 (1943).
- 105a. D'Alelio, ам. пат. 2310731 (1943); C. A., **37**, 4164 (1943).
- 105b. D'Alelio, ам. пат. 2298039 (1943); C. A., **37**, 1534 (1943).
106. Feagin, Prange, ам. пат. 2318845 (1943); C. A., **37**, 6059 (1943).
107. D'Alelio, ам. пат. 2340110 (1944); C. A., **38**, 4077 (1944).
108. Gleason, ам. пат. 2380304 (1945); C. A., **39**, 4478 (1945).
109. Strain, ам. пат. 2404817 (1946); C. A., **40**, 5958 (1946).
110. Англ. пат. 568176 (1945); C. A., **41**, 4011 (1947).
111. Schoenfeld, ам. пат. 2422371 (1947); C. A., **41**, 5335 (1947).
112. Starkweather, Bare, Carter, Hill, Hurka, Mighton, Sanders, Walker, Youker, Ind. Eng. Chem., **39**, 210 (1947).
113. Dalton, Dalton, Австр. пат. 116251 (1946); C. A., **41**, 986 (1947).

114. Англ. пат. 569433 (1945); С. А., **41**, 5339 (1947).
115. Иванов, Куцевол, Кофман, Шостаковский, Лосев, авт. свид. 66406 (1946).
116. D'Alenio, ам. пат. 2412034 (1946); С. А., **41**, 1885 (1947).
117. Howk, Jacobson, ам. пат. 2413973 (1947); С. А., **41**, 2610 (1947).
118. См. Norton, Chem. Revs., **31**, 319 (1942).
119. D'Janni, ам. пат. 2320034 (1943). Tattersall, ам. пат. 2097264 (1937).
120. Bloomfield, Farmer, Hose, J. Chem. Soc., **1933**, 800.
121. Langkammerer, ам. пат. 2393327 (1946).
122. Wiesel, Taylor, Mosher, Whitmore, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1071 (1945).
123. Cox, Krocke, McElvain, J. Am. Chem. Soc., **56**, 1173 (1934).
124. Ruzicka, Helv. chim. Acta, **2**, 153 (1919).
125. Howles, Thorpe, Udall, J. Chem. Soc., **77**, 947 (1900).
- 126a. Blaise, Courtot, С. r., 1905, **140**, 371.
1266. Courtot, Bull. soc. chim. France, [3], **35**, 978 (1907).
127. Ratchford, Rehberg, Fisher, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1864 (1944).
128. Blout, Sparrow, неопубликованная работа.

К. К. Фриш
N-ВИНИЛКАРБАЗОЛ



Введение

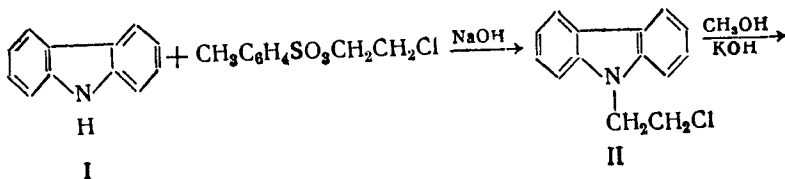
В промышленном масштабе N-винилкарбазол стали синтезировать весьма недавно. Впервые N-винилкарбазол был синтезирован Клемо и Перкином в 1924 г. [1]. Однако промышленное получение этого вещества началось только после того, как были заложены основы нового процесса винилирования с помощью ацетилена при более высоких температурах и давлениях, что до тех пор считалось небезопасным. В 1935 г. был опубликован синтез винилкарбазола методом винилирования [2], и после этого интенсивно развивавшиеся в Германии исследования привели к промышленному синтезу и применению винилкарбазола; один из его полимеров известен под названием «Лувикан» (Luvican).

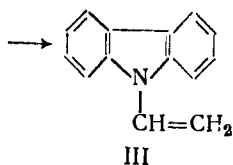
В США изучение винилкарбазола было начато за несколько лет до второй мировой войны. Дефицит слюды, испытывавшийся во время второй мировой войны, стимулировал поиски и исследования заменителей слюды. Винилкарбазол привлек особое внимание ввиду его исключительных диэлектрических свойств и относительно высокой теплостойкости. Так как дефицит слюды оказался только временным, то поливинилкарбазол под названием Поликтрон нашел себе применение во многих случаях, когда слюду применять нельзя. В настоящее время основной областью применения мономерного винилкарбазола является использование его в качестве диэлектрической пропитки для стационарных электрических устройств, например цилиндрических и плоских конденсаторов.

Получение

ЛАБОРАТОРНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

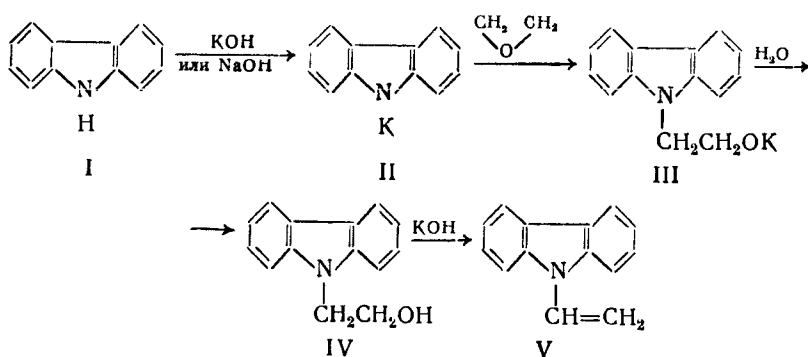
Метод Клемо и Перкина [1]





Взаимодействие карбазола (I) с β -хлорэтиловым эфиром *p*-толуолсульфонокислоты в присутствии едкого натра приводит к образованию *N*- β -хлорэтилкарбазола (II). При обработке этого соединения раствором едкого кали в метиловом спирте образуется 9-винилкарбазол (III). Выходы продуктов авторами не указаны.

Получение с помощью окиси этилена [3]



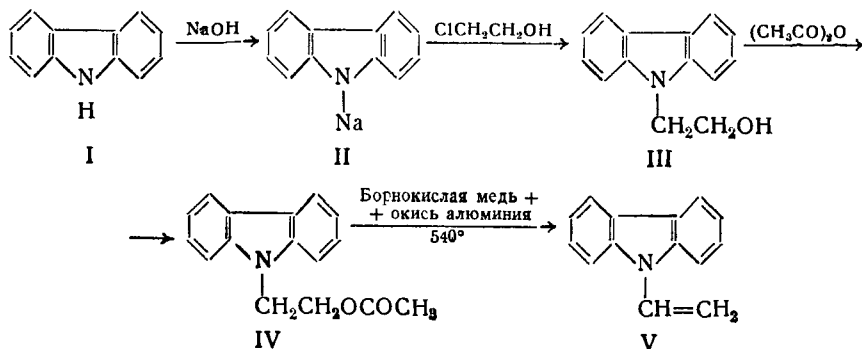
Указывается, что этот метод дает наилучшие выходы.

Методика. 170 г очищенного карбазола нагревают с 56 г едкого кали при приблизительно 240° (при применении едкого натра берут 40 г и нагревают при 340°) в железном тигле в течение 2—3 час. После испарения воды, которое сопровождается сублимацией некоторого количества карбазола, остается твердая калиевая соль (II), окрашенная в желтый цвет. Ее извлекают из тигля и охлаждают в вакуум-эксикаторе. Выход около 200 г.

Калиевую соль карбазола измельчают и переносят в трехгорлую колбу, где находится 300 г ксилола. При перемешивании прибавляют из капельной воронки в течение около 2 час. раствор 44 г жидкой окиси этилена в 200 г охлажденного ксилола. Температуру медленно повышают до 50° и продолжают перемешивание еще 3 часа. Затем все содержимое колбы фильтруют, прибавляют немного воды и перемешивают для того, чтобы разложить алкоголь; получают коричневую жидкость. После удаления растворителя перегонкой при атмосферном давлении оставшуюся жидкость перегоняют под вакуумом. *N*- β -Оксиэтилкарбазол (IV) перегоняется при 10 мм около 230°. Выход около 190%. *N*- β -Оксиэтилкарбазол, перекристаллизованный из ксилола, дает

бесцветные мелкие иглы, т. пл. 81—82° (т. кип. 234° при 10 мм). Дегидратацией N-β-оксиэтилкарбазола с помощью едкого кали был получен N-винилкарбазол (V) с хорошим выходом.

Получение с помощью этиленхлоргидрина [4]

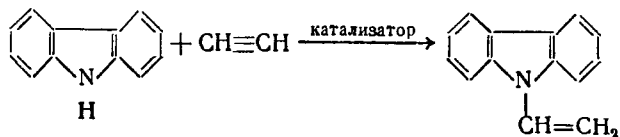


Карбазол сначала превращают в натриевую соль с помощью едкого натра и затем на натриевую соль действуют этиленхлоргидрином и получают N-β-оксиэтилкарбазол (III). Ацетильное производное III, полученное кипячением с уксусным ангидридом, пропускают через вертикальную колонку, насадкой которой служат шарики из борнокислой меди и окиси алюминия; температуру в колонке поддерживают равной 540°, а давление 3—20 мм. Выход N-винилкарбазола равен 23%.

Помимо лабораторных методов получения, описанных выше, было показано [5], что пропускание паров карбазола и ацетилен через нагретую трубку с натронной известью дает небольшое количество винилкарбазола. Получение N-винилкарбазола в больших масштабах основано на применении карбазола и ацетилен в качестве сырья; этот метод получения будет подробно рассмотрен в следующем разделе.

ПРОМЫШЛЕННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Метод промышленного получения винилкарбазола заключается во взаимодействии карбазола с ацетиленом [6,7] по следующей схеме:



Мономер получают периодическим процессом в стальном автоклаве емкостью 400 л (рис. 1). В автоклав загружают 100 кг карбазола, 100 кг диметилциклогексана, 3,2 кг едкого кали и 1 кг

порошкообразной окиси цинка. Эти вещества предварительно смешивают в стальном сосуде емкостью 500 л, суспензию направляют в автоклав с мешалкой и нагревают до 120—130°. Азотом выдувают из автоклава воздух и затем вводят ацетилен под давлением от 10 до 20 атм. На 1 моль винилкарбазола берут 1 моль ацетилена. Реакция заканчивается быстро, и на ее завершение

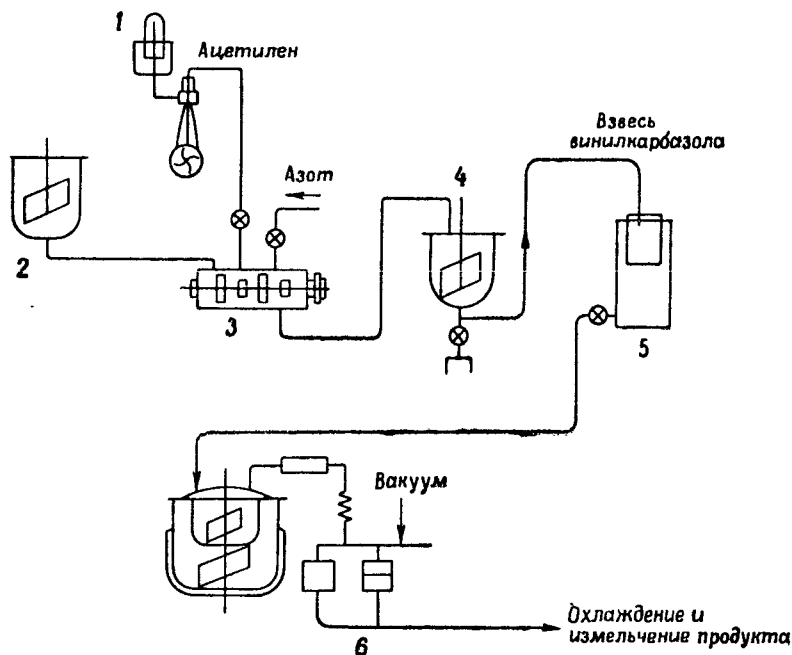


Рис. 1. Получение мономерного N-винилкарбазола.

1 — газгольдер для ацетилена, 2 — смеситель, 3 — автоклав, 4 — промыватель, 5 — сборник, 6 — приемники с обогревом.

требуется около 4—5 час., причем температура может подняться до 280°. Образующийся в ходе реакции винилкарбазол растворяется в растворителе, и когда реакция заканчивается, то образуется 40-процентный раствор винилкарбазола в диметилциклогексане. В качестве растворителя можно применять также и метилциклогексан.

Реакционную смесь переводят в другой аппарат, прибавляют 25 л 5-процентного водного раствора едкого кали и перемешивают в течение 15 мин. Водный слой отделяют, а раствор винилкарбазола в диметилциклогексане направляют в сборник емкостью 2000 л. Продукт, полученный от пяти операций (1000—1100 кг), смешивают и перегоняют из аппарата емкостью—

1500 л, обогреваемого электричеством. При обычном давлении отгоняют растворитель и регенерируют для повторного использования. Винилкарбазол перегоняют под вакуумом (остаточное давление 5 мм рт. ст.) при 180—200°. Для предотвращения или замедления полимеризации во время перегонки прибавляют 0,5% фенил-β-нафтиламина или от 1 до 3% едкого кали.

Выход сырого винилкарбазола с т. пл. 64—66° около 80% (400—450 кг). Этот продукт не достаточно чист для полимеризации и должен быть дополнительно очищен перекристаллизацией из метилового спирта. Сырой винилкарбазол в виде стружек (250 кг) растворяют в метиловом спирте (1250 л) при нагревании паром под давлением 1—2 атм и затем направляют в медный кристаллизатор. Создают в кристаллизаторе вакуум и поддерживают его до тех пор, пока температура не понизится постепенно до 30° без принудительного охлаждения и затем охлаждают до 20°, для чего в рубашку кристаллизатора подают воду; все операции проводят при непрерывном перемешивании. Кристаллы винилкарбазола отделяют на фильтре, работающем под давлением, применяя газообразный азот, и промывают 1000 л воды. Дополнительно некоторое количество кристаллов может быть получено повторным нагреванием и эвакуированием маточника, после чего маточник выбрасывают. Полученный таким образом кристаллический винилкарбазол содержит около 20% воды. Выход в стадии очистки составляет 85—90% от сырого продукта.

В патентной литературе указаны разнообразные условия проведения реакции, как-то: различные температура, катализаторы и разбавители [2,8—12]. Хотя в качестве катализатора предпочитают, кажется, смесь едкого натра или едкого кали с окисью цинка, но можно применять также и щелочные металлы или их алкоголяты [11]. Были использованы и другие соединения цинка — цинковая пыль, карбонаты цинка, фосфорнокислые соли цинка и сернистый цинк, а также цинкаты щелочных металлов [8].

Имеется указание [10] на особо сильное ускорение реакции при применении в качестве катализатора щелочного металла или сильнощелочного соединения его в смеси с аммиаком или третичным гетероциклическим основанием. Пригодны следующие гетероциклические основания: пиридин, хинолин, изохинолин и их производные.

При получении винилкарбазола в качестве разбавителей могут быть применены, кроме метил- и диметилциклогексана, упоминавшихся выше [6,7], и другие растворители, например метиловый, этиловый или бутиловый спирты, некоторые гликоли и некоторые углеводороды, например циклогексан, бензол, толуол, тетрагидронафталин или декагидронафталин [8, 10, 11, 13].

Для того чтобы применение ацетиленов сделать достаточно безопасным, его разбавляют инертными газами, например азотом,

метаном или водородом. Такое разбавление ацетилена инертными газами позволяет повысить общее давление, влияющее на скорость реакции и выход. Предложен процесс [13], при котором реакция может быть проведена при относительно низких давлениях и со сравнительно высокими скоростью и выходом, для чего насыщают или карбюрируют ацетилен парами летучего органического разбавителя любым удобным способом. Описание этого процесса дано ниже.

В автоклав была загружена суспензия 130 частей карбазола в 212 частях циклогексана, содержащая небольшое количество окиси цинка и едкого натра. Затем систему продували азотом для удаления кислорода и удаляли азот, создавая в системе вакуум. Ацетилен под давлением 0,3 атм барботировали через циклогексан, поддерживаемый при температуре 79°, таким образом, чтобы произошло насыщение ацетилена циклогексаном, и такой ацетилен сжимали до 12 атм. Сжатый ацетилен, насыщенный парами циклогексана, нагревали до 145° и затем подавали в суспензию карбазола и катализатора в циклогексане, находящуюся в автоклаве. Во время реакции ацетилен, не вступивший в реакцию, отводили из реактора и возвращали в процесс. Когда с карбазолом прореагировало теоретическое количество ацетилена, на что требовалось около 2 час., реакционной смеси давали остыть. После охлаждения фильтровали для удаления нерастворимого катализатора, фильтрат подвергали фракционированной перегонке и, после удаления циклогексана, отгоняли под вакуумом винилкарбазол. Выход составлял 95—99% от теоретического.

ОЧИСТКА И АНАЛИЗ

Методы очистки. Чистота винилкарбазола, применяемого для полимеризации, имеет большое значение: чем чище мономер, тем легче может быть вызвана его полимеризация. Склонность к полимеризации обычно увеличивается тем больше, чем чище применяемое винильное соединение. Очистка мономера может быть проведена тщательной перегонкой, предпочтительно под уменьшенным давлением, в присутствии ингибиторов, например щелочного металла или не слишком низко кипящего органического основания, для предотвращения полимеризации [14].

Чистый N-винилкарбазол, обладающий высокой склонностью к полимеризации, может быть также получен кристаллизацией [14].

Кристаллический N-винилкарбазол, полученный из растворяющих гидроксильные группы, полимеризуется медленнее, чем кристаллический мономер, полученный из бензола или лигроина [14].

Методы анализа. Для аналитического определения N-винилкарбазола применяют обычные лабораторные методы. Среди них

важнейшим является элементарный анализ — определение азота, углерода и водорода. Кроме того, проводят определение ненасыщенности и молекулярного веса. Разработан быстрый и удобный метод определения ненасыщенности [15], дающий очень точные результаты в случае винилкарбазола. Этот метод заключается в присоединении уксуснокислой ртути к двойной связи винильного соединения, освобождающем 1 молекулу уксусной кислоты на каждую молекулу уксуснокислой ртути, вступившей в реакцию. Реакцию проводят в метиловом спирте, так как в нем реакция обычно протекает быстрее, чем в водном растворе. Затем освобожденную уксусную кислоту титруют щелочью, и количество едкого натра, израсходованного при титровании, является прямой мерой ненасыщенности.

ОБРАЩЕНИЕ И МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ

Токсичность. Изучалось физиологическое действие винилкарбазола. Установлено [16], что при действии этого вещества развивается дерматит. Изучение действительных случаев отравления обнаружило, что заболевания пациентов были типичными острыми экзематизированными дерматитами аллергического происхождения, причем степень заболевания зависела от продолжительности действия винилкарбазола. Повидимому, возможна адаптация к действию винилкарбазола, так как было найдено, что большое число рабочих было нечувствительно к действию винилкарбазола. Нельзя указать постоянные симптомы отравления винилкарбазолом, за исключением резкого повышения температуры в начале заболевания. Иногда воздействие винилкарбазола может вызывать опухоль в какой-либо части тела или же изменение окраски кожи.

Рекомендуются следующие меры предосторожности:

1. Работать в хорошо вентилируемом помещении, с хорошей тягой, особенно над дверцей сушильного шкафа, где происходит полимеризация.

2. Носить защитную одежду, включая резиновые сапоги и перчатки.

3. Применять защитную мазь [16], наносимую на лицо, шею и другие части тела, которые подвергаются действию винилкарбазола.

4. Должны быть предусмотрены соответствующие санитарные мероприятия.

Однако не все возможные типы токсического действия были полностью исследованы. Во всяком случае *необходимо избегать соприкосновения кожи с парами и пылью N-винилкарбазола и их вдыхания*. Иногда достаточно следов мелкого порошка в воздухе, чтобы вызвать дерматит. Следует также упомянуть, что чувствительность у разных людей различна. Указывается [17],

что люди с рыжими волосами не чувствительны к раздражающему действию на кожные покровы.

Стабилизация. N-Винилкарбазол при хранении на свету темнеет. Ингибиторами для мономера являются в большинстве случаев вещества основного характера, например амины и амиды (к их числу относятся формадид и диметилформадид), хотя для этой цели были применены и некоторые спирты, например октадециловый спирт [18].

Физические свойства

N-Винилкарбазол является бесцветным кристаллическим твердым веществом, темнеющим при хранении на свету. Он не растворим в воде, но растворим в следующих растворителях: метиловом спирте, этиловом спирте, пентане, гексане, диоксане, ацетоне,

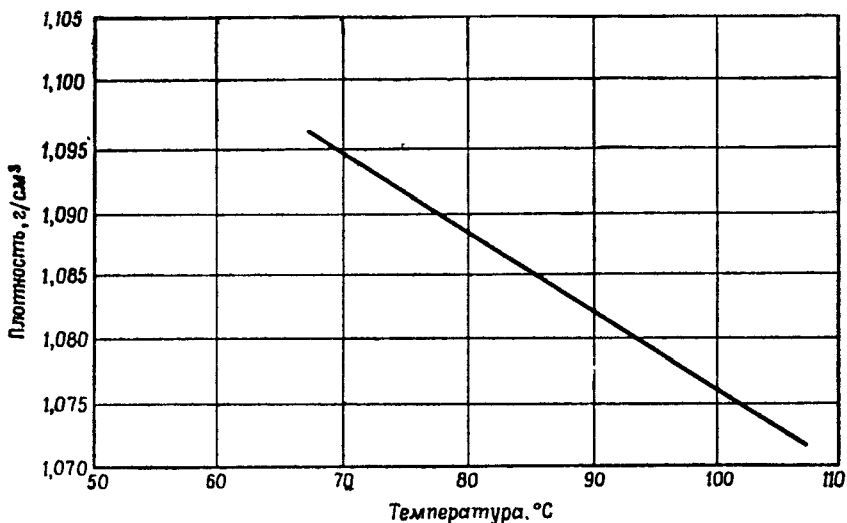


Рис. 2. Зависимость плотности N-винилкарбазола от температуры.

хлорбензоле, циклогексане, четыреххлористом углероде, этиловом эфире уксусной кислоты, тетралине, хлороформе, хлористом метилеи, тетрагидрофуране.

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ

По литературным данным, температура плавления N-винилкарбазола колеблется от 61 до 67° [1,3—5,18]. Чистый продукт, перекристаллизованный из метилового спирта, плавится при 67° [17].

ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ

Определить истинную температуру кипения N-винилкарбазола очень трудно, так как, прежде чем будет достигнута температура

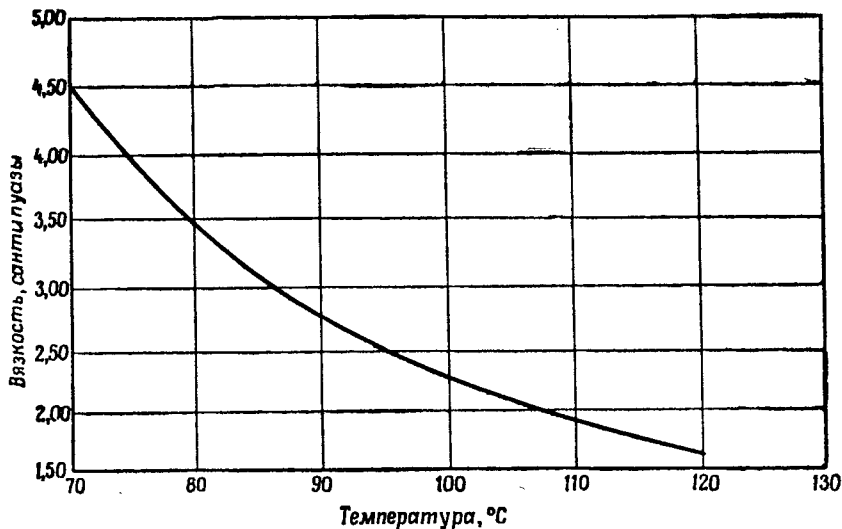


Рис. 3. Зависимость вязкости N-винилкарбазола от температуры.

кипения, начинается сублимирование. Обычными лабораторными методами были получены следующие величины [18]:

Температура, °C	Упругость пара, мм рт. ст.
110	1
150—155	2

ПЛОТНОСТЬ

Температура [18], °C	Плотность, г/см ³
70	1,094
80	1,088
90	1,082
100	1,075
106	1,072

Эти величины графически изображены на рис. 2.

ВЯЗКОСТЬ [18]

Температура, С°	Вязкость, сантипуазы
70	4,47
80	3,45
90	2,69
100	2,14
110	1,87
120	1,66

Эти величины графически изображены на рис. 3.

Химические свойства

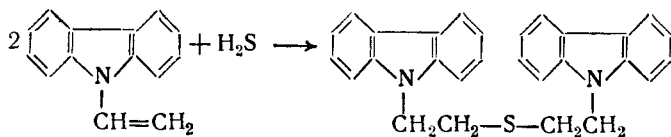
В противоположность другим виниламинам на N-винилкарбазол не действуют кислород и разбавленные кислоты, которые расщепляют остальные виниламины на ацетальдегид и соответствующий амин.

ГИДРИРОВАНИЕ

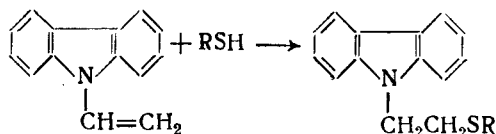
N-Винилкарбазол легко присоединяет водород, превращаясь с хорошими выходами в соответствующее N-этильное производное [17].

ПРИСОЕДИНЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА И МЕРКАПТАНОВ

Если на раствор N-винилкарбазола в этиловом спирте действовать сероводородом в присутствии небольшого количества едкого кали, то после охлаждения выделяется β, β' -бис(N-карбазил)диэтилсульфид, т. пл. 204°.



N-Винилкарбазол реагирует с меркаптанами следующим образом [19]:



Полимеризация

N-Винилкарбазол может быть заполимеризован в блоке, в растворе или в эмульсии обычными методами. Разработан новый процесс полимеризации, а именно полимеризация в суспензиро-

ванном состоянии в присутствии щелочных окислителей [6, 7]. Этот новый метод был открыт случайно при попытке окислить N-винилкарбазол в соответствующую N-карбоновую кислоту по методу, применяемому для окисления толуола в бензойную кислоту. Никакого окисления не произошло, но мономер количественно заполимеризовался.

МЕТОДЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Ниже дано описание промышленного метода полимеризации N-винилкарбазола, применявшегося в Германии [6, 7].

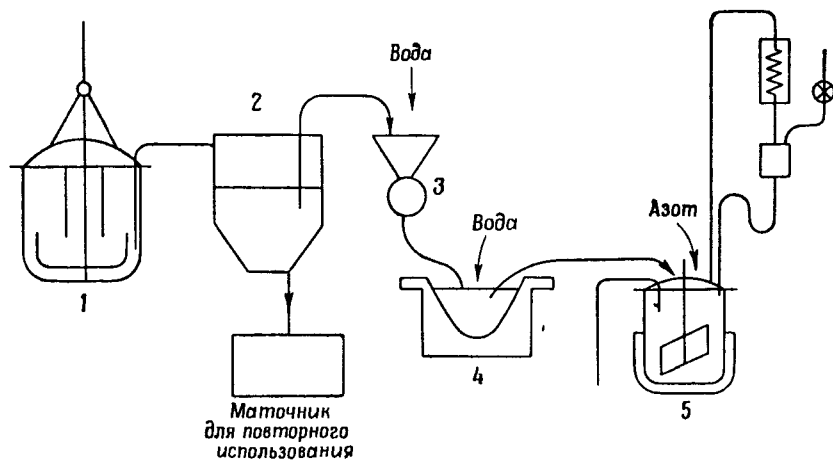


Рис. 4. Полимеризация N-винилкарбазола.

1 — аппарат для проведения полимеризации, 2 — разделитель, 3 — вальцы, 4 — деревянный фильтр, 5 — экстрактор.

Полимеризацию проводят в стальном сосуде емкостью 2300 л (см. рис. 4). Он снабжен мешалкой и перегородками для того, чтобы обеспечить хорошее перемешивание, и рубашкой, в которую подается пар под давлением 20 атм. Загрузка состоит из 750 кг N-винилкарбазола, 112 кг едкого натра (в виде 50-процентного водного раствора), 14 кг двуххромовокислого натрия, содержащего достаточное количество едкого натра, чтобы окраска была желтой, и такого количества воды, чтобы общий вес загрузки составлял 1500 кг. Смесь нагревают и перемешивают в течение трех дней, повышая температуру с 120 до 180°, причем давление достигает 18 атм. Агломерация полимера предотвращается прибавлением небольшого количества (около 0,4%) эмульгатора, устойчивого к окислению, например натриевой соли бутилнафталинсульфоокислоты (Nekal BX). Маточник отсасывают от охлажденного полимера и полимер измельчают на вальцах

вместе с водой, фильтруют и промывают. Полимер экстрагируют водой и метиловым спиртом для удаления мономера, присутствующего в количествах от 5 до 10%. После этого полимер отделяют фильтрованием и высушивают при 110° в токе воздуха. Полученный продукт состоит из гранул величиной 1—2 мм; он известен под торговым названием «Luvicap M150» и применяется для литья под давлением при 220—230°.

Описана полимеризация N-винилкарбазола в растворе [14]. 100 частей N-винилкарбазола растворяют в 150 частях толуола и полимеризуют при 40° введением небольшого количества газообразного хлористого водорода. Через 24 часа осаждают спиртом мелкий белый порошок; полимер получается с хорошим выходом.

Полимеризация N-винилкарбазола в эмульсии может быть проведена следующим образом [14]. 100 частей N-винилкарбазола, 2 части натриевой соли бутилнафталинсульфокислоты и 1 часть ализаринового масла эмульгируют в 500 частях воды, прибавив несколько капель 20-процентного раствора аммиака. Реакционную смесь нагревают при перемешивании, поддерживая температуру между 95 и 98°, и медленно прибавляют 3 части 30-процентной перекиси водорода. Необходимо следить за тем, чтобы раствор все время оставался слегка щелочным и, если необходимо, прибавляют небольшое количество раствора аммиака. Через 30 час. коагулируют полимер прибавлением небольшого количества кислоты. Для очистки продукта полимеризации его можно экстрагировать метиловым спиртом.

Полимеризация в блоке может быть проведена действием небольшого количества хлористого водорода, разбавленного азотом, на расплавленный N-винилкарбазол [14]. Полимеризация происходит очень энергично с выделением большого количества тепла. Необходимо тщательно регулировать температуру, для того чтобы избежать ее повышения выше 140°, так как в результате такого повышения происходит окрашивание полимера, и в нем образуются пузырьки.

Приводится [20] интересный пример регулируемой полимеризации N-винилкарбазола. Введение небольшого количества морфолина (0,01—1%) в мономерный N-винилкарбазол задерживает полимеризацию в интервале температур от температуры плавления (61—67°) до 100°; однако при 120° мономер легко полимеризуется. Это явление выгодно используется для пропитки пористых материалов расплавленным мономером, который последующим нагреванием до 120—130° полностью полимеризуется. При применении морфолина коэффициент мощности при комнатной температуре улучшается с 0,08 до 0,06%.

Для некоторых областей применения полимер фракционируют [21], для чего поливинилкарбазол растворяют в бензоле или хло-

ристом метилена и прибавлением метилового спирта осаждают фракцию, вязкость раствора которой больше 4. Вязкостью раствора в данном случае называется отношение вязкости двухпроцентного раствора в бензоле при 25° к вязкости бензола. Высокомолекулярная фракция образует без подложки пленки, пригодные для применения в электрических конденсаторах, в то время как нефракционированный полимер слишком хрупок.

Для уменьшения присущей полимеру хрупкости может быть проведена ориентация молекул полимера. Ее осуществляют продавливанием полимера через сопла или узкие щели при 260—280° или вальцеванием полимера между горячими вальцами [22]. Такая обработка может быть по желанию дополнена вытяжкой, приводящей к увеличению проточности в направлении, параллельном оси волокна.

В литературе описаны различные другие методы полимеризации N-винилкарбазола, различающиеся как условиями проведения реакции, так и природой катализатора [14, 23, 24], но они в основном подобны методам, приведенным выше.

КАТАЛИЗАТОРЫ

Было найдено большое число катализаторов полимеризации N-винилкарбазола. Установлено, что основными возбудителями полимеризации являются кислые вещества, ультрафиолетовый свет, кислород и нагревание.

Среди кислых катализаторов следует упомянуть фтористый бор, четыреххлористое олово, хлористый цинк, хлористый алюминий, сернистый ангидрид, углекислоту, хлорангидриды кислот (например, фосген, хлористый сульфурил, хлористый тионил, хлористый ацетил или хлористый бензоил) и галоидоводороды [14]. Было найдено, что весьма эффективными инициаторами полимеризации являются многочисленные перекисные соединения, например перекись натрия, перекись бария, перекись водорода, органические перекиси и соли надсерной кислоты (персульфаты) [14]. Эти соединения обычно применяют в сочетании со щелочными веществами, например с едким натром. Вместо едкого натра могут быть использованы едкое кали, окислы, соли угольной, уксусной, фосфорной или муравьиной кислот и щелочных и щелочноземельных металлов. Могут быть также применены аммиак и органические основания, но в этом случае необходимо брать большие количества инициатора.

Помимо перекисей и персульфатов, в качестве инициаторов могут быть применены кислород, озон или другие окислители, например пербораты, соли хромовой, хлорноватой, хлорной или азотной кислот; их можно применять, если они не обладают, подобно перманганатам, чрезмерно сильным окисляющим действием на N-винилкарбазол [14]. Указывается, что сера и сернистые

соединения, например сероуглерод, тиофенол и тиокрезол, также являются активными инициаторами полимеризации [14]. В качестве ускорителей могут быть применены вещества с развитой поверхностью, например активированный уголь и отбеливающие земли.

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Описаны различные сополимеры винилкарбазола и среди них сополимеры с простыми и сложными виниловыми эфирами, хлористым винилом, стиролом, акриловой кислотой и ее эфирами, акрилонитрилом, ненасыщенными кетонами, ненасыщенными углеводородами, например бутадиеном, изопреном или винилацетиленом и полимеризующимися маслами, например льняным или тунговым маслом [14].

Сополимеризация с большим количеством полимеризованного изобутилена дала продукт с каучукоподобными свойствами [25—27]. Было найдено, что сополимеры стирола и N-винилкарбазола обладают высокой теплостойкостью (127°) и низкими диэлектрическими потерями (0,00081) при частоте $3 \cdot 10^9$ циклов [28]. Клайн [7] описал свойства сополимеров N-винилкарбазола со стиролом. Теплостойкость (по Мартенсу), сопротивление на изгиб и температура текучести (шприцевания) понижаются с увеличением содержания стирола, в то время как другие свойства остаются в основном без изменения по сравнению с чистым поливинилкарбазолом.

Сополимеризация N-винилкарбазола с фторированными стиrolами, например *n*-фторстиролом и 3,4-дифторстиролом, дает продукты, которые можно использовать в качестве электроизоляционных материалов [29].

В одном из патентов [30] описаны сополимеры N-винилкарбазола со стиролом, бутадиеном и простыми виниловыми эфирами. Ориентации молекул сополимеров достигли шприцеванием полимеров при температуре выше 200° в виде лент, тонких пленок, стержней или трубок или же вальцеванием между горячими вальцами и вытяжкой второй парой вальцов, вращающихся с большей скоростью, но имеющих более низкую температуру. Тот же результат был достигнут формованием сополимера в виде тонких пластинок или стержней при температуре выше 200° в машине для литья под давлением; приемная форма имела температуру от 50 до 200°.

Сополимер 25 частей N-винилкарбазола, 25 частей акрилонитрила и 50 частей стирола известен под названием «Polystyrol EN». N-Винилкарбазол растворяют в стироле и акрилонитриле, полученный раствор смешивают с водой и проводят полимеризацию в эмульсии. Сополимер сушат при 160°. Этот сополимер обладает высокой температурой размягчения и не уменьшает

своих размеров в кипящей воде. Молекулярный вес сополимера около 500 000 (K-число равно 100—105). Этот сополимер нашел применение для изготовления типографского шрифта.

ЛИТЕРАТУРА

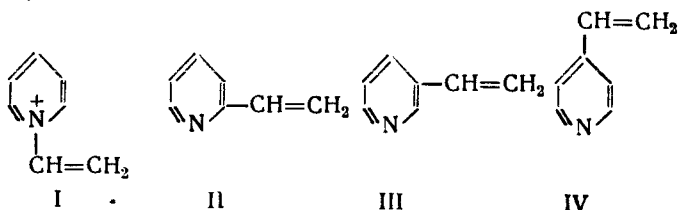
1. *Cleto, Perkin*, J. Chem. Soc., **125**, 1804 (1924).
2. Герм. пат. 618120 (1935).
3. *Otsuki, Okano, Takeda*, J. Soc. Chem. Ind., Japan, **49**, 169 (1946).
4. *Miller, Flowers*, ам. пат. 2426465 (1947).
5. *Matsui*, J. Soc. Chem. Ind., Japan, **45**, 1192 (1942).
6. *Reppe*, Acetylene Chemistry, P. B. Report 18852-S (1949).
7. *Klein*, Modern Plastics, **24**, [3], 157 (1946).
8. *Keyssner*, ам. пат. 2123733 (1938).
9. *Keyssner*, герм. пат. 642939 (1937).
10. *Keyssner, Wolf*, ам. пат. 2123734 (1938).
11. Ам. пат. 2066160 (1936).
12. *Wolf*, герм. пат. 636213 (1936).
13. *Beller, Christ, Wuerth*, ам. пат. 2472085 (1949).
14. Ам. пат. 2072465 (1937).
15. *Martin*, Anal. Chem., **21**, 921 (1949).
16. *Tabershaw, Skinner*, J. Ind. Hygiene Toxicol., **26**, 313 (1944).
17. *Copenhaver, Bigelow*, "Acetylene and Carbon Monoxide Chemistry", Reinhold, New York, 1949.
18. *Shine*, Modern Plastics, **25**, [1], 130 (1947).
19. Герм. пат. 624622 (1936).
20. *Freudenberg*, ам. пат. 2414407 (1947).
21. British Tomson Houston Co. Ltd., англ. пат. 593097 (1947).
22. *Wolf*, герм. пат. 636213 (1936).
23. I. G. Farbenind. A.-G., фр. пат. 792820 (1936).
24. Герм. пат. 664231 (1938).
25. I. G. Farbenind. A.-G. англ. пат. 506926 (1939).
26. *Mueller-Cunradi, Daniel*, ам. пат. 2180082 (1940).
27. *Mueller-Cunradi, Daniel*, герм. пат. 673129 (1939).
28. *Hippel, Wesson*, Ind. Eng. Chem., **38**, 1121 (1946).
29. *Brooks, Nazzewski*, ам. пат. 2406319 (1946).
30. I. G. Farbenind. A.-G., англ. пат. 464808 (1937).
31. *Kline*, Modern Plastics, **25**, [3], 131 (1947).
32. *Beck*, Kunststoffe, **27**, 90 (1937).
33. *Beck, Dorrer*, ам. пат. 2215573 (1941).
34. *Busse, Lambert, McKinley, Davidson*, Ind. Eng. Chem., **40**, 2271 (1948).
35. *Dorrer, Beck*, герм. пат. 671631 (1939).
36. *Engelhardt*, герм. пат. 719722 (1942).
37. *Frowers, Miller, Flowers*, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3019 (1948).
38. Франц. пат. 851455 (1940).
39. Франц. пат. 844130 (1939).
40. *Jenckel*, Z. physik. Chem., **A190**, 24 (1941).
41. *Kline*, Modern Plastics, **23**, No 2, 152 (1945).
42. *Kline*, Plastics and Resins, **4**, No 12, 13 (1946).
43. *Kollek*, Kunststoffe, **30**, 229 (1940).
44. *Meyer*, Natural and Synthetic High Polymer, 2nd ed., Interscience, NY., 1950.
45. *Nowak*, Kunststoffe, **36**, 107 (1946).
46. *Reppe*, Kunststoffe, **40**, 1 (1950).

Г. Фриш

ВИНИЛПИРИДИНЫ

Введение

Существуют четыре изомера винилпиридина, а именно: 1-винилпиридин (или N-винилпиридин), 2- (или α -) винилпиридин (II), 3- (или β -) винилпиридин (III) и 4- (или γ -) винилпиридин (IV).



В этой главе описаны только 2-, 3- и 4-винилпиридины. 2-Винилпиридин был получен в 1887 г. Ладенбургом. 3-Винилпиридин был синтезирован пятьюдесятью годами позже, в 1937 г., Иддлсом, Ленгом и Греггом. 4-Винилпиридин был синтезирован в 1920 г. Мейзенгеймером. Винилпиридины начали применять в промышленности только в течение последних двадцати лет. Во время второй мировой войны в связи с выполнением программы производства синтетического каучука было проведено обширное изучение винилпиридинов как возможных заменителей стиролов в стирол-бутадиеновых каучуках. Эти ценные вещества находят также применение как полиэлектролиты в производстве ионообменных смол и в производстве фотоматериалов в качестве противоореольных слоев.

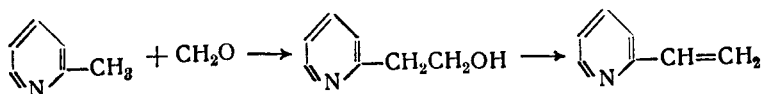
Лабораторные методы получения

2-винилпиридин

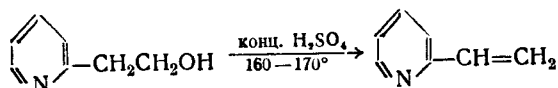
1. Описанный впервые синтез 2-винилпиридина заключался в пропускании пиридина и этилена через нагретые трубки [1]; выходы были малы.

2. В 1889 г. Ладенбург [2] получил 2-винилпиридин из 2-(β -оксиэтил) пиридина перегонкой, как в присутствии так и в отсутствие едкого кали, или действием концентрированной соля-

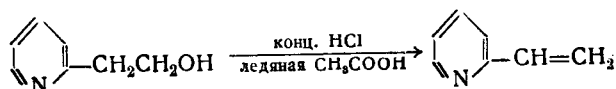
ной кислоты. 2-(β-Оксиэтил)-пиридин получают конденсацией α-пиколина с формальдегидом.



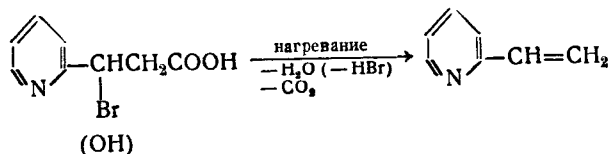
Другой метод получения 2-винилпиридина из 2-(β-оксиэтил)-пиридина дан тем же автором [3]. Метод заключается в действии концентрированной серной кислоты на 2-(β-оксиэтил) пиридин при 160—170°.



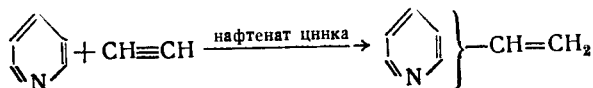
3. Видоизменением метода Ладенбурга является применение для дегидратации 2-(β-оксиэтил)пиридина концентрированной соляной кислоты в присутствии уксусной кислоты [2].



4. 2-Винилпиридин может быть получен нагреванием до 100° раствора β-бром-[β-пиридил-(2)]-пропионовой кислоты или β-окси-[β-пиридил-(2)]-пропионовой кислоты, к которому прибавлена сода до щелочной реакции [4].



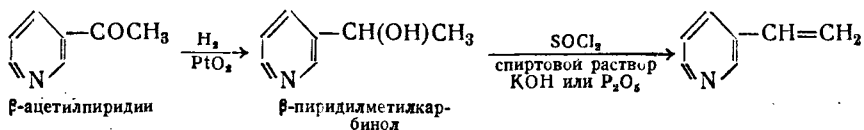
5. 2-Винилпиридин может быть получен также из пиридина и ацетилена в присутствии нафтената цинка в качестве катализатора [5].



3-ВИНИЛПИРИДИН

1. Удобным методом синтеза 3-винилпиридина является метод, основанный на применении в качестве исходного вещества 3-ацетилпиридина [6]. 3-Ацетилпиридин восстанавливают водородом над окисью платины в β-пиридилметилкарбинол. Обработка этого карбинола сначала хлористым тионом, а затем спиртовым

раствором едкого кали приводит к образованию 3-винилпиридина. Спиртовой раствор едкого кали может быть заменен фосфорным ангидридом.



2. 3-Винилпиридин в небольших количествах, вместе с другими продуктами, получается пиролизом никотина [7].

3. Другой метод синтеза 3-винилпиридина также основан, как и синтез 1, на использовании 3-ацетилпиридина в качестве исходного продукта [8]. 3-Пиридилметилкарбинол получают или восстановлением 3-ацетилпиридина по методу Меервейна-Пондорфа (выход 26%) или, предпочтительно, каталитическим восстановлением при применении меднохромитного катализатора (выход 90,3%).

Обычная методика [8] каталитического восстановления 3-ацетилпиридина, полученного любым способом [9], такова. 242 г (2 моля) 3-ацетилпиридина, растворенного в 500 мл этилового спирта, гидрировали в стальном автоклаве в течение 50 мин. при 159° в присутствии 24 г меднохромитного катализатора. Начальное давление водорода (на холоду) было равно 116 атм. Отфильтровывали катализатор и перегоняли; было получено 222,2 г (выход 90,3%) метилпиридил-3-карбинола с т. кип. 120—124° при 4—5 мм, n_D^{20} 1,5300.

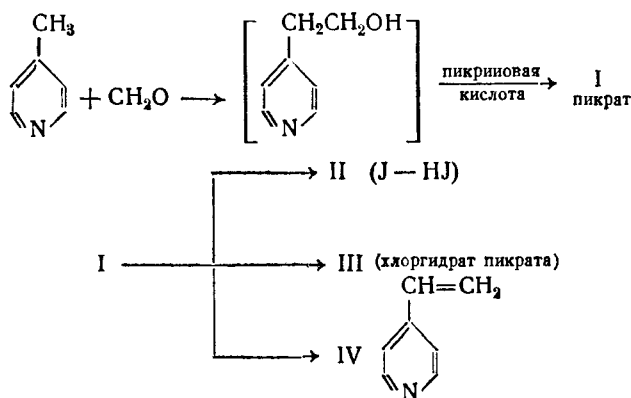
Полученный метил-пиридил-3-карбинол дегидратировали пропусканием над окисью алюминия [8]. Трубка диаметром 19 мм из стекла пирекс, заполненная окисью алюминия, была нагрета до 325°. Через трубку было пропущено 188 г (1,52 моля) метилпиридил-3-карбинола со скоростью 16—18 капель в минуту. Температуру, насколько это было возможно, поддерживали равной точно 325°. К продукту реакции был прибавлен хлороформ и выделившаяся вода — отделена. Раствор сушили поташом и подвергли фракционированной перегонке.

Фракция	Т. кип., °С	Остаточное давление, мм	Количество, г	n_D^{20}
1	55—66	18—20	15	1,5290
2	66—67	18	6	1,5388
3	67	18	56	1,5456
4	68—86	18	12	1,5382
5	123—125	3—4	70	1,5300

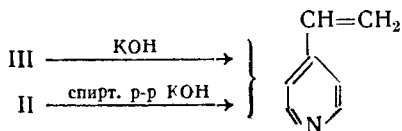
Фракцию 5 вновь пропускали через нагретую трубку и полученный продукт обрабатывали, как указано выше. Было получено 12,5 г фракции, кипящей при 67° при 18 мм, n_D^{20} 1,5485. Эта фракция была присоединена к фракции 3, полученной при перегонке, и смесь вновь ректифицировали с помощью колонки типа Фенске высотой 60 см. Было получено 68,5 г (выход 37%) почти чистого 3-винилпиридина, т. кип. $67-68^\circ$ при 18 мм, n_D^{20} 1,5530.

4-ВИНИЛПИРИДИН

1. Синтез 4-винилпиридина был описан в 1920 г. [10]. γ -Пиколлин нагревают с водой и 35—40-процентным раствором формальдегида в течение 16 час. Продукт реакции обрабатывают пикриновой кислотой и получают пикрат γ -пиридилэтилового спирта (I) (1,2—1,5%). Из этого соединения получают иодистоводородную соль подпроизводного (II) и хлористоводородную соль пикрата (III). Разложение I соляной кислотой дает свободное основание (IV).

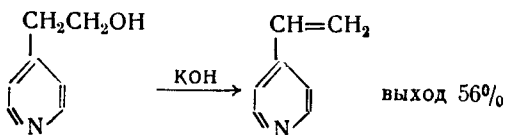


Обработка III едким кали дает 4-винилпиридин. Лучший выход 4-винилпиридина получается, если обрабатывать II спиртовым раствором едкого кали.



2. 4-Винилпиридин может быть получен также каталитической дегидратацией [8] 4-(2-оксиэтил)пиридина [II] в присутствии едкого кали. Из 155 г (1,43 моля) 4-(2-оксиэтил)пиридина при 175° и давлении 30 мм было получено 90,5 г сырого продукта. Его ректифицировали с помощью колонки типа Фенске высотой

30 см и получили 74,0 г (выход 56%) 4-винилпиридина с т. кип. 64—67° при 15—16 мм, n_D^{20} 1,5452



Этот же метод получения 4-винилпиридина был применен другими исследователями [12].

Очистка, анализ, меры предосторожности и обращение

ОЧИСТКА

Винилпиридины можно очищать вакуумперегонкой [13]. Адамс с сотрудниками [8] применяли колонку типа Фенске высотой 30 или 60 см.

- а) 2-Винилпиридин: т. кип. 69—71° при 18 мм;
- б) 3-винилпиридин (колонка типа Фенске, высота 60 см): т. кип. 67° при 18 мм;
- в) 4-винилпиридин (колонка типа Фенске, высота 30 см): т. кип. 64—67° при 15—16 мм.

Подробности очистки перегонкой приведены в цитированных статьях.

Следует избегать перегонки при атмосферном давлении, так как происходит сильное осмоление [13]. Винилпиридины могут быть перегнаны с водяным паром; 2-винилпиридин растворим в воде (около 2,5%) [13]. Технический 2-винилпиридин содержит ингибитор, который может быть удален вакуум-перегонкой [13].

АНАЛИЗ

В литературе не описано никаких специальных методов анализа и требований к чистоте продуктов. Применение к винилпиридинам методов определения ненасыщенности, например метода быстрого определения этиленовых соединений по Мартину [14], дает неудовлетворительные результаты. Азот может быть определен по методу Кьельдаля. Для анализа винилпиридинов может быть использована их способность образовывать соли, в частности хлорплатинаты и хлораураты [15—18]. Описаны точные методы определения для платиновой и золотой солей 3-винилпиридина [15].

МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ И ОБРАЩЕНИЕ

Винилпиридины являются летучими веществами, обладающими едким запахом и слезоточивым действием [13, 19]. Рекомен-

дуются применять те же меры предосторожности, что и при обращении с пиридином. Работу с винилпиридинами можно проводить только в хорошо вентилируемых помещениях; следует избегать продолжительного вдыхания паров этих соединений [20]. При соприкосновении с кожей в течение более или менее продолжительного времени винилпиридин вызывает появление сыпи. Если небольшое количество винилпиридина попадет на ограниченный участок кожи, то его необходимо смыть спиртом; если винилпиридин попадет на одежду, то одежду следует снять и необходимо принять душ [13]. В литературе имеются более подробные сведения о токсичности винилпиридина [19].

Физические свойства

Общие физические свойства винилпиридинов: температура кипения, плотность, показатель преломления приведены в табл. 1—3.

Таблица 1

ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ

Давление, мм Hg	2-Винилпиридин	Ссылка на литературу	3-Винилпиридин	Ссылка на литературу	4-Винилпиридин	Ссылка на литературу
7					54	[12]
15					65	[8]
15—16					64—67	[8]
17	60	[21]				
18			67	[8]		
29	79—82	[22]				
30	69—71	[8]				
760	158—159	[2]				
	159—160	[4]				
	160	[1]				

Таблица 2

ПЛОТНОСТЬ (g/cm^3 , $d_4^{t^{\circ}C}$)

Температура, $^{\circ}C$	2-Винилпиридин	Ссылка на литературу	3-Винилпиридин	Ссылка на литературу	4-Винилпиридин	Ссылка на литературу
0	0,9985	[22]	—	—	—	—
31	0,9661	[21]	—	—	—	—

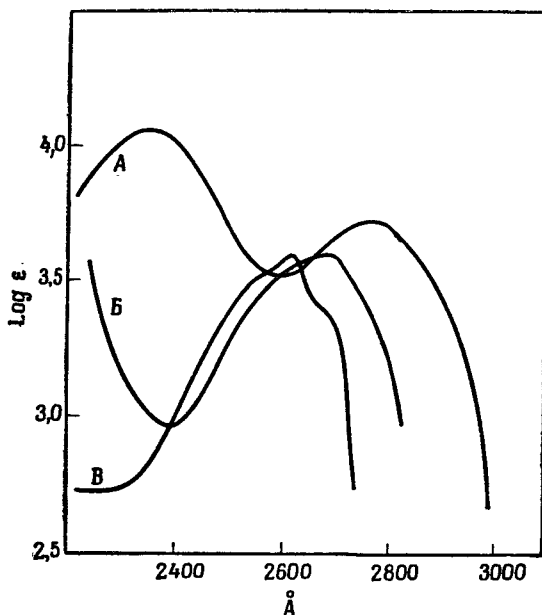
Таблица 3

ПОКАЗАТЕЛЬ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

Температура, °С	2-Винил-пиридин	Ссылка на литературу	3-Винил-пиридин	Ссылка на литературу	4-Винилпиридин	Ссылка на литературу
20	1,5495	[8]	1,5485	[8]	1,5452 (1,5499)	[8] [8]
25					1,5490—1,5495	[12]
31	1,5442	[21]				

РАСТВОРИМОСТЬ

2-Винилпиридин. 2-Винилпиридин растворяется во всех обычных органических растворителях, включая ароматические и алифатические углеводороды, спирты, кетоны, сложные эфиры и т. п.



Р и с. 1. Спектры поглощения.

А—2-винилпиридин, Б—2-циклопропилпиридин, В—2-н-пропилпиридин.

В 2-винилпиридине растворяется около 15% воды, а в воде — до 2,5% 2-винилпиридина [23].

3- и 4-Винилпиридины. Данных о растворимости этих соединений в литературе не опубликовано, но можно предполагать, что их растворимость такая же, как и у 2-винилпиридина.

**СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ (СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ
В УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ОБЛАСТИ)**

2-Винилпиридин. Спектр поглощения в ультрафиолетовой области для 2-винилпиридина [24] расположен в пределах 2200—3000 Å. Максимум лежит при 2775 Å (рис. 1).

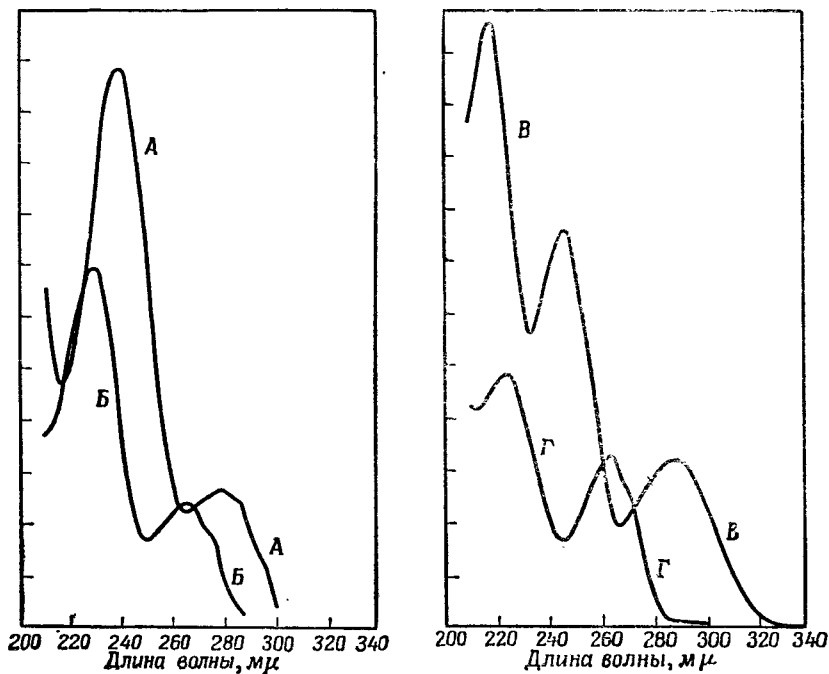


Рис. 2. Спектры поглощения.

А — 3-винилпиридин, Б — 3-ацетилпиридин (растворы в 95-процентном этиловом спирте).
В — 3-винилпиридин, Г — 3-ацетилпиридин (растворы в подкисленном этиловом спирте).

3-Винилпиридин. Кривая поглощения в ультрафиолетовой области для 3-винилпиридина [24] приведена на рис. 2.

Химические свойства

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

Теоретическое рассмотрение электронного взаимодействия пиридинового ядра с соединенной с ним двойной связью [25] при-

водит к выводу, что 2- и 4-винилпиридины должны реагировать с нуклеофильными веществами более быстро, чем 3-винилпиридин. Недостаточная электронная плотность в α - и γ -положениях пиридинового кольца, являющаяся следствием влияния электроотрицательного азота, препятствует замещению электрофильными веществами, ускоряет взаимодействие с нуклеофильными веществами, и можно предполагать, что она вызывает недостаточную электронную плотность в двойной связи, присоединенной в α - и γ -положениях. Характерные химические реакции винилпиридинов и их важнейшие производные приведены в табл. 4 и 5.

Поведение при полимеризации

полимеризация

Полимеризация винилпиридина может быть проведена или в эмульсии, или нагреванием. Винилпиридин может полимеризоваться как таковой или вместе с другими соединениями, способными вступать в реакцию сополимеризации, например стиролом, бутадиеном или изопреном. Свойства полимера зависят от входящих в его состав компонентов [29].

Полимеры винилпиридина получают при нагревании мономера в присутствии инициаторов полимеризации, например перекиси водорода и других перекисных соединений; например, растворяют 1 часть перекиси бензоила в 100 частях винилпиридина и нагревают при 40° в течение 6 час. [30].

Поливинилпиридин или его сополимер со стиролом при действии галоидных алкилов образует полиэлектролиты с положительными пиридиниевыми ионами, присоединенными к цепи полимера углерод-углеродными связями [9, 15, 17]. Эти сильные полиэлектролиты отличаются от простых солей тем, что группы, несущие заряд, в молекулах полимера не могут распределиться равномерно при разбавлении раствора. Группы, несущие заряд, остаются в частицах, разделенных растворителем и противоположно заряженными ионами, которые также распределяются неравномерно в результате электростатического взаимодействия. Эти полиэлектролиты повышают вязкость растворов сильнее, чем нейтральные полимеры. Форма кривых «вязкость — концентрация» для таких полимеров отличается от формы таких же кривых в случае применения нейтральных полимеров. Следующее эмпирическое уравнение выражает зависимость величин для некоторых исследованных систем [31]:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{A}{1 + Bc^{1/2}} + D,$$

где η_{sp} — удельная вязкость, а c — концентрация. Величина $A + D$ является пределом, к которому приближаются при кон

центрации, равной нулю, и эта величина аналогична приведенной вязкости обычных полимеров. Ожидалось поэтому [31], что она зависит от молекулярного веса полиэлектролита. Произведение $Vc^{1/2}$ является мерилом влияния электростатического взаимодействия между полиионами и противоположно заряженными ионами и должно поэтому зависеть от диэлектрической постоянной E' растворителя. Эти гипотезы были проверены на двух нефракционированных образцах, полученных присоединением *n*-бромистого бутила к поли-4-винилпиридину. Исходные полимеры I и II имели молекулярные веса (среднечисловые) 77 000 и 207 000. Были измерены вязкости обоих полисолей в воде ($E' = 78,5$) и в 91,4-процентном (по весу) этиловом спирте ($E' = 27,5$). Полученные результаты приведены в табл. 3а.

Таблица 3а

Соль	Растворитель	D	B	A
I	H ₂ O	0,17	18	50
I	C ₂ H ₅ OH	0,34	95	50
II	H ₂ O	0,133	95	7,55
II	C ₂ H ₅ OH	0,06	18	7,55

Если эти * данные изобразить графически в координатах абсцисса $Vc^{1/2}$, ордината $-\frac{A}{\frac{\gamma_{is p}}{c} + D}$, то получится прямая ли-

ния, идущая под углом 45° [31].

Данные Гейдельбергера также лежат на той же прямой, идущей через точку 0,1 под углом 45°.

Сополимеризацией в 20-процентном толуольном растворе при 80° [32] был получен ряд сополимеров 4-винилпиридина и стирола, содержащих от 1,5 до 100% винилпиридина. Сильные электролиты были получены присоединением *n*-бромистого бутила в нитрометановом растворе. Кривые «вязкость — концентрация» для растворов полиэлектролитов в нитрометане и в смесях нитрометана с диоксаном сильно выгнуты вверх. Приведенная вяз-

кость $\left(\frac{\gamma_{is p}}{c}\right)$ соли поливинилпиридина в нитрометане была равна 6,0 [32]. Кривые в координатах «эквивалентная проводимость — корень квадратный из концентрации» выгнуты в сторону оси концентраций [17]. Была изучена [33] проводимость растворов продукта присоединения *n*-бромистого бутила к сополимерам

Таблица 4

ХАРАКТЕРНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВИНИЛПИРИДИНОВ

Реакция	2-Винилпирридин	Ссылка на литературу	3-Винилпирридин	Ссылка на литературу	4-Винилпирридин	Ссылка на литературу
Окисление	<chem>C=CC1=CC=CN=C1</chem> $\xrightarrow{\text{KMnO}_4}$ <chem>C(=O)C1=CC=CN=C1</chem> пиколиновая кислота	1	<chem>C=CC1=CC=CN=C1</chem> $\xrightarrow{\text{HNO}_3}$ <chem>C(=O)C1=CC=CN=C1</chem> никотиновая кислота	6	<chem>C=CC1=CC=CN=C1</chem> $\xrightarrow{\text{KMnO}_4}$ <chem>C(=O)C1=CC=CN=C1</chem> изоникотиновая кислота	10
Гидрирование	<chem>C=CC1=CC=CN=C1</chem> $\xrightarrow[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]{\text{Na}}$ <chem>C[C@@H]1C[C@H](CN)C1</chem> α-этилпирридин	1	<chem>C=CC1=CC=CN=C1</chem> $\xrightarrow[\text{HCl}]{\text{H}_2, \text{PtO}_2}$ <chem>C[C@@H]1C[C@H](CN)C1</chem> солянокислый β-этилпирридин	6	—	—
Присоединение а) HCN	<chem>C=CC1=CC=CN=C1</chem> $\xrightarrow{+\text{HCN}}$ <chem>C(C#N)C1=CC=CN=C1</chem>	25	—	—	<chem>C=CC1=CC=CN=C1</chem> $\xrightarrow{+\text{HCN}}$ <chem>C(C#N)C1=CC=CN=C1</chem>	25
	<chem>C=CC1=CC=CN=C1</chem> $\xrightarrow{+(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}}$ <chem>C(CCN)C1=CC=CN=C1</chem>	25	—	—	—	—
б) диэтилamina	<chem>C=CC1=CC=CN=C1</chem> $\xrightarrow{+(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}}$ <chem>C(CCN)C1=CC=CN=C1</chem>	25	—	—	—	—

в) этилового спирта	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{+\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \text{C}_5\text{H}_5\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	25	—	—
г) бисульфита натрия	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{+\text{NaHSO}_3} \text{C}_5\text{H}_5\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$	25	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{+\text{NaHSO}_3} \text{C}_5\text{H}_5\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ <p>→ не реагирует</p>	25
Конденсация а) с малоновым эфиром	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \rightarrow \text{C}_5\text{H}_5\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	25	—	—
б) с ацетоуксусным эфиром	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_5\text{H}_5\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)\text{COCH}_3$	25	—	—
Реакция Вильгеролта	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\cdot} \text{C}_5\text{H}_5\text{N}-\text{CH}_2\text{CONH}_2$	26	—	—

Таблица 5

ПРОИЗВОДНЫЕ ВИНИЛПИРИДИНОВ

Тип производного	2-Винилпиридин		3-Винилпиридин		4-Винилпиридин		
	производное	температура плавления, °С	температура плавления, °С	производное	температура плавления, °С	производное	температура плавления, °С
Пикрат	Желтый порошок	152—154	143—144	Желтые кристаллы (из спирта)	143—144	Желтые листочки (из бензола)	156—157
Гидрохлорид	—	—	114—115	Белый, твердый, не растворим в эфире, воде, холодном абс. спирте	—	—	—
Алкилпроизводное	6-Метил- 4,6-Диметил- 5-Этил- —	— — — —	—	6-метил- 5-Бром- л ²⁵ 1,5810; d ²⁵ 1,4823; т. кип., 3 мм., 74—75°	— — —	— — —	— — —
Галкондпроизводное	—	—	—	—	—	—	—
N-этил-2-(2-РНН-винил) пиридиний иодистый *	R=2,5-ксилил o-метоксифенил p-этоксифенил 5-бромпиридил-2 3,5-дибромпиридил-2	222 126 182 155 180	—	—	—	—	—
N-этил-6-метил-2-(2-РНН-винил) пиридиний иодистый **	R=p-бромфенил p-этоксифенил 5-хлорпиридил-2 5-бромпиридил-2 3,5-дибромпиридил-2	244 252 188 240 237	—	—	—	—	—
Металлические комплексные соли	2С ₂ H ₅ N·НСl·AuCl ₃ иды или пластинки С ₂ H ₅ N·НСl·AuCl ₃ желтые иглы (из воды)	174	145—150	С ₂ H ₅ N·HgCl ₂ , белые кристаллы (из спирта)	145—150	Платиновая соль спекается при 200°, но не плавится и при 350°	26
	С ₂ H ₅ N·НСl·AuCl ₃ желтые иглы (из воды)	144	158—160	Хлороплатинат, светлоранжевый (из спирта)	158—160		
	—	—	138—144	Хлораурат — желтые кристаллы (из спирта)	138—144		

* N-Этил-2-(2-РНН-винил)пиридиний иодистый получают при нагревании соответствующего диарилформамида [НС(-NH)NHR] с иодистым N-этил-2-метилпиридином в течение 30 мин. на масляной бане.
 ** N-Этил-6-метил-2-(2-РНН-винил)пиридиний иодистый получают также из соответствующего диарилформамида при нагревании с иодистым N-этил-2,6-диметилпиридином в течение 15—20 мин. на масляной бане.

4-винилпиридина и стирола в смеси нитрометана и диоксана. Полиэлектролиты, нерастворимые в воде, могут быть получены присоединением бромистого бутила к сополимеру 4-винилпиридина и стирола, взятых в соотношении 1 : 19. Электрические свойства искусственных мембран, изготовленных из этих веществ, схожи со свойствами многих биологических мембран [34].

В патенте [35] описано получение полимерных четвертичных солей поливинилпиридина: 10 частей поливинилпиридина, 90 частей метилового спирта и 10,5 части бромистого этила нагревают 12 час. при 60° и полученный раствор выпаривают; получают этилированное на 49 молекулярных процентов производное поливинилпиридина. Подобным же образом получают производное поли-5-этил-2-винилпиридина, содержащее 30 молекулярных процентов стеарильных радикалов. Вместо бромистых алкилов можно брать иодистые; при применении хлористых алкилов, содержащих 12—20 атомов углерода, алкилирование протекает только на 10—15%. Эти продукты могут быть применены как поверхностно активные вещества, фунгисиды, инсектисиды и бактерицидные вещества.

Ряд патентов взят на применение полимеров винилпиридина в фотоматериалах, имеющих противоореольный светочувствительный и водонерастворимый слой [18, 20, 36, 37]. Противоореольный слой получают созданием подложки из прозрачного полимера 2-винилпиридина, который наносят первым на основу пленки. Затем этот слой покрывают светочувствительным слоем и, наконец, наносят защитный слой, который может состоять из водорастворимого казеина [36]. Другой фотоматериал, несущий слой галоидного серебра и противоореольный слой на слое поливинилпиридина, описан в другом патенте [20]. Предметом третьего патента [37] является противоореольный слой, полученный из полимеров винилпиридинов, не липкий, нерастворимый в воде или щелочах и растворимый в 1-процентной уксусной кислоте. Такие полимеры получают полимеризацией 2-, 3- или 4-винилпиридина или гомолога, содержащего в пиридиновом кольце алкильный радикал с 1—4 атомами углерода. Следует отдать предпочтение проведению полимеризации в водном растворе неорганической кислоты в присутствии перекисного инициатора при температуре от 20 до 50° в течение 10—200 час. Полимер осаждают щелочью, промывают и сушат. Наилучший продукт получают из полимеров замещенных 2- или 3-пиридина или их сополимеров, содержащих от 1 до 10% другого сополимеризующегося мономера. Мономерами, пригодными для сополимеризации с мономерным винилпиридином, являются стирол, амид и эфиры акриловой кислоты, акрилонитрил и метакрилонитрил. Противоореольный слой наносят обычными методами из раствора в метиловом спирте, содержащего полимер винилпиридина и соответствующие противо-

ореольные пигменты или красители, на обратную сторону фотографической пленки [37]. Описан метод получения многослойной фотографической пленки со светочувствительными слоями, которые могут быть легко отделены друг от друга во время обработки, содержащими полимеры винилпиридина [18].

Повышение стойкости к воде и окислению, адгезии к алюминию, скорости вулканизации и понижение текучести на холоду полисульфидных продуктов, применяемых для укупорки, наблюдается при прибавлении 0,3—3% смолы, полученной нагреванием серы и 2-винилпиридина, к концентрированному латексу тиокола, содержащему 0,25—2,0% $C_4H_9NHCSSNHC_4H_9$ и пятиокись ванадия [38]. Полимеризационная характеристика 2-винилпиридина приведена в табл. 6.

Таблица 6
ПОЛИМЕРИЗАЦИОННАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА 2-ВИНИЛПИРИДИНА [13]

Условия полимеризации	Примечания	Свойства полимера
Полимеризация в блоке при комнатной температуре	Ультрафиолетовый свет и инициаторы, например перекись бензоила ($10/0$), ускоряют полимеризацию	Твердый прозрачный термопластичный высокомолекулярный продукт. Полимер растворим в большинстве органических растворителей, растворяется в разбавленных водных растворах минеральных кислот, давая вязкие растворы
То же при повышенной температуре		Образует мягкие вязкие смолы
Эмульсионная полимеризация	С водным раствором обычного мыла, олеиновокислого натрия и т. п. (обычно применяют 5—10-процентные растворы) и при применении перекисного инициатора	

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Определены относительная активность 2-винилпиридина и произведения относительных активностей мономеров ($r_1 \cdot r_2$) [39]. Соответствующие данные приведены в табл. 7. Можно ожидать, что относительная активность и произведения $r_1 r_2$ для

4-винилпиридина будут того же порядка, что и соответствующие величины для 2-винилпиридина, хотя никаких экспериментальных значений этих величин для 4-винилпиридина не было описано.

Таблица 7

Мономер	Относительная активность с		$r_1 \cdot r_2$ со	
	радикалом стирола	радикалом эфира метакриловой кислоты	стиролом	эфиром метакри- ловой кислоты
Стирол	1,00	1,00	1,00	0,24±0,01
2-Винилпиридин	1,82±0,08	1,17±0,08	0,625±0,052	0,340±0,035

Общее описание скоростей сополимеризации и таблицы свойств полученных сополимеров даны в статье Адамса с сотрудниками [8].

Сополимеры винилпиридина со стиролом и/или бутадиеном нашли широкое применение в производстве синтетического каучука [16, 23, 40—42]. Каучукоподобные продукты получают взаимодействием бутадиена с винилпиридином в эмульсии [40]; например, 50 частей 2-винилпиридина взаимодействуют с 50 частями бутадиена в 10-процентном водном растворе олеиновокислого натрия в присутствии 0,75—1,25 части перекиси бензоила в течение семи дней при комнатной температуре, с образованием эластомера, который смешивают с сажей, стеариновой кислотой, окисью магния, серой и дифенилгуанидином и вулканизируют в «упругую» массу. 2-Винилпиридин может быть заменен 4-винилпиридином или алкилвинилпиридином, например 2-метил-6-винилпиридином.

Замена части стирола в обычной рецептуре бутадиен-стирольного каучука 2-винилпиридином приводят к получению тройного сополимера с улучшенными физическими свойствами как до, так и после вулканизации [42]. Хорошо воспроизводимый латекс полимера, содержащего от 40 до 100% диолефина и до 60% винилпиридина, получается смешиванием этих веществ в присутствии воды и 0,25—1,0% (считая на полимеризуемый мономер) мыла, нагреванием при энергичном перемешивании до тех пор, пока от 10 до 30% мономера не превратится в твердое каучукоподобное тело, и прибавлением дополнительного количества мыла до общего количества, равного 1—3%, при продолжении полимеризации. Потери каучука за счет преждевременно наступающей коагуляции сильно понижаются [13]. Сополимеры бутадиена с алкилированным винилпиридином и бутадиена с 2-винилпиридином превосходят бутадиен-стирольный каучук по прочности на

переменный изгиб и прочности на надрыв и разрыв. Однако эти сополимеры несовместимы с стирол-бутадиеновым каучуком [16]. Анализ сополимеров бутадиена и винилпиридина проводят методом озонирования [41]. Была определена приведенная вязкость сополимеров бутадиена с 2-винилпиридином [43]. Указывается, что бутадиенвинилпиридиновый каучук обладает повышенным сопротивлением на разрыв по надрезу [44].

Сополимеры, применимые в качестве ионообменных смол или абсорбентов кислот, получают сополимеризацией 2-винилпиридина с такими кетонами, как метил-, этил-, пропил-, бутил- и изобутилвинилкетон и метилизопропенилкетон. Реакцию проводят с помощью перекисных инициаторов при температуре 40—150° [45].

С винилпиридином могут быть сополимеризованы продукты совместного гидролиза диметилдихлорсилана и аллилдихлорсилана; получается группа смол с широким диапазоном свойств [46].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ladenburg*, Ber., **20**, 1643 (1887).
2. *Ladenburg*, Ber., **22**, 2583 (1889).
3. *Ladenburg*, Ann., **301**, 128 (1898).
4. *Einhorn*, Ann., **265**, 229 (1891).
5. *De Bell, Goggin, Gloor*, German Plastics Practices, *De Bell, Richardson*, Springfield, Mass. 1946.
6. *Iddles, Lang, Gregg*, J. Am. Chem. Soc., **59**, 1945 (1937).
7. *Woodward, Eisner, Haines*, J. Am. Chem. Soc., **66**, 911 (1944).
8. *Frank, Adams* и др., Ind. Eng. Chem., **40**, 879 (1948).
9. *Strong, McElvain*, J. Am. Chem. Soc., **55**, 816 (1933).
10. *Meisenheimer* и др., Ann., **420**, 190 (1920).
11. *Frank, Adams* и др., Ind. Eng. Chem., **39**, 887 (1947).
12. *Brown, Eldred*, J. Am. Chem. Soc., **71**, 475 (1949).
13. *Rellly*, Tar and Chemical Corp., Проспект о 2-винилпиридине.
14. *Maritin*, Anal. Chem., **21**, 921 (1949).
15. *Fuoss, Cathers*, J. Polymer Sci., **2**, 12 (1947).
16. *Dunbrook*, India Rubber World, **117**, 745 (1948).
17. *Fuoss*, Science, **108**, 545 (1948).
18. *Schulze*, ам. пат. 2448552 (1948).
19. *Turner* и др., Connecticut Agr. Exten. Sta., Bull., **521**, 28 (1948).
20. *Alles*, ам. пат. 2448508 (1948).
21. *Mariella, Peterson, Ferris*, J. Am. Chem. Soc., **70**, 497 (1948).
22. *Löffler, Grosse*, Ber., **40**, 1325 (1907).
23. *Wilkerson*, канад. пат. 452422 (1948).
24. *Swain*, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1341 (1949).
25. *Doering, Well*, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2461 (1947).
26. *Pattison, Carmack*, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2033 (1946).
27. *Takahashi, Shibasaki*, J. Pharm. Soc., Japan, **69**, 408 (1949); C. A., **44**, 1977 (1950).
28. *Bachman, Micucei*, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2381 (1948).
29. *Guontich*, герм. пат. 695098 (1940).
30. Фр. пат. 849126 (1939).
31. *Fuoss*, J. Polymer Sci., **3**, 603 (1948); *Fuoss, Strauss*, J. Polymer Sci., **3**, 246 (1948).

32. *Fuoss, Cathers*, J. Polymer Sci., **4**, 97 (1949).
33. *Fuoss, Cathers*, J. Polymer Sci., **4**, 121 (1949).
34. *Fuoss, Albrink*, J. Gen. Physiol., **32**, 453 (1949).
35. *Richards*, ам. пат. 2487829 (1949).
36. *Alles*, ам. пат. 2448507 (1948).
37. *McQueen, Weaver*, ам. пат. 2448542 (1948).
38. Ам. пат. 2465513 (1949).
39. *Walling, Briggs, Wolfstirn*, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1543 (1948).
40. *Cislak, Rieger*, ам. пат. 2402020 (1946).
41. *Dunbrook*, India Rubber World, **117**, 486 (1948).
42. *Rinne, Rose*, Ind. Eng. Chem., **40**, 1437 (1948).
43. *Wall* и др., J. Am. Chem. Soc., **69**, 904 (1947).
44. *Burton*, ам. пат. 2481810 (1949).
45. *Elwell*, ам. пат. 2469295 (1949).
46. *Nurd, Roedel*, Ind. Eng. Chem., **40**, 2078 (1948).

К. Шильдкнехт

ПРОСТЫЕ ВИНИЛОВЫЕ ЭФИРЫ *



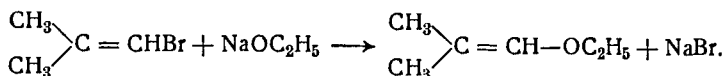
Введение

Эта глава посвящена главным образом простым алифатическим виниловым эфирам, имеющим в настоящее время промышленное значение. К таким эфирам относятся метил-, этил-, изопропил-, изобутил-, *n*-бутил- и 2-этилгексилвиниловый эфиры, а также 2-хлорэтилвиниловый эфир и дивиниловый эфир. Мономеры низших алкилвиниловых эфиров являются при обычных условиях бесцветными летучими жидкостями, за исключением метилвинилового эфира, который при атмосферном давлении кипит около 6°.

До тех пор пока после второй мировой войны простые виниловые эфиры не стали доступными в промышленных масштабах, с ними было проведено сравнительно мало исследований и они не получили должной оценки **. По этой причине не была полностью изучена роль простых виниловых эфиров как промежу-

* Весьма подробное изложение вопросов химии простых виниловых эфиров с описанием способов их получения, физических и химических свойств, а также методов их полимеризации, сополимеризации и анализа содержится в монографии М. Ф. Шостаковского „Простые виниловые эфиры“, Изд. АН ССР, Москва, 1952 г. (*Прим. ред.*)

** Выдающийся вклад в разработку химии простых виниловых эфиров был внесен химиками нашей страны. Великий русский химик А. М. Бутлеров [*А. М. Бутлеров*, ЖРФХО, 2, 192 (1870)] еще в 1870 г. получил первый представитель этого класса соединений — β,β-диметилвинилэтиловый эфир, названный им этилизокротильным эфиром, по реакции между бромистым изокротилом и этилатом натрия:



Вскоре А. П. Эльтеков [*А. П. Эльтеков*, ЖРФХО, 9, 163 (1877)] распространил этот способ на другие соединения и получил этим путем два новых представителя простых виниловых эфиров, а именно: изокротилметиловый эфир $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{OCH}_3$ и β-этил-β-метилвинилэтиловый эфир $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{OC}_2\text{H}_5$.

В настоящее время этот метод получил широкое применение в промышленности за рубежом, однако без указания на приоритет русских ученых в открытии указанной реакции.

Выдающийся русский химик А. Е. Фаворский [*А. Е. Фаворский*, ЖРФХО, 19, 414 (1887); 20, 418 (1888)], открыл в 1887 г., что ацетиленовые углеводо-

точных продуктов в химических процессах и в промышленных процессах полимеризации. Однако было получено большое число производных простых виниловых эфиров.

Полимеры и сополимеры алкилвиниловых эфиров ценятся за их эластичность, растворимость и адгезионные свойства. Полимеры получают катионной полимеризацией, и их свойства изменяются в широких пределах в зависимости от степени полимеризации и условий проведения реакции. Соплимеризация алкилвиниловых эфиров с хлористым винилом, хлористым винилиденом, акрилонитрилом, винилацетатом и многими другими мономерами винильного типа (алкилвиниловые эфиры берут в меньшем количестве, чем другой мономер), иницированная свободными радикалами, позволяет получать «внутренне пластифицированные» полимеры, имеющие промышленное значение.

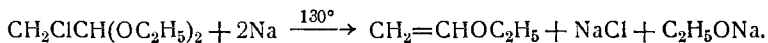
Сведения о типах простых виниловых эфиров, не вошедших в настоящий обзор, можно найти в литературе [1—5].

Получение

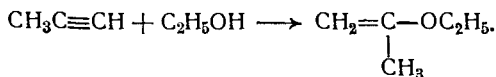
ЛАБОРАТОРНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Лабораторные синтезы алкилвиниловых эфиров не относятся к числу удобнопроводимых синтезов, и поэтому было выполнено сравнительно немного исследований с участием простых виниловых эфиров до тех пор, пока не стал доступным синтез мономерных эфиров в промышленных масштабах взаимодействием спиртов с ацетиленом под давлением и пиролизом ацеталей. Ниже описаны некоторые лабораторные методы синтеза, опубликованные в литературе, но они не могут быть рекомендованы в качестве методов, обеспечивающих высокие выходы мономеров в большинстве случаев.

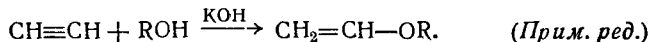
Этилвиниловый эфир был получен нагреванием хлорацетата с натрием [6]:



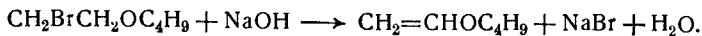
роды способны присоединять спирты в присутствии едкого кали, и, исходя из метилацетилена, получил изопропенилэтиловый эфир:



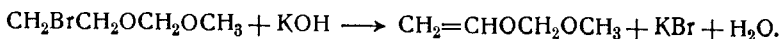
Эта реакция присоединения спиртов к ацетилену была впоследствии разработана А. Е. Фаворским и М. Ф. Шостаковским [А. Е. Фаворский, М. Ф. Шостаковский, ЖОХ, 13, I (1943)], и на ее основе создан общий способ получения простых виниловых эфиров, исходя из ацетилена и различных спиртов и фенолов, основанный на следующей реакции:



Этилвиниловый эфир был получен также действием этилата натрия на 2-иодэтиловый эфир [7]. Эфироспирты, например 2-буктоксиэтиловый спирт, дегидратируются с трудом, но бромэфиры при нагревании со щелочами могут дать алкилвиниловые эфиры [8]:

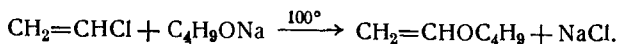


Некоторые простые виниловые эфиры могут быть получены лучше всего отщеплением галоидоводорода от 2-галоидоэтилацеталей [9, 10]. Например, таким методом был получен винилметилформаль [10]:



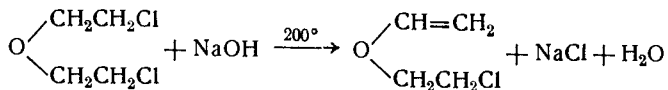
2-Бромэтилметилформаль (2,6 моля) был смешан с плавным едким кали (8 молей), суспензированным в 300 мл минерального масла. Перегонка смеси при перемешивании дала дистиллат, из которого был выделен винилметилформаль с т. кип. 68°.

В качестве винилирующего вещества может быть применен хлористый винил, причем растворителем служит избыток спирта; однако такие реакции протекают довольно медленно и требуют, естественно, применения аппаратуры, работающей под давлением.



В примере, данном в патенте [11], 111 частей * натрия были растворены в 1370 частях безводного *n*-бутилового спирта и раствор был нагрет при 100° с 300 частями хлористого винила в автоклаве при перемешивании. Начальное давление, равное 20 атм, постепенно понижалось до 8 атм в течение 12 час. Был получен *n*-бутиловый эфир с выходом 90%, считая на хлористый винил, и небольшое количество ацетилена**. В том же патенте предложено получать этилвиниловый эфир нагреванием 1,2-дихлорэтана или 1,1-дихлорэтана с этиловым спиртом и щелочным алкоголятом.

2-Хлорэтилвиниловый эфир может быть получен обработкой 2,2'-дихлордиэтилового эфира щелочью при относительно высоких температурах [12, 13]:



Побочными продуктами являются дивиниловый эфир и 1,4-диоксан. Мономерный 2-хлорэтилвиниловый эфир легко гидроли-

* В этой главе части обозначают части по весу.

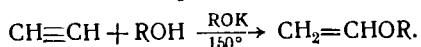
** Получение простых виниловых эфиров по реакции ненасыщенных галоидопроизводных с этилатом натрия было впервые открыто А. М. Буглевым еще в 1870 г. (см. примечание на стр. 126). (Прим. ред.)

зуется разбавленной кислотой с образованием этиленхлоргидрина и ацетальдегида. Этот мономер очень стоек к действию щелочей.

Дивиниловый эфир может быть получен взаимодействием 2,2'-дихлордиэтилового эфира с едким кали при 230—240° в присутствии небольшого количества аммиака [14]. Выход понижается за счет образования многочисленных побочных продуктов, к числу которых относятся 2-хлорэтилвиниловый эфир, диоксан, окись этилена и ацетилен. В присутствии разбавленных кислот дивиниловый эфир быстро гидролизуеться с образованием ацетальдегида.

ПРОМЫШЛЕННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

В разработанном [2, 15] процессе винилирования разбавленный ацетилен взаимодействует со спиртом под давлением при 120—180° в сильнощелочной среде*:



В одном из примеров, приведенных в патенте, действовали смесью азота и ацетилена в соотношении 1:2 (по объему) на раствор 10 частей едкого кали в 1000 частей *n*-бутилового спирта. Этот спиртовой раствор, находящийся в автоклаве с мешалкой, поддерживали при температуре 150° и через некоторые промежутки времени вводили в автоклав дополнительные количества ацетилена, чтобы поддержать давление в автоклаве равным приблизительно 15 атм. Для поглощения теоретического количества ацетилена требовалось около 16 час. *n*-Бутилвиниловый эфир был получен с выходом 95% от теоретического**.

Проведение таких реакций винилирования является опасным, если не применяются специальное оборудование и особые методы работы, рассмотрение которых не является целью настоящего обзора. Достаточное разбавление ацетилена и отсутствие кислорода являются одними из необходимых мер предосторожности для предотвращения взрывов. Работа с ацетиленом под давлением вообще является опасной. Следует иметь в виду, что в некоторых случаях в патентных примерах и в других литературных источниках описаны взрывчатые смеси без соответствующего предупреждения.

* Реакция присоединения спиртов к ацетиленовым углеводородам была открыта в 1887 г. русским химиком А. Е. Фаворским, и на этой основе был разработан способ Фаворского—Шостаковского получения простых виниловых эфиров из ацетилена и спиртов в присутствии щелочи (см. примечание на стр. 123). (Прим. ред.)

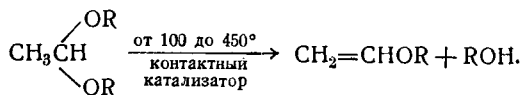
** Особенности винилирования *n*-бутилового спирта, так же как и ряда других спиртов и фенолов, подробно исследованы М. Ф. Шостаковским (М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, М., 1952. (Прим. ред.)

Не следует пытаться проводить винилирование ацетиленом под давлением, не изучив литературу по работе с ацетиленом под давлением и не испытав тщательно соответствующую аппаратуру, снабженную ограждаемыми щитами [16, 17]. В литературе описан производственный процесс получения алкилвиниловых эфиров [18, 19].

Разработан «карбюраторный» процесс для безопасной работы с ацетиленом при проведении винилирования [20]. Получение простых виниловых эфиров этим методом заключается в разбавлении ацетилена парами спирта при относительно низких давлениях и температуре и последующем введении этой смеси в реакционную зону высокого давления. В качестве реакционной среды, в которой может быть диспергировано около $\frac{1}{4}$ части (по весу) едкого кали в виде мелких хлопьев, могут быть использованы высококипящие жидкости, например ди-*n*-бутилацеталь или светлое нефтяное масло. Для предотвращения образования нежелательных побочных продуктов в системе не должно быть ни влаги, ни кислорода.

Получение метилвинилового эфира было осуществлено пропуском смесей метилового спирта и ацетилена при 400° над активированным углем, насыщенным фосфорной кислотой и содержащим соли цинка, кадмия или серебра [21]. Этот метод не приобрел промышленного значения.

Кляйзен получил этилвиниловый эфир продолжительным нагреванием жидкого диэтилацетала с хинолином и фосфорным ангидридом [22], но для проведения синтеза в больших масштабах более практичным является расщепление паров ацетала над нагретым контактным катализатором [23, 25]:



В качестве катализаторов могут быть применены пористый глинозем, окись тория или мелко раздробленный никель, но лучшие выходы были получены при применении серебра, палладия [26] и других катализаторов, найденных в последнее время. В одном из патентных примеров 40 г асбеста, содержащего 10 весовых процентов палладия, равномерно распределялись в реакционном сосуде емкостью 4 л. Пары ди-*n*-бутилацетала ацетальдегида пропускались над катализатором при 300° со скоростью около 500 г/час. *n*-Бутилвиниловый эфир был получен с выходом 75%.

Этилвиниловый эфир был получен из диэтилацетала при применении в качестве катализатора платины, нанесенной на асбест (5%, от веса асбеста) и поддерживаемой при $280\text{--}290^\circ$ [27]. Ацеталь вводили со скоростью 20 капель в минуту и пары вместе

с азотом, применяемым в качестве транспортирующего газа, пропускали над катализатором, находящимся в стеклянной трубке длиной 70 см и диаметром 2 см, нагреваемой электрическим током. Продукт конденсировали в холодильнике, охлаждаемом холодной водой. Перегонкой был выделен сырой этилвиниловый эфир с выходом 42%. Наилучший выход в одном из опытов составлял 48%.

Хотя в последнее время были достигнуты успехи в области промышленного использования ацеталей для получения простых виниловых эфиров в отношении выходов, однако отделение примесей побочных продуктов остается затруднительным.

ДРУГИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Для того чтобы катализировать парофазное превращение диметилацетала в метилвиниловый эфир прибавляли к ацеталу небольшие количества диизопропилсульфата или серной кислоты [28]. Для предотвращения обратного превращения в ацеталь в конце зоны реакции вводили пиридин.

Винилирование аллилового спирта ацетиленом требует применения более низких температур, чем винилирование насыщенных спиртов. Например, обработка аллилового спирта, содержащего 15% едкого кали (30% аллилата калия), ацетиленом при 80—95° и 15 атм дает аллилвиниловый эфир [29]. Аллилвиниловый эфир легко гидролизуеться разбавленными кислотами; при нагревании до 80° или выше мономер изомеризуется в аллилацетальдегид.

n-Бутилвиниловый эфир был получен взаимодействием ацетилена и *n*-бутилового спирта в диэтиланилине в присутствии бутилата калия при 180—190° [30]. При проведении реакции между ацетиленом и спиртами в присутствии ацетиленидов щелочных металлов как катализаторов в качестве среды были использованы алкильные эфиры диэтиленгликоля [31]. В этом патенте указано, что ацетилениды щелочных металлов являются активными катализаторами реакции винилирования. Кинетика реакции ацетилена с этиловым спиртом при 30—33 атм и при 144—168° была изучена в СССР [32].

Было предложено проводить винилирование жидких низших спиртов ацетиленом при низких давлениях в отсутствие [33] или в присутствии высококипящих разбавителей [34]. Было предложено проводить взаимодействие ацетилена с парами спирта над щелочными катализаторами, но этот метод не получил промышленного значения [35]. Для жидкофазного винилирования некоторых высших спиртов ацетиленом в качестве катализаторов могут быть применены цинковые и кадмиевые соли органических кислот [36].

Очистка

УДАЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ И ЗАГРЯЗНЕНИЙ

Для некоторых целей могут быть применены технические стабилизированные простые виниловые эфиры в том виде, в каком они выпускаются промышленностью, но для других целей, например для ионной полимеризации, необходима тщательная очистка мономера. Перед применением для полимеризации мономер прежде всего следует тщательно промыть водой, затем высушить и перегнать.

Технический простой виниловый эфир может содержать небольшие количества спирта, из которого он был получен, а также ацетальдегида и ацеталей. В большинстве случаев полимеризации важно удалить эти примеси для успешного проведения реакции. В случае низших алкилвиниловых эфиров (C_4 или ниже) загрязняющий спирт достаточно хорошо растворим в воде и его можно удалить промыванием водой. При промывании водой обычно удаляется также и примесь альдегида. Все ацетали достаточно высоко кипят, и они удаляются при последующей фракционированной перегонке.

Операция очистки, которой должен быть подвергнут мономерный простой виниловый эфир, зависит от требуемой степени чистоты продукта и от природы и количества примесей и загрязнений, присутствующих в техническом продукте. Во многих случаях, однако, оказалась удовлетворительной следующая лабораторная методика.

Промывают простой виниловый эфир пять раз водой (объем воды на объем эфира) при рН, равном 7—8, устанавливаемом с помощью едкого кали. Эта промывка может быть успешно осуществлена на установке для противоточной промывки. Сушат виниловый эфир твердым едким кали в течение 3—4 час. Едкое кали удаляют декантацией или фильтрованием и мономер перегоняют над свежим едким кали на колонке с насадкой с флегмовым числом 1. Предпочтение отдается стеклянной насадке; высота колонки должна быть равна по меньшей мере 5—10 теоретическим тарелкам.

Для получения полимеров методом ионной полимеризации при низких температурах алкилвиниловые эфиры можно очистить от следов воды, спирта и других примесей, обрабатывая натриевой проволокой при комнатной температуре или нагревая с металлическим натрием с обратным холодильником. Наконец, алкилвиниловый эфир можно перегнать над натрием.

Перегонки без промывания не достаточно для удаления спирта и других водорастворимых примесей, так как, например, бутил- и изобутилвиниловые эфиры образуют низкокипящие азеотропы с исходными спиртами [37].

Метилвиниловый эфир можно промывать как в жидком, так и в газообразном состоянии. В первом случае может быть применена ледяная вода и должны быть приняты исключительные меры предосторожности вследствие летучести этого горючего мономера. Газообразный метилвиниловый эфир можно промывать при комнатной температуре водой, слегка подщелоченной для предотвращения гидролиза. Мономер может быть высушен нейтральными или щелочными твердыми осушающими веществами и перегнан с обработкой натрием или без нее. Метилвиниловый эфир удобно перегонять при давлениях выше атмосферного, например при 4,2 атм.

Во время перегонки алкилвиниловых эфиров нужно тщательно избегать действия воды и неорганических веществ кислого характера. Небольших количеств хлористого кальция из осушающих трубок и следов веществ кислого характера, попадающих из некоторых типов керамических насадок ректификационных колонн, в некоторых случаях было достаточно для того, чтобы вызвать полимеризацию до сиропообразного состояния во время перегонки.

Стабилизаторы типа антиоксидантов, конечно, не пригодны для предотвращения полимеризации, вызываемой неорганическими кислыми веществами. Потери за счет чисто термической полимеризации во время перегонки обычно очень малы. В кубовых остатках не было найдено опасных перекисей, и нет нужды заменять сухой воздух азотом.

Высшие алкилвиниловые эфиры, например 2-этилгексилвиниловый эфир и более высшие, могут быть перегнаны под уменьшенным давлением. Очистка 2-хлорэтилвинилового эфира описана Ребергом [13].

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ

Полярные примеси, например свободные спирты и альдегиды, обычно ухудшают полимеризационную характеристику алкилвиниловых эфиров при полимеризации ионного типа *. Такие примеси могут дезактивировать или разрушить катализаторы типа Фриделя-Крафтса, например хлористый цинк, хлористый алюминий, фтористый бор и эфираты фтористого бора. При полимеризации простых виниловых эфиров, повидимому, нет необходимости в присутствии следов воды или других соединений, реагирующих с катализатором. Растворенная или жидкая вода способствует дезактивации катализаторов или вызывает гидролиз мономера.

* Как показали М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская и П. Б. Каган [*М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, П. Б. Каган, ЖОХ, 18, 1452 (1948)*], спирты являются весьма вредными примесями к винилалкиловым эфирам, ибо они дезактивируют как исходные мономеры, так и растущие цепи, присоединяясь к их двойной связи и образуя ацетали. (*Прим. ред.*)

0,2%; примеси, обычно присутствующие в алкилвиниловых эфирах, полученных взаимодействием ацетилена со спиртами, не мешают определению. Этот метод не применим для определения высших алкилвиниловых эфиров, например лаурилвинилового эфира и октадецилвинилового эфира. Они не растворяются в метиловом спирте в присутствии воды, которая необходима для проведения реакции.

В СССР и Германии определение простых виниловых эфиров проводят с помощью гидролиза и реакции образовавшегося ацетальдегида с солянокислым гидроксиламином [37]. Образование оксима требует нескольких часов, прежде чем можно будет определить конечную точку титрованием щелочью.

Дивиниловый эфир определяют с помощью пятиоксида иода, при взаимодействии с которой образуются углекислота и вода, причем освобождается стехиометрическое количество иода [40].

Меры предосторожности и обращение с мономерами

токсичность

Хотя токсикологические свойства низших алкилвиниловых эфиров совершенно не были изучены, эти эфиры, повидимому, безвредны, если не считать их наркотического действия. Дивиниловый эфир под названиями «Vinethene» и «Vinesthene» в течение многих лет применялся в качестве анестезирующего вещества, вводимого через органы дыхания. В 1941 г. подсчитано, что это анестезирующее вещество было испытано более чем на 250 000 пациентах [41, 42]. Этилвиниловый эфир менее эффективен, чем дивиниловый эфир, как анестезирующее средство, но при некоторых условиях он приблизительно в два раза сильнее диэтилового эфира [43]. Кранц с сотрудниками [43] описали опыты с этилвиниловым эфиром, проведенные с собаками и обезьянами, а также один случай действия этого эфира на человека. В СССР предложено применять винилэтиловый эфир при непродолжительных операциях [44]. Интересно, что наркотическое действие, повидимому, увеличивается с повышением ненасыщенности в ряду диэтиловый эфир—дивиниловый эфир.

В связи с мерами предосторожности при обращении с низшими алкилвиниловыми эфирами следует иметь в виду, что соприкосновение эфира с водой может вызвать гидролиз, приводящий к образованию ацетальдегида и свободного спирта, а взаимодействие даже с небольшими количествами неорганических кислот веществ может привести к бурной и опасно протекающей полимеризации. Например, взаимодействие с концентрированной серной кислотой может вызвать почти мгновенную полимеризацию с образованием сиропообразной или смолистой массы и одновременным испарением большого количества мономера.

Описано обращение с дивиниловым эфиром и испытание его на содержание перекисей и альдегида [45]. При работе с простыми виниловыми эфирами необходимо принимать во внимание данные о их стабилизации, воспламеняемости, о физических и химических свойствах, приведенных ниже.

СТАБИЛИЗАЦИЯ

Технические алкилвиниловые эфиры могут содержать в качестве стабилизатора небольшие количества веществ основного характера, например 0,1% триэтаноламина или ди-(2-этилгексил)-амина. Эти основания способствуют предотвращению гидролиза во время хранения и уменьшают вероятность полимеризации вследствие возможного действия небольших количеств примесей кислого характера. Стабилизированные алкилвиниловые эфиры можно хранить в стеклянных, стальных или железных сосудах в атмосфере воздуха до тех пор, пока исключено действие воды.

В лаборатории простые виниловые эфиры можно хранить над едким кали. Стабилизированные алкилвиниловые эфиры могут храниться в течение года и более, причем наблюдаются только незначительные изменения. Если требуется чистый мономер, свободный от стабилизатора, например для полимеризации, то его необходимо промыть водой, высушить и перегнать. Если очищенные алкилвиниловые эфиры хранят при охлаждении для сведения к минимуму изменений их реакционной способности, то необходимо принять меры предосторожности для предотвращения загрязнения водой, особенно при переливании из холодных сосудов.

Чистые алкилвиниловые эфиры и 2-хлорэтилвиниловые эфиры не имеют склонности самопроизвольно полимеризоваться при комнатной температуре. Даже при нагревании в присутствии перекисей образование жидкого полимера низкого молекулярного веса происходит очень медленно. В то же время дивиниловый эфир легко полимеризуется при хранении при комнатной температуре и еще легче на солнечном свете. Дивиниловый эфир обычно стабилизируют антиоксидантами, например ариламинами.

ВОСПЛАМЕНЯЕМОСТЬ

Низшие алкилвиниловые эфиры легко воспламеняются, и опасность взрыва эфирно-воздушных смесей особенно велика при работе с низкокипящими метилвиниловым, этилвиниловым и дивиниловым эфирами (см. табл. 1).

Пределы взрывоопасных концентраций паров дивинилового эфира в смеси с различными газами таковы (в %) [48]:

С воздухом	С кислородом	С закисью азота
1,70—27,0	1,85—85,5	1,40—24,8

Таблица 1

ТЕМПЕРАТУРА ВСПЫШКИ МОНОМЕРНЫХ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Мономер	Температура вспышки, °С	Ссылка на литературу
Метилвиниловый эфир	—56	46
Этилвиниловый эфир	ниже —17,8	47
Изобутилвиниловый эфир	—7	46
<i>n</i> -Бутилвиниловый эфир	—1	47

Физические свойства

Данные о температуре кипения и упругости пара низших виниловых эфиров сведены в табл. 2.

Таблица 2

ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ И УПРУГОСТЬ ПАРА

Простой виниловый эфир $\text{CH}_2=\text{CHOR}$, где R	Температура кипения при 760 мм, °С	Ссылка на литературу	Упругость пара при 20°, мм рт. ст.	Ссылка на литературу
Метил-	5,0—6,0	46	1052	49
	6,0	49		
Этил-	35,0—35,5	47	428	49
	35,5	49		
Изопропил-	55	50	195	49
	55,7	49		
Изобутил-	82,9—83,2	46	68	49
	93,3	49		
<i>n</i> -Бутил-	93,3—93,8	46	42	49
	94,1	49		
2-Этилгексил-	173—174	50	0,90	49
	177,5	49		
2-Метоксиэтил-	108,5	50	18	49
	108,8	49		
2-Хлорэтил-	108	13	19	49
	108,9	49		
Винил-	28,49	27	—	—
	(765 мм) 28,3	14		

Зависимости упругости пара метил-, изобутил- и *n*-бутилвинилового эфиров от температуры показана на рис. 1.

Таблица 3

ПЛОТНОСТЬ И УДЕЛЬНЫЙ ВЕС ЖИДКИХ АЛКИЛВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Простой виниловый эфир $\text{CH}_2=\text{CHOR}$, где R	Плотность ρ_4^t	Ссылка на литературу	Удельный вес d_{20}^{20}	Ссылка на литературу
Метил-	0,7511 (20°)	46	0,7500	49
Этил-	0,7533 (20°)	47	0,7541	49
Изопропил-	0,7560 (20°)	50	0,7545	49
Изобутил-	0,7638 (25°)	47	0,7706	49
<i>n</i> -Бутил-	0,7735 (25°)	47	0,7803	49
2-Этилгексил-	—		0,8102	49
2-Метоксиэтил-	—		0,8967	49
2-Хлорэтил-	1,0475 (20°)	13	1,0493	49
Винил-	0,773 (20°)	14	0,774	14

Зависимость плотности метил-, изобутил- и *n*-бутилвинилового эфиров от температуры показана на рис. 2.

Таблица 4

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ И ЗАМЕРЗАНИЯ

Простой виниловый эфир $\text{CH}_2=\text{CHOR}$, где R	Температура плавления, °С	Ссылка на литературу	Температура заморзания, °С	Ссылка на литературу
Метил-	—122	46	—121,6	49
Этил-	—115	46	—115,8	27
Изопропил-	—		—140,0	49
Изобутил-	—112	46	—132,3	49
	—112,4	51		
<i>n</i> -Бутил-	— 92	46	—112,7	49
	— 92,0	51		
2-Этилгексил-	—		—100,0	49
2-Метоксиэтил-	—		— 82,8	49
2-Хлорэтил-	—		— 70,3	49
Винил-	—		—101,1	27

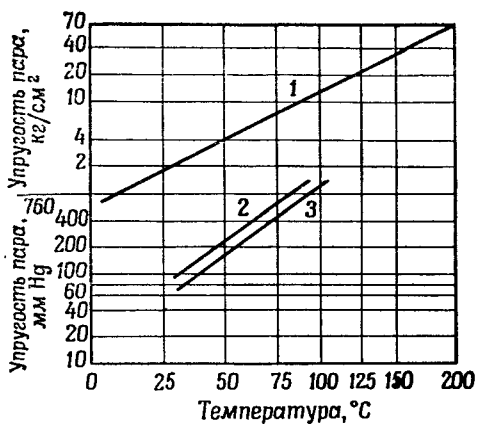


Рис. 1. Зависимость упругости пара алкилвиниловых эфиров от температуры [46].

1 — метилвиниловый эфир, 2 — изобутилвиниловый эфир, 3 — *n*-бутилвиниловый эфир.

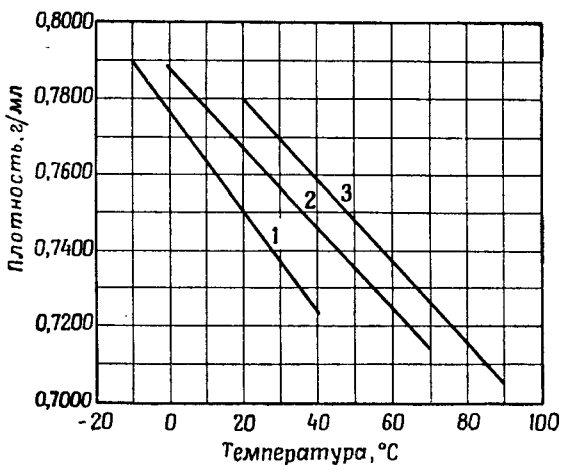


Рис. 2. Зависимость плотности алкилвиниловых эфиров от температуры.

1 — метилвинилсый эфир, 2 — изобутилвиниловый эфир, 3 — *n*-бутилвиниловый эфир.

РАСТВОРИМОСТЬ

Мономерные алкилвиниловые эфиры в очень чистом состоянии весьма незначительно растворимы в воде. Растворимость в воде

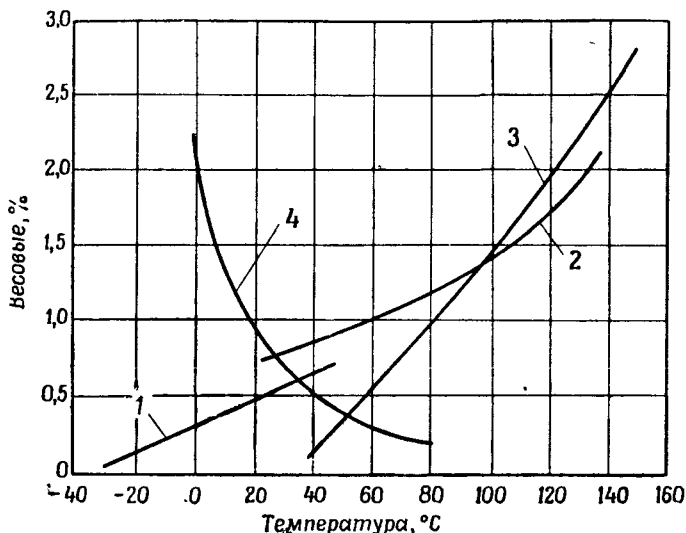


Рис. 3. Взаимная растворимость простых виниловых эфиров и воды [46].

1 — воды в метилвиниловом эфире (замкнутая система), 2 — воды в изобутилвиниловом эфире (замкнутая система), 3 — изобутилвиниловый эфир в воде (замкнутая система), 4 — метилвиниловый эфир в воде (общее давление 1 атм.).

сильно колеблется в зависимости от чистоты эфира и температуры. Данные о взаимной растворимости некоторых виниловых эфиров и воды показаны в табл. 5.

Таблица 5

Простой виниловый эфир $\text{CH}_2=\text{CHOR}$, где R	Растворимость мономера в воде при 1 атм., весовые %		Растворимость воды в мономере при 1 атм., весовые %	
	при 25° [47]	при 20° [49]	при 25° [47]	при 20° [49]
Метил-	0,86 (22°)	1,5	0,51	0,38
Этил-	0,61	0,9	0,35	0,2
Изопропил-	—	0,64	—	0,19
Изобутил-	<0,1	0,2	0,75	0,08
n-Бутил-	<0,1	0,3	0,40	0,09
2-Этилгексил-	—	0,01	—	0,05
2-Метоксиэтил-	—	8,8	—	1,8
2-Хлорэтил-	—	0,3	—	0,39

Растворимость метилвинилового эфира в воде при общем давлении, равном 1 атм, уменьшается с повышением температуры, в то время как растворимость изобутилвинилового эфира увеличивается, как это видно из рис. 3. При повышении температуры растворимость воды и в метилвиниловом эфире, и в изобутилвиниловом эфире увеличивается (см. рис. 3).

Таблица 6

ВЯЗКОСТЬ И КОЭФФИЦИЕНТ РАСШИРЕНИЯ

Простой виниловый эфир $\text{CH}_2=\text{CHOR}$, где R	Вязкость, сантипуазы	Ссылка на литературу	Коэффициент расширения при 20° [52]
Метил-	0,319 (-20°)	51	0,00177
	0,26 (-2°)	52	
Этил-	0,314 (0°)	51	0,00155
	0,22 (20°)	52	
Изобутил-	0,43 (20°)	52	0,00135
	0,414 (25°)	51	
n-Бутил-	0,47 (20°)	52	0,00128
	0,440 (25°)	51	
2-Метоксизтил	0,85 (20°)	52	0,0012

Таблица 7

ПОКАЗАТЕЛЬ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

Простой виниловый эфир $\text{CH}_2=\text{CHOR}$, где R	n_D^t	Температура, °C	Ссылка на литературу
Метил-	1,3947	-25	46
	1,3768	20	
Этил-	1,3739	25	47
	1,3840	20	
Изопропил-	1,3830	25	53
	1,3960	20	
Изобутил-	1,3938	25	54
	1,4026	20	
n-Бутил-	1,3997	25	53
	1,4272	20	
2-Этилгексил-	1,4247	25	50
	1,4072	25	
2-Метоксизтил-	1,4072	25	50
2-Хлорэтил-	1,4378	20	50
	1,4362	20	
Винил-	1,3989	20	8
			14,27

Низшие алкилвиниловые эфиры смешиваются со многими органическими растворителями, в том числе со спиртами, простыми и сложными эфирами, кетонами и углеводородами.

Таблица 8
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Эфир	Теплоемкость при 25°, кал/г	Скрытая теплота испарения при температуре кипения (вычисленная), кал/г
Метилвиниловый эфир . . .	—	104
Этилвиниловый эфир [47] . .	0,56—0,57	85,5
Изобутилвиниловый эфир [46]	0,555	74,4 (83°)
<i>n</i> -Бутилвиниловый эфир [46]	0,553	77,1 (93,5°)

Критическая температура метилвинилового эфира выше 200° [55]. Долливер с сотрудниками определили теплоты следующих реакций гидрирования [27]:

	ΔH, кал/моль
Этилвиниловый эфир + H ₂ при 355° К	—26740 ± 13
Дивиниловый эфир + 2H ₂ при 355° К	—57236 ± 29

Теплота полимеризации *n*-бутилвинилового эфира до низкомолекулярного жидкого вязкого полимера равна 14,4 ккал/моль [56].

ПРОНИЦАЕМОСТЬ ДЛЯ ИНФРАКРАСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

На рис. 4 показаны экспериментально найденные кривые пропускания инфракрасного излучения семи простых виниловых эфиров [57]. Кривые для метилвинилового эфира и изопропилвинилового эфиров были получены для газообразных мономеров в измерительных сосудах длиной 10 см при давлениях, подобранных для получения наилучших результатов. Остальные простые виниловые эфиры исследовались в жидком состоянии при комнатной температуре в кюветах с толщиной слоя 0,03675 мм.

Поглощение при 3,4 μ связывают с частотой удлинения C—H, а поглощение несколько выше 6 μ приписывают двойной связи. Сильное поглощение около 8,3 μ связано, повидимому, с наличием группы =C—O—C. Наличием групп CH₂— и CH₃— объясняется, повидимому, поглощение вблизи 6,8 μ и 7,25 μ. Поглощение около 8,9 μ может быть следствием наличия простой эфирной связи.

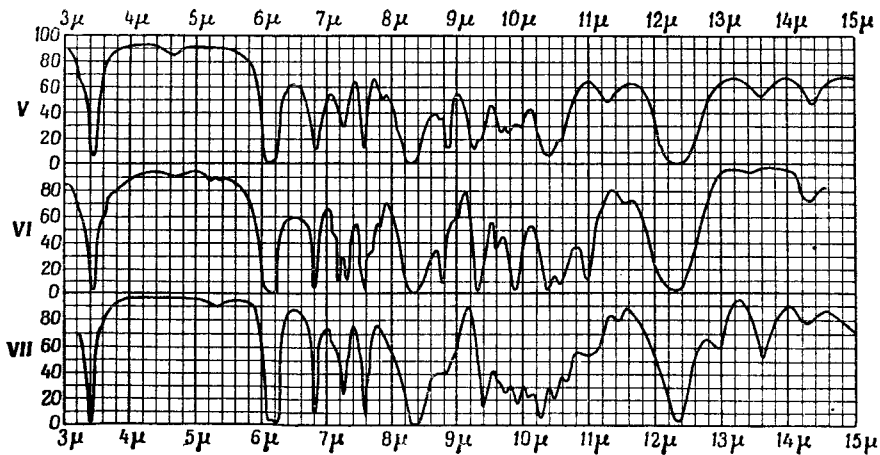
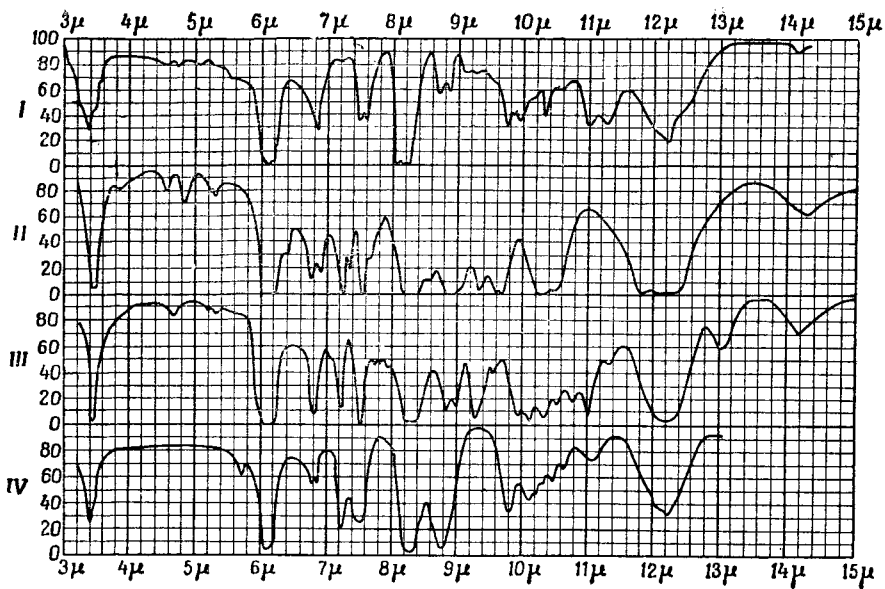


Рис. 4. Кривые пропускания инфракрасного излучения семью простыми виниловыми эфирами [47].

I — метилвиниловый эфир, II — этилвиниловый эфир, III — *n*-пропилвиниловый эфир, IV — изо-пропилвиниловый эфир, V — *n*-бутилвиниловый эфир, VI — изобутиловый эфир, VII — 2-этилгексилвиниловый эфир.

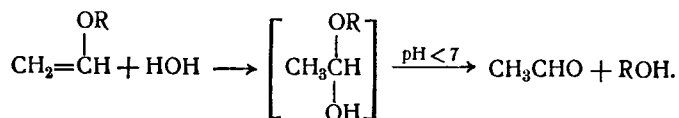
Химические свойства

Двойная связь алкилвиниловых эфиров чрезвычайно легко вступает в реакции присоединения. Для успешного применения этих эфиров в органическом синтезе необходимо применять специальные меры предосторожности для предотвращения полимеризации и гидролиза. Помимо участия в реакциях присоединения, алкилвиниловые эфиры могут быть использованы при некоторых реакциях как удобный источник ацетальдегида. Алкоксигруппа в алкилвиниловых эфирах сравнительно мало реакционноспособна, хотя в некоторых случаях может происходить ее перегруппировка. Среди описанных реакций многие представляют технический интерес и некоторые из них осуществляются в промышленных масштабах.

ГИДРОЛИЗ И ГИДРИРОВАНИЕ

В противоположность простым диалкиловым эфирам и фенилвиниловому эфиру низшие алкилвиниловые эфиры легко гидролизуются разбавленными водными растворами кислот, давая ацетальдегид и соответствующий спирт*. Метил и этилвиниловый эфиры гидролизуются водой при комнатной температуре очень медленно и более быстро горячей водой или паром.

Гидролиз, вероятно, протекает через образование полуацетала:



Скорость гидролиза зависит от природы алкильной группы. При одинаковых условиях и в присутствии 1 н. серной кислоты гидролиз метилвинилового эфира требует 5 мин., гидролиз *n*-бутилвинилового эфира требует 15 мин., а 2-этилгексилвиниловый эфир заметным образом не гидролизует. В литературе описаны относительные скорости гидролиза ненасыщенных эфиров и ацеталей [38, 58].

Синтез алкилвиниловых эфиров из ацетиленов и спирта и последующий гидролиз эфира были предложены в качестве

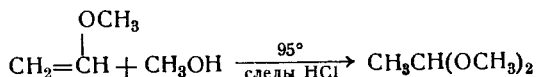
* Способность винилалкиловых эфиров легко гидролизываться в присутствии кислот была впервые обнаружена А. М. Бутлеровым [А. М. Бутлеров, ЖРФХО, 2, 192 (1870)] на примере синтезированного им первого соединения этого класса — изокротилэтилового эфира. Подробнее этот вопрос был исследован его соотрудницей А. Волковой [А. Волкова, ЖРФХО, 5, 10 (1873)]. Образование альдегидов при кислотном гидролизе простых виниловых эфиров было установлено А. П. Эльтековым [А. П. Эльтеков, ЖРФХО, 9, 163, 357 (1877)]. (Прим. ред.)

промышленного метода получения ацетальдегида [2, 59]. В Германии этот процесс был осуществлен на полувзаводской установке. Метилвиниловый эфир может быть быстро гидролизован паром над кислыми катализаторами при 80—200°. Например, смесь метилвинилового эфира (1 моль) и водяного пара (2,9 моля) пропускают при 150° над катализатором, состоящим из 10% окиси вольфрама на окиси алюминия [60]. Происходит практически полное превращение в ацетальдегид и метиловый спирт.

Алкилвиниловые эфиры легко гидрируются при мягких условиях и превращаются в соответствующие алкилэтиловые эфиры. Применение таких катализаторов, как никель Ренея и окись платины, позволяет провести гидрирование при комнатной температуре [2, 38].

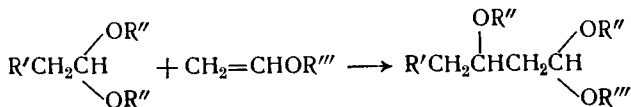
ОБРАЗОВАНИЕ АЦЕТАЛЕЙ

Спирты в присутствии кислых катализаторов легко присоединяются к простым виниловым эфирам, давая ацетали [61]*:



Эта реакция является методом получения смешанных ацеталей. Образование ацеталей может быть использовано для изменения растворимости спиртов высокого молекулярного веса. Холестерин реагирует с этилвиниловым эфиром с образованием ацетала, растворимого в лигроице [61]. Поливиниловый спирт, суспензированный в хлороформе, реагирует с этилвиниловым эфиром в присутствии хлористого водорода и образует полимерный ацеталь, растворимый в хлорированных углеводородах [62].

Алкилвиниловые эфиры присоединяются к ацетальдегиду в присутствии небольших количеств конденсирующих веществ кислого характера или катализаторов типа Фриделя — Крафтса и дают алкоксиацетали [63]. Найдено, что реакции простых виниловых эфиров с ацетальдами высших альдегидов дают неожиданные продукты, образующиеся в результате перехода алкоксигруппы ацетала [64, 65], а не атома водорода, как предполагали ранее [63]. Реакция протекает по схеме:



* Реакция образования ацеталей при присоединении спиртов к простым винилалкиловым эфирам была исследована М. Ф. Шостаковским и Н. А. Герштейн [М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн, ЖОХ, 16, 937 (1946)] на большом числе примеров, и ими получено большое количество новых соединений этого типа. (Прим. ред.)

Например [64], к смеси из 720 частей диэтилбутирала, содержащего 0,315 части эфирата фтористого бора, прибавляли при 45° 93 части метилвинилового эфира в течение 2,25 часа. После стояния в течение ночи катализатор был нейтрализован 1 частью этаноламина, и смесь была перегнана. Основным продуктом реакции был 1,3-диэтокси-1-метоксигексан. Подобным же образом из диэтилкетала и метилвинилового эфира был получен 1,3-диэтокси-1-метокси-3-метилбутан. Высшие аналоги образуются дальнейшей конденсацией первичного продукта с дополнительным количеством простого винилового эфира. Реакции ацеталей с простыми виниловыми эфирами представляют интерес в качестве нового метода увеличения длины углеродной цепи. Высшие альдегиды, полученные после гидролиза и отщепления спирта, по своему строению подобны альдегидам, полученным альдольной конденсацией. Преимуществом по сравнению с альдольным методом является то, что хотя этим методом могут быть получены соединения с прямой и с разветвленной цепью, в результате реакции получается продукт только одного строения. Высокие соотношения между количествами ацетала и простого винилового эфира при реакции способствуют образованию первичного продукта конденсации; выход в случае 1,1,3-триметоксибутана может достигать 90%. Найдено [65], что при реакциях диэтилацеталей с этилвиниловым эфиром первичный продукт не всегда образуется с хорошими выходами. При большом содержании простого винилового эфира в реакционной смеси может иметь место полимеризация винилового эфира с образованием сиропообразных высокомолекулярных продуктов.

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ГАЛОИДОВ И ГАЛОИДОВОДОРОДОВ

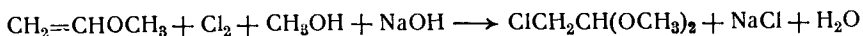
Хлор, бром, хлористый и бромистый водород чрезвычайно энергично реагируют с низшими алкилвиниловыми эфирами*. Только при низких температурах, применении инертных разбавителей и соблюдении других особых мер предосторожности можно провести реакцию гладко и получить высокие выходы мономерных продуктов присоединения. Для алкилвиниловых эфиров характерно присоединение иода к двойной связи. В условиях отсутствия влаги присоединение иода может сопровождаться полимеризацией.

Метил- и этилвиниловый эфиры бромруются в холодном хлороформном растворе и дают α , β -дибромэтиалкиловые эфиры [53]. Бутилвиниловый эфир, обработанный бромом при -100° , дал α , β -дибромбутиловый эфир с выходом 90% [66]. Эти дибро-

* Галоидирование простых виниловых эфиров изучалось А. М. Бутлеровым [А. М. Бутлеров, ЖРФХО, 2, 193 (1870)]. (Прим. ред.)

миды легко отщепляют бромистый водород. При нагревании дибромидов с водой получают 2-бромацетальдегид и спирт. Взаимодействие спиртового раствора едкого кали с дибромидами дает 2-бромацетали.

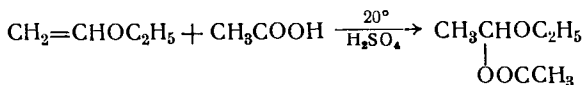
Диметил-2-бромацеталь получен медленным прибавлением брома к холодной смеси метилового спирта и метилвинилового эфира [67]. Разработан промышленный метод получения диметил-2-хлорацетала непосредственно из метилового спирта, метилвинилового эфира, хлора и щелочи [68]:



Диметилхлорацеталь нашел применение при получении 2-аминотиазола в промышленных масштабах и при синтезе других органических веществ. Безводный хлористый водород и бромистый водород очень энергично реагируют с низшими алкилвиниловыми эфирами. При низких температурах и при применении разбавителей присоединение галоидоводорода к двойной связи происходит, не сопровождаясь чрезмерной полимеризацией [61, 69]. Например, *n*-бутилвиниловый эфир насыщали при 0° газообразным хлористым водородом и полученный α -хлорэтил-*n*-бутиловый эфир перегоняли при 38° и 14 мм. α -Галоидоэтилалкиловые эфиры непрочно и обычно получают с плохими выходами*.

ПРИСОЕДИНЕНИЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И СИНИЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

Органические кислоты присоединяются к двойной связи алкилвиниловых эфиров. Так, уксусная кислота реагирует с этилвиниловым эфиром при 20° в присутствии следов серной кислоты с образованием α -этоксипропиленового эфира уксусной кислоты [61]**.

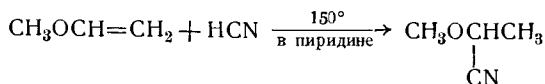


Для проведения такой реакции с высшими алифатическими кислотами требуется применять более высокие температуры. Например, олеиновую и стеариновую кислоты требуется нагревать при 150° под давлением в течение 12 час. для того, чтобы произошла реакция присоединения в отсутствие катализатора.

* Присоединение галоидоводородов к алкилвиниловым эфирам впервые подробно было исследовано М. Ф. Шостаковским и А. В. Богдановой [М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, ЖОХ, 17, 565 (1947)] и были найдены условия получения индивидуальных α -галоидэфиров с количественными выходами. (Прим. ред.)

** Н. А. Герштейн и М. Ф. Шостаковский [Н. А. Герштейн, М. Ф. Шостаковский, ЖОХ, 18, 451, 1989 (1948)] изучили реакцию присоединения карбоновых кислот к винилалкиловым эфирам и получили ряд соединений этого типа. (Прим. ред.)

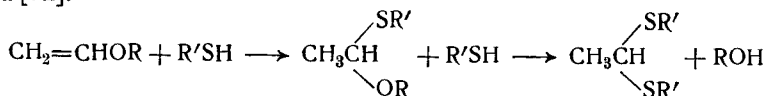
Алкоксинитрилы могут быть получены присоединением синильной кислоты к алкилвиниловым эфирам. Так, метилвиниловый эфир и синильная кислота, нагретые при 150° в пиридине под давлением, образуют нитрил α -метоксипропионовой кислоты [70]:



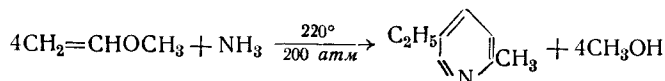
Найдено, что соли тяжелых металлов таких алкоксикислот хорошо растворимы в органических растворителях.

ПРОЧИЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Сероводород может присоединяться к алкилвиниловым эфирам, в результате чего образуются простые эфиры тиодигликоля [71]. Алкилвиниловые эфиры легко реагируют с меркаптанами в присутствии безводных катализаторов кислого характера [72]:



Взаимодействием метилвинилового эфира с избытком аммиака под давлением [73] был получен 2-метил-5-этилпиридин или этил- α -пиколин:

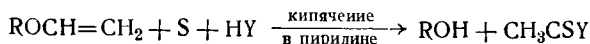


Окислением этого вещества азотной кислотой можно получить никотиновую кислоту. 2-Метил-5-этилпиридин может быть использован также для получения мономерного 5-этил-2-винилпиридина. Эффективными катализаторами реакции метилвинилового эфира с аммиаком являются смесь однохлористой меди с хлористым аммонием и фосфорнокислый титан [74].

Взаимодействием изопропилвинилового эфира с фосгеном при 45—50° были получены твердые полимерные продукты [75].

Метилвиниловый эфир реагирует с алкилфенолами, например *p*-трет-бутилфенолом, в присутствии кислых катализаторов и образует смолоподобные продукты, несколько напоминающие смолы, полученные конденсацией ацетиленом с *p*-алкилфенолами [76].

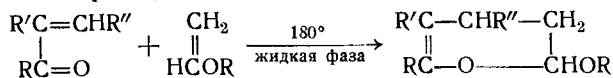
Из алкилвиниловых эфиров получены замещенные тиацетамиды [71]



Эта реакция была открыта для соединений, в которых Y является радикалом морфолина, пиперидина или пирролидина,

соединенным с тиоацетильной группой через атом азота имино-группы.

Простые виниловые эфиры присоединяются к α, β -ненасыщенным альдегидам и кетонам, например к акролеину, метакролеину, кротоновому альдегиду и метилвинилкетону*, и образуют производные дигидропирана [77, 78]:



При высоких температурах алкилвиниловые эфиры могут перегруппировываться, образуя в некоторых случаях с хорошими выходами различные соединения, имеющие то же самое число атомов углерода. В качестве одного из продуктов пиролиза этилвинилового эфира был получен бутадиев [79, 80]. При высоких температурах простые виниловые эфиры могут перегруппировываться в альдегиды с тем же числом атомов углерода [81].

Низшие алкилвиниловые эфиры обладают сравнительно малой склонностью к окислению с образованием перекисей при хранении на воздухе. В одном из опытов очищенный этилвиниловый эфир был оставлен стоять на воздухе в склянке из бесцветного стекла в течение 12 дней при комнатной температуре. Активного перекисного кислорода найдено не было [82]. Диэтиловый эфир (наркозный), перегнаный и хранившийся в течение недели при таких же условиях, содержал 0,0034% активного перекисного кислорода.

В Германии при полимеризации бутадиев в присутствии щелочного металла в качестве катализатора (при получении синтетического каучука Буна в первый период развития промышленности) прибавлялось около 1% алкилвинилового эфира в качестве регулятора [83]. Найдено, что в присутствии простого винилового эфира реакция протекает более равномерно (например, при 40°) и продукт получается более пластичным. Кажется сомнительным, чтобы происходила какая-либо сополимеризация. Была дана оценка действию алкилвиниловых эфиров в качестве регуляторов при эмульсионной сополимеризации бутадиев и стирола (при таких условиях, когда сополимеризация простых виниловых эфиров протекает с трудом) [84].

Имеется литература [2, 4, 85] об изучении реакций с участием простых виниловых эфиров, проведенном в Германии.

* А. Ф. Платэ и Т. А. Мсерович (А. Ф. Платэ, Т. А. Мсерович, Изв. АН СССР, ОХН, 1947, 219) нашли, что при конденсации винилалкиловых эфиров с циклопентадиеном образуется 2-алкоксибицикло-(2, 2, 1)-гептен-5. В. С. Абрамов (В. С. Абрамов, Изв. АН СССР ОХН, 1945, 330) исследовал конденсацию различных виниловых эфиров с ацециклоном и нашел, что во всех случаях получается один и тот же углеводород, а именно: 1,4-дифенил-2,3 (1,8-нафтилен)-бензол. (Прим. ред.)

Полимеризация

Алкилвиниловые эфиры при действии света или источников свободных радикалов полимеризуются чрезвычайно медленно, а образующийся продукт обычно имеет низкий молекулярный вес*. Однако дивиниловый эфир легко полимеризуется в присутствии как перекисей, так и веществ кислого характера. Низшие алкилвиниловые эфиры очень легко полимеризуются при действии катализаторов типа Фриделя—Крафтса и родственных электрофильных катализаторов. Натрий не является катализатором полимеризации простых виниловых эфиров. Ранняя работа по полимеризации алкилвиниловых эфиров в присутствии безводных катализаторов кислого характера была проведена главным образом при комнатной температуре или превышающей ее, в блоке или в растворе, причем получались вязкие жидкие или мягкие полимеры низкого молекулярного веса. Эта работа будет кратко рассмотрена перед описанием получения высокомолекулярных полимеров при низкой температуре.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В БЛОКЕ И РАСТВОРЕ

При действии иода, хлорного олова, хлористого алюминия, фтористого бора или других катализаторов типа Фриделя—Крафтса или отбеливающих земель на мономерные алкилвиниловые эфиры были получены полимеры в виде бальзама или вязких жидкостей [6, 8, 53, 86—88]**. В качестве катализаторов были применены также комплексные соединения фтористого бора. При получении полимеров низкого молекулярного веса в качестве растворителя и катализатора была использована жидкая двуокись серы [89].

Была изучена кинетика полимеризации *n*-бутилвинилового эфира и 2-этилгексилвинилового эфира в петролейном эфире и других растворителях при комнатной температуре и превышающей ее [90, 91]; в качестве катализаторов были применены хлор-

* Как показали В. В. Коршак и В. А. Замятина [*В. В. Коршак, В. А. Замятина*, Сб. Научно-исследовательские работы институтов и лабораторий АН СССР за 1940 г., стр. 79; ЖОХ, 15, 947 (1945)], а также М. Ф. Шостаковский и И. Ф. Богданов [*М. Ф. Шостаковский и И. Ф. Богданов*, ЖОХ, 12, 249 (1942)], простые виниловые эфиры при освещении солнечным светом практически не полимеризуются. (*Прим. ред.*)

** Подробное исследование полимеризации винилбутилового эфира было проведено В. В. Коршаком и В. А. Замятиной, М. Ф. Шостаковским и И. Ф. Богдановым, а также М. Ф. Шостаковским и Ф. П. Сидельковской и П. Б. Каганом [*В. В. Коршак, В. А. Замятина*, Сб. Научно-исследовательские работы институтов и лабораторий АН СССР за 1940 г., стр. 79; ЖОХ, 15, 947 (1945); *М. Ф. Шостаковский, И. Ф. Богданов*, ЖОХ, 12, 249 (1942); *М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, П. Б. Каган*, ЖОХ, 18, 1452 (1948)] с целью нахождения зависимости скорости полимеризации и молекулярного веса полимера от природы катализатора и температуры реакции. (*Прим. ред.*)

ное олово и иод. В присутствии иода скорость полимеризации 2-этилгексилвинилового эфира в петролейном эфире при 25° (см. рис. 5) подчиняется закономерности

$$-\frac{dM}{dt} = k [M] [C]^2,$$

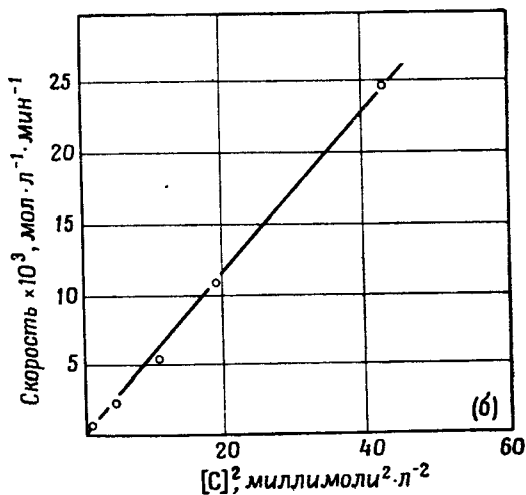
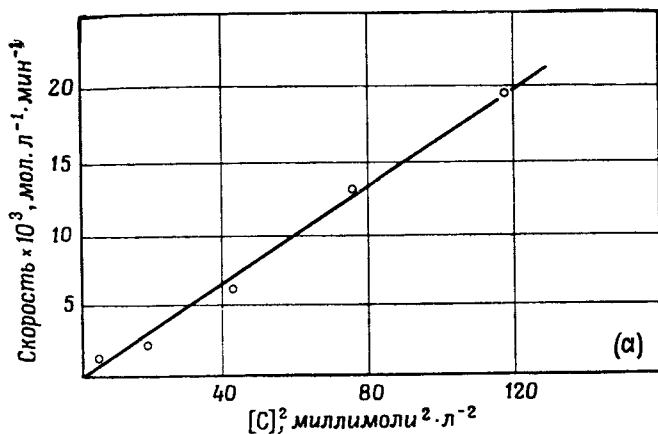


Рис. 5. Влияние концентрации катализатора $[C]$ на скорость реакции: (а) в петролейном эфире и (б) в диэтиловом эфире.

где M — концентрация мономера, а C — концентрация катализатора. Найдено [91], что 2-этилгексилвиниловый эфир при стоянии на воздухе образует продукты окисления, которые тормозят полимеризацию.

При применении треххлористого галлия в качестве катализатора, а хлороформа в качестве растворителя из изопропилвинилового эфира при температуре 0° и выше были получены полимеры относительно высокого молекулярного веса [92].

Полимеризация в блоке при 0° и более высоких температурах была использована для получения технического вязкого жидкого и бальзамоподобного поливинилметилового эфира (PVM, Lutopal M и Igevin M), поливинилэтилового эфира (Igevin A) и поливинилизобутилового эфира (Igevin J) [93]. Описаны свойства и применение низкомолекулярных полимеров алкилвиниловых эфиров [94—96]. Их применяют в качестве добавок, увеличивающих липкость, и в качестве специальных пластификаторов. Поливинилметильный эфир является неионным чувствительным температурным индикатором для латексов каучука — этот полимер растворим в холодной воде, но выпадает при нагревании.

ИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Полимеризация низших алкилвиниловых эфиров при особых условиях с катализаторами типа Фриделя — Крафтса при низких температурах приводит к образованию твердых высокомолекулярных полимеров, напоминающих каучук или эластомеры. При обработке фтористым бором изобутилвинилового эфира (разбавленного жидким пропаном) при -40° или более низкой температуре могут быть получены твердые полимеры [97, 98]. Некоторые другие алкилвиниловые эфиры разветвленного строения, в том числе виниловые эфиры динизопропилкарбинола, метилизопропилкарбинола и метил-*трет*-бутилкарбинола, также дают твердые высокомолекулярные полимеры при быстрой полимеризации в присутствии фтористого бора при низких температурах [99]. Хорошо сохраняющие приданную форму твердые высокомолекулярные полимеры были получены из *n*-бутилвинилового эфира [100], изобутилвинилового эфира [101], а также из метил-, этил-, *n*-пропил- и *втор*-бутилвинилового эфиров при медленной «затяжной» полимеризации при применении в качестве катализаторов эфиратов фтористого бора [46, 102]. Найдено, что такая полимеризация изобутилвинилового эфира приводит к образованию полимеров высокого молекулярного веса, отличающихся по строению и свойствам от полимеров, полученных из того же мономера быстрой полимеризацией в присутствии фтористого бора [46, 102]. Описана изомерия поливинилалкиловых эфиров и характерные особенности катионной полимеризации [103, 104]. Разработаны методы удаления остатков катализатора и получения полимера в гранулированном виде при синтезе стабилизированных высокомолекулярных полимеров полимеризацией алкилвиниловых эфиров при низких температурах [105] и методы отделения

низкомолекулярных фракций в ходе полимеризации [106]. Разработаны также методы стабилизации [107—109] и обработки [110, 111] поливинилалкиловых эфиров. Полимеры алкилвиниловых эфиров выпускаются промышленностью как в виде стабилизированных твердых продуктов, так и в виде концентрированных растворов, например в виде растворов в толуоле или в растворителе, состоящем из ароматических (10%), парафиновых (40%) и нафтеновых (50%) углеводородов.

В литературе и патентах описаны получение, свойства и применение в качестве клеящих веществ каучукоподобных высокомолекулярных полимеров изобутилвинилового эфира (Orrapol C) и других твердых полимеров алкилвиниловых эфиров высокомолекулярного веса [112—118].

Найдено, что поливинилалкиловые эфиры хлорируются [119] и образуют молекулы с поперечными связями при действии серы и перекисей [120]. Полимеры алкилвиниловых эфиров стойки к действию водных растворов кислот и щелочей. В присутствии соответствующих стабилизаторов-антиоксидантов высокомолекулярные полимеры алкилвиниловых эфиров очень хорошо сохраняют свои свойства после старения.

Поливинилалкиловые эфиры, в том числе и стабилизированные полимеры метил-, этил- и бутилвинилового эфиров, дают яркосинюю окраску при прибавлении концентрированной серной кислоты к 5-процентному раствору смолы в смеси толуола и уксусного ангидрида (1:1 по объему) [121]. Окраску можно отличить от сине-зеленой окраски, получаемой при таких же условиях с поливинилацетатом.

ИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ *

Низшие алкилвиниловые эфиры сополимеризуются друг с другом и с некоторыми другими мономерами при условиях, в известной мере напоминающих условия ионной полимеризации. Во многих из упомянутых выше работ, относящихся к полимеризации, рассматривается также и сополимеризация. Однако во многих случаях не разработаны методы получения химически однородных сополимеров.

Метилвиниловый эфир сополимеризуется в блоке с небольшими количествами октадецилвинилового эфира при темпера-

* Шостаковский, Михентьев и Серебренникова (*М. Ф. Шостаковский, В. И. Михентьев, В. А. Серебренникова*, сб. „Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений“, Изд. АН СССР, М., 1952 г., стр. 35) исследовали сополимеризацию винилбутилового эфира с винилэтиловым и винилизопропиловым эфиром в присутствии хлорного железа и получили сополимеры соответствующих эфиров. (*Прим. ред.*)

туре от -10 до -20° ; получающиеся сополимеры обладают свойствами, заметно отличающимися от свойств полимеров метилвинилового и октадецилвинилового эфиров [122]. Низшие алкилвиниловые эфиры сополимеризуются с высыхающими маслами, например с льняным маслом, при действии эфиратов фтористого бора [123].

Алкилвиниловые эфиры сополимеризуются с дивиниловым эфиром диэтиленгликоля и с дивиниловым эфиром бутандиола-1,4 в присутствии катализаторов кислого характера с образованием трехмерных сополимеров [124, 125].

При некоторых условиях действие катализаторов типа Фриделя — Крафта на смеси алкилвинилового эфира с другим мономером винильного типа приводит к образованию полимера простого винилового эфира, не содержащего совсем структурных единиц второго мономера или содержащего их в незначительном количестве. Так, при действии раствора хлористого алюминия в хлористом этиле при 0° на смесь *n*-бутилвинилового эфира и хлористого винилидена, растворенных в хлористом этиле, наблюдалось образование поли(винил-*n*-бутилового) эфира [126]. При подобных же условиях из смеси стирола и *n*-бутилвинилового эфира образовались продукты, показатели преломления которых близки к показателю преломления поли(винил-*n*-бутилового) эфира.

На изобутилвиниловый эфир, содержащий от 2 до 4% изопрена и разбавленный двумя объемами хлористого метила, действовали однопроцентным раствором хлористого алюминия в хлористом метиле при температуре от -95 до -100° [127]. Был получен полимер со средним молекулярным весом, определенным по Штаудингеру, равным 30 000. Соплимер был ненасыщенным и при действии оксима *p*-хинона дал каучукоподобный вулканизат хорошей прочности. Соплимеризация изобутилвинилового эфира с 2-метил-пентадиеном-1,3 также дала каучукоподобные продукты, способные вулканизироваться.

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНОГО ТИПА

Промышленный интерес представляет сополимеризация хлористого винила, винилацетата, хлористого винилидена, эфиров акриловой кислоты и акрилонитрила с небольшими добавками алкилвиниловых эфиров, проводимая для достижения «внутренней пластификации», лучшей гибкости при низких температурах и, в некоторых случаях, лучшей растворимости. Соплимеризацию алкилвиниловых эфиров с этими мономерами, а также с малеиновым ангидридом и его производными и многими другими производными олефинов можно проводить в блоке, в растворе, в эмульсии или в суспензии в присутствии перекисей или других инициаторов, образующих свободные радикалы. Доля простого

винилового эфира, вступающего в сополимер, при реакциях, инициированных свободными радикалами, обычно не превышает 50 молекулярных процентов. То, что две, или более, структурные единицы простого винилового эфира не могут одна за другой присоединиться к растущей цепи полимера, а также регулирующее или замедляющее влияние простых виниловых эфиров на скорость сополимеризации облегчают, при определенных условиях, образование однородных сополимеров.

Насколько известно автору настоящего обзора, сополимеры простых виниловых эфиров, полученные при применении инициаторов, не имеют склонности к разложению или деполимеризации при обычных условиях. Хотя нет необходимости применять стабилизаторы типа антиоксидантов, к сополимерам могут быть добавлены стабилизаторы других типов, в зависимости от взятого второго мономера. Некоторые затруднения встречаются при получении очень вязких сополимеров простых виниловых эфиров с такими мономерами, как хлористый винил и винилацетат.

Алкилвиниловые эфиры очень трудно вступают в реакцию сополимеризации со стиролом, бутадиеном и некоторыми другими мономерами, содержащими сопряженные двойные связи.

Сополимеризация с производными акриловой кислоты. Разработан метод получения каучукоподобного сополимера этилового эфира акриловой кислоты и 2-хлорэтилвинилового эфира (Lactoprene EV; позднее ему было дано название Нусаг РА). Эти акриловые каучуки, способные к вулканизации, были впервые получены эмульсионным методом в присутствии персульфата, но позднее был разработан особый метод грануляционной полимеризации, проводимой в присутствии небольшого количества воды [128, 129]. Для получения Lactoprene EV эмульсионной полимеризацией применялась следующая рецептура:

	Части
Вода	200
Алкиловый эфир ароматической сульфокислоты (Triton 720)	1,0
Натриевая соль тетрадецилсульфокислоты	1,0
Этиловый эфир акриловой кислоты	95
2-Хлорэтилвиниловый эфир	5
Персульфат аммония	0,005

Сополимеризацию проводили при температуре 82—95° перемешиванием в течение часа. Непрореагировавшие мономеры отгоняли с водяным паром и осаждали горячий латекс выливанием в горячий 5-процентный раствор хлористого натрия.

Для получения гранулированного продукта полимеризации применяли следующую рецептуру:

	Части
Этиловый эфир акриловой кислоты	95
2-Хлорэтилвиниловый эфир	5
Вода	50
Персульфат аммония	0,06

Сополимеризацию для получения гранулированного продукта проводят при температуре кипения в смесителе, снабженном ножами в виде буквы сигма (Σ). Может быть проведена также и блочная сополимеризация этилового эфира акриловой кислоты с небольшим количеством 2-хлорэтилвинилового эфира в присутствии перекиси бензоила. В литературе и патентах описаны вулканизация, пластификация и обработка акриловых каучуков (Lactoprene EV и Nucar PA) [129—132]. Акриловый каучук обладает исключительным сопротивлением на переменный изгиб и стойкостью к старению при повышенных температурах.

Сополимеры с остаточной ненасыщенностью и способные к вулканизации были получены из эфиров акриловой кислоты и дивинилового эфира эмульсионной сополимеризацией в присутствии персульфата [133].

Сополимеры эфиров акриловой кислоты и алкилвиниловых эфиров, полученные эмульсионной сополимеризацией в присутствии персульфата, известны под разными названиями. Например, под названием Acropal 700 известен сополимер 75 частей этилового эфира акриловой кислоты и 25 частей изобутилвинилового эфира [134]. Эмульсия была нейтрализована до $\text{pH} \approx 7-8$ для предотвращения гидролиза простого винилового эфира во время сополимеризации. Сополимеры такого же типа (Acropal 400D, 450D и 550D) выпускаются промышленностью для применения в качестве клеящих веществ.

Сополимеры простых виниловых эфиров с метилметакрилатом и другими ненасыщенными сложными эфирами предложены в качестве прослойки в бесосколочном стекле [135].

Акрилонитрил сополимеризуется с этилвиниловым эфиром в водной эмульсии в присутствии перекисей при $90-100^\circ$ [136]. Акрилонитрил легко сополимеризуется в блоке и в растворе с метил-, изопропил-, *n*-бутил и изобутилвиниловыми эфирами в присутствии перекиси лауроила при $45-60^\circ$ [121]. Некоторые сополимеры растворимы в ацетоне. Для полимеризации в суспензии предложена следующая рецептура [137]:

	Части
Акрилонитрил	70
Изобутилвиниловый эфир	30
Перекись бензоила	1
Поливиниловый спирт	2
Дистиллированная вода	400

Была проведена эмульсионная сополимеризация акрилонитрила и *n*-бутилвинилового эфира при 70—80°, причем акрилонитрил (более быстро реагирующий мономер) прибавляли не сразу, а по частям [138]. Таким путем могут быть получены главным образом мягкие сополимеры с относительно высоким содержанием простого винилового эфира. Сополимеры акрилонитрила с дивиниловым эфиром представляют интерес для отделки текстильных изделий [139].

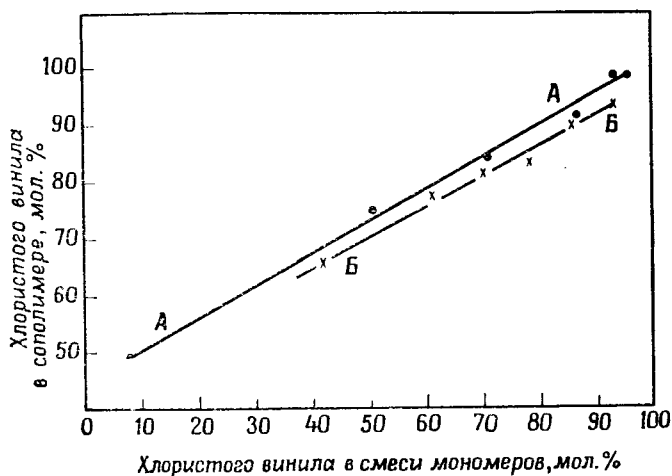


Рис. 6. Состав некоторых сополимеров хлористого винила и изобутилвинилового эфира.

А — сополимеризация в блоке при 50° в присутствии 1% перекиси бензоила [160]. Б — сополимеризация в эмульсии, инициированная персульфатом [161]. В обоих случаях реакция была остановлена при низкой степени превращения и состав сополимеров определялся по содержанию хлора.

Сополимеризация с хлористым винилом и хлористым винилиденом. Хлористый винил легко сополимеризуется с небольшими количествами алкилвиниловых эфиров в блоке и в растворе при действии перекисей или света. Добавка простого винилового эфира замедляет полимеризацию хлористого винила, и содержание простого винилового эфира в сополимере ниже, чем в смеси мономеров. Хлористый винил сополимеризуется в блоке с небольшим количеством этилвинилового эфира в присутствии перекиси бензоила при 60° [32]. На рис. 6 показан состав некоторых сополимеров хлористого винила и изобутилвинилового эфира, полученных сополимеризацией в блоке и в эмульсии при различном соотношении мономеров.

Для лабораторного получения сополимера хлористого винила и изобутилвинилового эфира, обладающего низкой вязкостью,

эмульсионным методом в присутствии персульфата была использована следующая рецептура [140]:

Дистиллированная вода	132 г
Натриевая соль алкилсульфокислоты, алкильный радикал которой содержит от 12 до 14 атомов углерода	1,5 г
Двунариевая соль фосфорной кислоты	3,0 г
Персульфат калия	0,6 г
Хлористый винил (жидкий)	54,0 г (0,875 моля)
Изобутилвиниловый эфир	6,0 г (0,06 моля)

В стеклянный вкладыш автоклава емкостью 1 л, установленного на машине для взбалтывания, помещают дистиллированную воду, натриевую соль алкилсульфокислоты, соль фосфорной кислоты и персульфат. Затем вкладыш охлаждают смесью твердой углекислоты с ацетоном и вносят жидкие мономеры. Помещают вкладыш в автоклав, который закрывают, и вводят в автоклав азот под давлением 14 атм. Смесью перемешивают при 60° в течение 15 час. В ходе реакции рН, равное вначале 8,7, падает до 6,4, и происходит частичная коагуляция. Сополимер выделяют растворением в тетрагидрофуране, осаждением гексаном и последующим высушиванием. Сополимер имеет приведенную вязкость 0,225 (1,0 г в 100 мл тетрагидрофурана), и анализом найдено, что молярное отношение «хлористый винил : простой виниловый эфир» равно 7 : 1.

Под названием «Vinoflex MP-400» известна смола для лака, обладающая хорошей адгезией к металлу [141] и растворимая в толуоле. Этот продукт является сополимером хлористого винила и изобутилвинилового эфира (например, 75 : 25 по весу), полученным эмульсионным методом в присутствии персульфата. Хлористый винил сополимеризуется с изопропилвиниловым эфиром в водной эмульсии при 50° в присутствии перекиси *o*-хлорбензоила [142] в качестве инициатора.

Смесь хлористого винилидена и 2-хлорэтилвинилового эфира в отношении (75 : 25) сополимеризуется нагреванием при 40° в присутствии 0,5% перекиси бензоила [143]. Сополимер содержит 92,6% хлористого винилидена и может быть расплавлен при 140—160°. Хлористый винилиден сополимеризуется с изобутилвиниловым эфиром в эмульсии при 30°, а также и в растворе при 40° [144].

Сополимеризация с малеиновым ангидридом и его производными. Хотя и алкилвиниловые эфиры и малеиновый ангидрид с трудом полимеризуются при нагревании с инициаторами свободно-радикальной полимеризации, смеси этих мономеров сополимеризуются очень легко и склонны давать однородные эквимоле-

кулярные сополимеры. Реакцию можно проводить в блоке или в растворе при повышенных температурах в присутствии перекисных инициаторов [145]. Можно получить практически бесцветные сополимеры метилвинилового эфира с малеиновым ангидридом, образующие очень вязкие водные растворы. Малеиновый

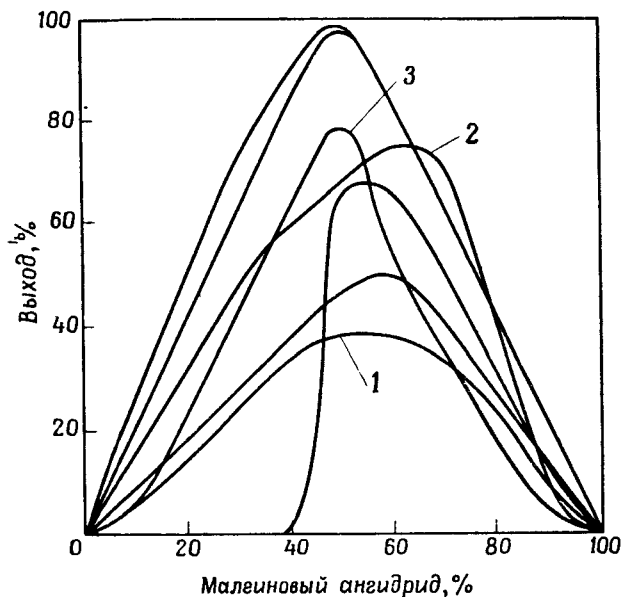


Рис. 7. Выходы сополимеров малеинового ангидрида при полимеризации в бензольном растворе [146].

1 — этилвиниловый эфир, 2 — изопропилвиниловый эфир, 3 — этилгексилвиниловый эфир.

ангидрид сополимеризуется с этил-, изопропил- и 2-этилгексилвиниловыми эфирами при нагревании с перекисью бензоила в ацетоновом или бензольном растворе [146].

На рис. 7 показана склонность к образованию сополимеров состава 1 : 1 (молярное) из смесей мономеров различного состава.

Сополимеры алкилвиниловых эфиров с малеиновым ангидридом было предложено применять для отделки текстильных изделий [147, 148], обработки кожи [149—150], в качестве суспензирующих веществ при полимеризации в суспензии [151], в качестве противоореальной подложки для фотографических пленок [152] и в качестве вспомогательных веществ при крашении [153]. Алкилвиниловые эфиры сополимеризуются легко также с эфирами малеиновой кислоты и эфирами фумаровой кислоты при нагревании в присутствии соответствующего перекисного инициа-

тора. Алкилвиниловые эфиры сополимеризуются с N-замещенными амидами малеиновой кислоты и родственными олефиновыми соединениями при нагревании с перекисями [154].

Сополимеризация с винилацетатом и другими мономерами по свободно-радикальному механизму. При благоприятных условиях винилацетат образует сополимеры с небольшими количествами алкилвиниловых эфиров в блоке, растворе, суспензии или эмульсии в присутствии инициаторов свободно-радикального типа. Так, в отсутствие молекулярного кислорода и с перекисью лауроила в качестве инициатора при температуре приблизительно 50° были получены сополимеры винилацетата с *n*-бутилвиниловым и с метилвиниловым эфирами [121].

Для лабораторного получения сополимера винилацетата и изобутилвинилового эфира в водной эмульсии была использована следующая рецептура [140]:

Дистиллированная вода	1500 мл
Натриевая соль алкилсульфокислоты, алкильный радикал которой содержит от 12 до 14 атомов углерода	5,0 г
Двунариевая соль фосфорной кислоты	5,1 г
Персульфат калия	5,0 г
Бисульфит натрия семиводный (NaHSO ₃ ·7H ₂ O)	2,0 г
Винилацетат (дважды перегнанный)	250 г (2,9 моля)
Изобутилвиниловый эфир	200 г (2,0 моля)

Воду, натриевую соль алкилсульфокислоты и фосфорнокислый натрий помещают в трехгорлую колбу емкостью 2 л, снабженную мешалкой и трубкой для ввода газа. Раствор нагревают в течение нескольких часов при температуре 55—60° в атмосфере азота и затем прибавляют бисульфит натрия, винилацетат, простой виниловый эфир и персульфат. Эмульсию нагревают в атмосфере азота при перемешивании в течение 18 час. при температуре 55—60°. Полученный латекс коагулируют прибавлением 150 мл 20-процентного раствора хлористого кальция, полученный сополимер промывают водой и сушат. В вязком желтоватом сополимере, выход которого составляет около 65%, молярное отношение «винилацетат : простой виниловый эфир» равно 4,8:1 (вычислено на основании определения углерода и водорода).

Обычная скорость полимеризации винилацетата может быть значительно понижена в присутствии больших количеств алкилвинилового эфира. Так, после нагревания при 60° в течение 258 час. смеси 4 частей этилвинилового эфира и 1 части винилацетата, содержащей перекись бензоила, получено менее 3% полимера [155]. В той же работе приводятся следующие относительные активности для реакции мономера этилвинилового эфира

с различными макрорадикалами при сополимеризации при 60° (считая, что относительная активность «стирол—стирол»=1) *.

Радикалы:

Винилацетат	Стирол	Хлористый винилиден	Метилметакрилат	Акрилонитрил
0,33	0,01	0,31	0,3	0,2

Хлоропрен сополимеризуется с *n*-бутилвиниловым эфиром в толуольном растворе и в эмульсии [156]. Алкилвиниловые эфиры с трудом полимеризуются с бутадиеном в эмульсии в присутствии персульфата или перекиси по методике, применяемой для синтеза стирол-бутадиенового каучука [57]. Однако сообщено о получении способных вулканизироваться тройных сополимеров из бутадиена, алкилвинилового эфира и акрилонитрила [58]. Сообщено также о получении сополимеров простых виниловых эфиров с изопреном при нагревании в присутствии перекиси бензоила [159].

Такое поведение алкилвиниловых эфиров при сополимеризации может быть приписано наличию в них относительно отрицательной двойной связи.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Copenhaver, Bigelow*, Acetylene and Carbon Monoxide Chemistry, Reinhold, New York, 1949.
2. *Reppe*, PB-188525 (1948); см. также PB-13366 и PB-1112.
3. *Reppe*, Chimie de l'acetylene, I, Vinilation, Paris, 1948.
4. *Reppe*, Neue Entwicklungen auf dem Gebiete der Chemie des Acetylens und Kohlenoxyds, Springer, Berlin, 1949.
5. *Schildknecht*, Vinyl and Related Polymers, Wiley, New York, 1951.
6. *Wislicenus*, Апп., 92, 106 (1878).
7. *Henry*, Bull. soc. chim. France (2), 44, 458 (1885).
8. *Chalmers*, Can J. Research, 7, 113, 464 (1932).
9. *Coffman*, ам. пат. 2374078 (1945).
10. *Swan*, ам. пат. 2299189 (1941).
11. Ам. пат. 1941108 (1932).
12. *Cretcher, Koch, Pittenger*, J. Am. Chem. Soc., 47, 1175 (1925).
13. *Rehberg*, J. Am. Chem. Soc., 71, 3247 (1949).
14. *Ruigh, Major*, J. Am. Chem. Soc., 53, 2662 (1931); см. также ам. пат. 1916423; 2021872; 2013662.
15. Ам. пат. 1959927 (1934).
16. *Hanford, Fuller*, Ind. Eng. Chem., 40, 1171 (1948).
17. *Copeland, Youker*, German Techniques for Handling Acetylene in Chemical Operations, Fiat-720 или PB-20078 (1946).
18. *Hill* и др., BIOS-1602 или PB-87913 (1946).
19. *Kilne*, Modern Plastics, 159, январь (1947).
20. *Beller, Christ, Wuerth*, ам. пат. 2472084 (1949).
21. *Walter*, ам. пат. 2191053 (1940).
22. *Claissen*, Ber., 31, 1021 (1898).
23. *Cabanac*, Compt. rend., 190, 881 (1930).
24. *Herrman, Deutsch*, ам. пат. 1902169 (1933).

* См. также стр. 238. (Прим. ред.)

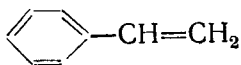
25. *Sigmund, Uchann*, Monatsh., **51**, 234—252 (1929).
26. *Baur*, ам. пат. 1931858 (1933); PB-40890S.
27. *Dolliver, Gresham, Smith, Vaughan*, J. Am. Chem. Soc., **60**, 440 (1938).
28. *Bramwyche, Mugdan*, ам. пат. 2482725 (1949).
29. *Paul, Roy, Fluchaire, Collardeau*, Bull. soc. chim. France, Nos. 1—2, 121—127 (1950).
30. *Evans*, ам. пат. 2406674 (1944).
31. *Gasson, Quin, Salt*, англ. пат. 616197 (1949); см. также *Herman*, ам. пат. 2455058.
32. *Вассерман, Бедринцева*, ДАН, **33**, 34 (1941).
33. Ам. пат. 2021869 (1935).
34. *Halbig, Rost*, герм. пат. 726547 (1942).
35. Ам. пат. 2066076 (1936).
36. Ам. пат. 2157348 (1939).
37. *Шостаковский, Прилежаева*, ЖОХ, **17**, 1129 (1947).
38. *Siggia*, Anal. Chem., **19**, 1025 (1947).
39. *Siggia, Edsberg*, Anal. Chem., **20**, 762 (1948).
40. *Ruigh*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **14**, 32 (1942).
41. *Martin, Rovenstine*, Anesthesiology, **2**, 285 (1941).
42. *Ruigh, Erickson*, Anesthesiology, **2**, 546 (1941).
43. *Krantz* и др., J. Pharm. Exper. Therapeutics, **89**, 88—94 (1947).
44. *Шостаковский*, ЖПХ, **16**, 66 (1943).
45. *Adriani*, Anesthesiology, **2**, 191—193 (1941).
46. *Schildknecht, Zoss, McKinley*, Ind. Eng. Chem., 1947, **39**, 180.
47. General Aniline and Film Corp., Vinyl Ethers, Data Bull., 106-R (1948).
48. *Huff*, U. S. Bur. Mines, Rept. Investigations No 794 (1945).
49. Carbide and Carbon Chem. Corp., Data Bull. F-6701-A (1948).
50. *Grosser*, неопубликованная работа.
51. *Lohr, McKinley*, неопубликованная работа (работа проводилась с мономерами высокой степени чистоты).
52. Carbide and Carbon Chem. Corp., Physical Properties of Synthetic Organic Chemicals, 1950.
53. *Фаворский, Шостаковский*, ЖОХ, **13**, 1—20 (1943).
54. *Шостаковский, Сидельковская*, ЖОХ, **13**, 428—435 (1943).
55. Matheson Company, Methyl Vinyl Ether Data Sheet.
56. *Шостаковский, Богданов*, ЖПХ, **15**, 249 (1942).
57. *Gross*, неопубликованная работа.
58. *Skrabal A., Skrabal R.*, Z. physik. Chem., **A181**, 449 (1938).
59. Герм. пат. 705273 (1941); англ. пат. 496840 (1938); см. также PB-13366.
60. *McKinley*, англ. пат. 630926 (1949).
61. Герм. пат. 566033 (1930); ам. пат. 2000252 (1935).
62. *Levesque*, ам. пат. 2489094 (1949).
63. *Mueller-Sunradt, Pieroh*, ам. пат. 2165962 (1939).
64. *Copenhagen*, ам. пат. 2487525 (1949); см. также ам. пат. 2502433.
65. *Hoaglin, Hirsh*, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3468 (1949).
66. *Шостаковский*, ЖОХ, **14**, 102 (1944).
67. *Cass*, ам. пат. 2433890 (1948).
68. *Copenhagen*, англ. пат. 634581 (1950).
69. *Kuehn, Hopff*, ам. пат. 2061946 (1936).
70. *Baur*, PB-652.
71. *Keyssner*, герм. пат. 669961 (1936).
72. *Copenhagen*, англ. пат. 642253 и 643041 (1950).
73. *Krzikalla, Woldan*, PB-602; франц. пат. 893375 (1944).
74. Office of Technical Services, PB-665; PB-85173.
75. *Grosser*, ам. пат. 2464747 (1949).

76. *Sargent*, неопубликованная работа.
77. *Longley, Emerson*, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3079 (1950).
78. *Smith, Norton, Ballard*, Philadelphia, A. C. S. Meeting (1950).
79. *Copenhagen, Sargent*, ам. пат. 2502430—2502432.
80. *Остромысленский*, ЖРФХО, **47**, 147, (1915); Chem. Revs., **36**, 114 (1945).
81. *Hasche, Thompson*, ам. пат. 2294402 (1942).
82. *Zoss*, неопубликованные данные.
83. *Ebert* и др., ам. пат. 1953468; 2008491 (1934).
84. *Pannwitz, Ritzenthaler*, герм. пат. 744402 (1943); PBL-70335 (§ 2120), PB-70393S2 (§ 4961).
85. *Hecht*, FIAT Review, PB-99207.
86. Ам. пат. 2098108 (1937).
87. Ам. пат. 2104000 (1937).
88. *Шостаковский* и др., ЖОХ, **13**, 428 (1943); **12**, 249 (1942).
89. Ам. пат. 2188778 (1940).
90. *Eley, Pepper*, Trans. Far. Soc., **43**, 112 (1947).
91. *Eley, Richards*, Trans. Far. Soc., **45**, 425 (1949).
92. *Grosser*, ам. пат. 2457661 (1948).
93. Office of Technical Services, PB-40347S, PB-40347 (или FIAT 856), BIOS-1602; PB-11395.
94. *Fox*, ам. пат. 2481100 (1949).
95. General Aniline and Film Corp. PVM Data Bull. (Приведены данные о температурной чувствительности латекса каучука).
96. *Kollek, Kunststoffe*, **30**, 229 (1940).
97. *Mueller-Cunradi, Pieroh*, ам. пат. 2061934 (1936).
98. *Otto, Gueterbock, Hellemanns*, ам. пат. 2311567 (1943).
99. *Mueller-Cunradi, Pieroh*, герм. пат. 745030 (1944).
100. *Zoss*, англ. пат. 609994 (1948).
101. *Zoss*, англ. пат. 610203 (1948).
102. *Schildknecht, Gross, Davidson, Lambert, Zoss*, Ind. Eng. Chem., **40**, 2104 (1948).
103. *Schildknecht, Gross, Zoss*, Ind. Eng. Chem., **41**, 1998 (1949).
104. *Schildknecht, Zoss, Grosser*, Ing. Eng. Chem., **41**, 2891 (1949).
105. *Schildknecht*, англ. пат. 611113 (1948).
106. *Schildknecht*, ам. пат. 2513820 (1950).
107. I. G. Farbenindustrie, англ. пат. 482512 (1938).
108. *Schildknecht*, ам. пат. 2395684 (1946).
109. *Zoss*, ам. пат. 2477225 (1949).
110. *Runyan*, англ. пат. 622134 (1949).
111. *Schildknecht*, ам. пат. 2483374 (1949).
112. I. G. Farbenindustrie, Oppanol C Data Sheet.
113. *Nelson, Morris*, ам. пат. 2415901 (1947).
114. Office of Technical Services, PB-60895 или BIOS-656; PB-17286.
115. *Petz*, Kunststoffe, **32**, 49 (1942).
116. Герм. пат. 663779 (1938).
117. *Schildknecht, Runyan*, англ. пат. 602424 (1948).
118. *Zoss, Fuller*, PB-67694 или FIAT-944.
119. *Schildknecht*, англ. пат. 621910 (1948).
120. *Schildknecht*, ам. пат. 2429587 (1947).
121. *Schildknecht*, неопубликованные данные.
122. Ам. пат. 2108994 (1938).
123. *Jordan, Kollek, Ufer*, ам. пат. 2054019 (1936).
124. Герм. пат. 679607 (1939).
125. *Wolf*, ам. пат. 2298078 (1942).
126. *Florin*, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1867 (1949).
127. *Young, Spares*, ам. пат. 2462703 (1949).
128. *Mast, Fisher*, Improved Preparation of Acrylic Rubber, Bull. AIC-206 (1948).

129. *Mast, Fisher*, Ind. Eng. Chem., **41**, 703, 790 (1949).
130. *Dietz, Mast, Dean, Fisher*, Ind. Eng. Chem., **38**, 960 (1946).
131. *Owen*, Rubber Age, **66**, 544 (1950).
132. *Semegen*, ам. пат. 2411899; 2412475; 2412476 (1946).
133. *Mast, Smith, Fisher*, ам. пат. 2492169 (1949).
134. *Kline*, Modern Plastics, 1945, октябрь, стр. 152Н или РВ-949.
135. *Иванов В. И.* и др., авт. свид. 66406 (1946); С. А. 1947, **41**, 2222.
136. *Fikentscher*, ам. пат. 21016490 (1935).
137. *D'Alelio*, ам. пат. 2436204 (1948).
138. *Fikentscher, Gaeth*, герм. пат. 745424 (1943).
139. *Knopf, Scholz*, герм. пат. 707321 (1941).
140. *Barker, Stoner, Wilkinson*, неопубликованная работа.
141. I. G. Farbenind., Vinoflex MP-400 Data Sheet; см. также РВ-1346; РВ-82137
142. *Folt*, ам. пат. 2485270 (1949).
143. *Britton, Davis*, ам. пат. 2160943 (1939).
144. I. G. Farbenind., итал. пат. 393311 (1942).
145. *Voss, Dickhaeuser*, ам. пат. 2047398 (1936).
146. *Seymour, Harris, Branum*, Ind. Eng. Chem., **41**, 1509 (1949).
147. *Rein*, ам. пат. 2183226 (1939).
148. *Schlack*, ам. пат. 2200134—2200135 (1940).
149. *Kirk*, ам. пат. 2205901 (1940).
150. *Pense, Asch, Staerk*, ам. пат. 2356879 (1944).
151. *Hahn, Braun*, ам. пат. 2300566 (1942).
152. *Wilmanns*, ам. пат. 2161788 (1939).
153. I. G. Farbenind., англ. пат. 502861 (1939).
154. *Orthner, Soenke, Lampert*, ам. пат. 2342295 (1944).
155. *Mayo* и др., J. Am. Chem. Soc., **70**, 1523, 1529 (1948).
156. *Carothers, Collins, Kirby*, ам. пат. 2066330 (1937).
157. Office of Technical Services, РВ-11193; РВ-40912.
158. *D'Alelio*, ам. пат. 2437420—2437421 (1948).
159. I. G. Farbenind., англ. пат. 357173 (1931).
160. *Chapin, Ham, Mills*, J. Polymer Sci., **4**, 597 (1949).
161. *Fikentsher, Gaeth*, РВ-73586.

А. Л. Уорд, У. Дж. Робертс

СТИРОЛ



ВВЕДЕНИЕ

Ароматический углеводород $C_6H_5CH=CH_2$ известен также под названиями винилбензол, циннамен и фенилэтилен. Он обладает высокой реакционной способностью и вступает во все реакции, характерные для олефиновых углеводородов. Реакционная способность винильной группы, особенно при полимеризации, увеличена за счет активирующего действия соседней электроотрицательной фенильной группы.

Хотя стирол и его полимеры хорошо известны более ста лет, однако они не получили широкого промышленного применения до второй мировой войны. Впервые на промышленное значение стирола было указано в 1911 г. [1]. В промышленном масштабе стирол впервые был получен в Германии в 1930 г.; получение стирола в промышленном масштабе в США (1933 г.) было неудачным и дало продукт низкого качества; стоимость полистирола была высока [2].

Получение стирола в США было возобновлено в 1937 г. В начале второй мировой войны производство его было незначительным, но с каждым годом возрастало. Стирол использовали в промышленности только для производства полистирола в виде порошка для литья под давлением. Несмотря на то, что не были решены проблемы повышения стойкости полимера и полистирол со временем мутнел, окрашивался и изменял форму при сравнительно невысоких температурах, — этот продукт был достаточно хорошего качества. Потребление ограничивалось высокой ценой.

До начала второй мировой войны в США проводились многочисленные исследования сополимеризации стирола и диолефинов с целью получения каучукоподобных полимеров. При вступлении США во вторую мировую войну для производства каучука был выбран сополимер, получающийся из приблизительно одной части стирола и трёх частей бутадиена. Исследования были приостановлены, и все усилия сосредоточены на вопросах, связанных с производством. Производство так стремительно возросло, что его объем достиг уровня, измеряемого сотнями тысяч тонн.

К концу военных действий многие правительственные предприятия по производству синтетического каучука прекратили свою деятельность, что повлекло за собой огромное перепроизводство мономерного стирола, если исходить из потребностей мирного

времени. Цена мономерного стирола, превышавшая доллар за фунт, упала до 15 центов.

Наличие большого количества дешевого мономера стимулировало расширение исследований и изысканий по применению стирола в новых областях, в частности в производстве товаров массового потребления. Некоторые из этих исследований, особенно по применению сополимеров стирола в области защитных покрытий, были весьма успешны. В результате потребление мономерного стирола в США быстро возросло и достигло в мае 1950 г. 19 600 т, что соответствует 235 000 т в год [3]. В 1948 г., например, потребление мономерного стирола не для производства синтетического каучука составляло 63 500 т по сравнению с 13 600 т в 1946 г. Потребление в новых областях развивалось так быстро, что летом 1950 г. потребление стирола для новых целей в областях, не связанных с производством каучука, было равно потреблению для производства пресс-порошков.

Наличие у мономерного стирола специфической реакционной способности обусловило широкие исследования по применению его в качестве промежуточного продукта в органическом синтезе.

Возобновление деятельности заводов, производящих стирол-бутадиеновый каучук, как части программы вооружения, проводимой в последнее время в США, привело к снижению потребления стирола для целей, не связанных с производством каучука, так как бензола оказалось недостаточно для производства стирола в количествах, способных удовлетворить спрос. Новая конъюнктура повлекла за собой прекращение исследований по применению стирола в мирных отраслях промышленности, в частности по разработке покрытий для бумаги.

ПОЛУЧЕНИЕ

Впервые стирол был получен в 1831 г. при перегонке смолы стиракс.

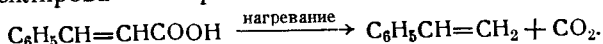
Впоследствии были разработаны разнообразные методы синтеза стирола, наиболее интересные из которых перечислены в разделе «Лабораторные методы получения». В промышленных масштабах мономерный стирол получают в настоящее время, насколько это известно, только каталитическим дегидрированием этилбензола при высоких температурах.

Кроме того, стирол присутствует в переменных количествах в каменноугольной смоле и в некоторых фракциях продуктов пиролиза нефти. В этих фракциях мономерный стирол разбавлен многими другими углеводородами, и выделение его в виде чистого технического продукта представляет затруднения. Промышленные методы получения обсуждаются ниже, после раздела «Лабораторные методы получения».

Лабораторные методы получения

При сравнительной оценке приводимых ниже методов синтеза стирола следует иметь в виду, что жидкофазные методы синтеза сопровождаются частичной полимеризацией стирола, приводящей к понижению выходов, особенно при увеличении масштаба синтеза.

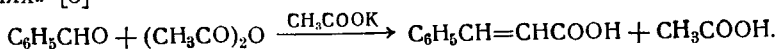
1. Удобным методом синтеза стирола является термическое декарбоксилирование коричной кислоты



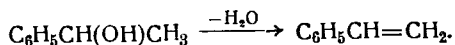
Ниже дано сокращенное описание этого синтеза, заимствованное из «Синтезов органических препаратов» [4].

Смесь 148 г порошкообразной коричной кислоты и 2 г гидрохинона и несколько маленьких кусочков необожженной глины помещают в колбу емкостью 500 мл, снабженную колонкой, предпочтительно типа Вигре, с внутренним диаметром 13—14 мм и высотой 24 см; боковой отвод колонки имеет внутренний диаметр 7 мм. Боковой отвод колонки соединяют с охлаждаемым водой холодильником и приемником, содержащим 0,5 г гидрохинона. Кислоту быстро нагревают до начала отгонки стирола, после чего нагревание регулируют таким образом, чтобы температура уходящих паров все время была ниже 130 и даже ниже 120° (во время течения основной реакции). Реакция продолжается 3,5—5 час., после чего температура уходящих паров быстро повышается. Дистиллат повторно перегоняют вместе с 100 мл воды. Органический продукт отделяют, сушат хлористым кальцием и вновь перегоняют при 40—60 мм, охлаждая холодильник и приемник льдом или ледяной водой до 5°. Стирол собирают при 44—46° (40 мм) или 60—63° (60 мм). Выход стирола около 40% при указанном масштабе синтеза.

Коричная кислота может быть получена из бензальдегида и уксусного ангидрида; этот синтез описан в «Органических реакциях» [5]



2. Вторым общим методом синтеза стирола и замещенных стиролов является дегидратация α - или β -фенилэтилового спирта. Более доступным является α -фенилэтиловый спирт, легко получаемый восстановлением ацетофенона. Описаны разные методы проведения такой дегидратации как в жидкой, так и паровой фазе.

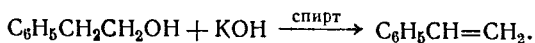


Жидкофазная дегидратация α -фенилэтилового спирта осуществляется с помощью бисульфита калия [6], фосфорной кислоты [7]

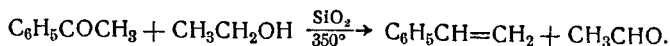
и хлористого оксалила [8]. Дегидратация в паровой фазе проводится над катализаторами — окислами алюминия, тория и вольфрама [9, 10]. В литературе указано, что над окисью алюминия выходы стирола составляют от 71 до 89% теоретического [10], а алкилзамещенных стиролов — 76—93% [11]. Ниже описана весьма удобная методика дегидратации в паровой фазе над окисью алюминия, по которой были получены алкилзамещенные стиролы с высокими выходами.

Прибор состоит из трубки тугоплавкого стекла, длиной 50 см и внутренним диаметром 25 мм, обогреваемой электрическим током и снабженной трубкой для термопары (внутренний диаметр 2 мм), не доходящей до нижнего конца большой трубки на 15 см, двух градуированных капельных воронок с боковыми отводами для выравнивания давления и охлаждаемого водой холодильника, соединенного одним концом с нижним концом трубки, а другим — с ловушкой, охлаждаемой сухим льдом. В трубку помещают кусочки карборунда слоем 5 см и поверх них слой активированной окиси алюминия в 40 см с величиной зерен 4—8 меш. Дегидратацию проводят при температуре 290—310° и давлении 30—100 мм; дегидратируемый спирт подают по каплям, со скоростью 40—60 мл в час из одной капельной воронки. Если реакционная трубка закупорится, то из второй воронки приливают по каплям растворитель. Сконденсировавшийся в ловушке продукт отделяют от воды, сушат и перегоняют в присутствии небольшого количества ингибитора, как описано в предыдущей методике. Катализатор регенерируют просасыванием медленного тока воздуха в течение ночи при 500°.

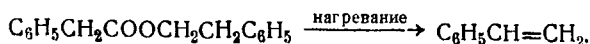
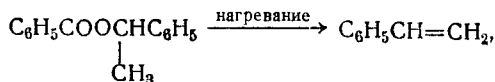
β -Фенилэтиловый спирт превращают в стирол дегидратацией в присутствии спиртового раствора едкого кали [12]



3. Описано прямое получение стирола из ацетофенона отнятием кислорода этиловым спиртом над силикагелем [13]; выход 29%.



4. Стирол получают также перегонкой эфира бензойной кислоты и α -фенилэтилового спирта [7] и перегонкой эфира фенилуксусной кислоты и β -фенилэтилового спирта [14]



которых возвращается в реактор для повышения выхода этилбензола, который при циклическом процессе превышает 90% теоретического. Для алкилирования применяют главным образом каменноугольный бензол, однако при повышении спроса применяют и бензол, полученный из нефти, так как количество каменноугольной смолы, обусловленное коксохимическим производством,

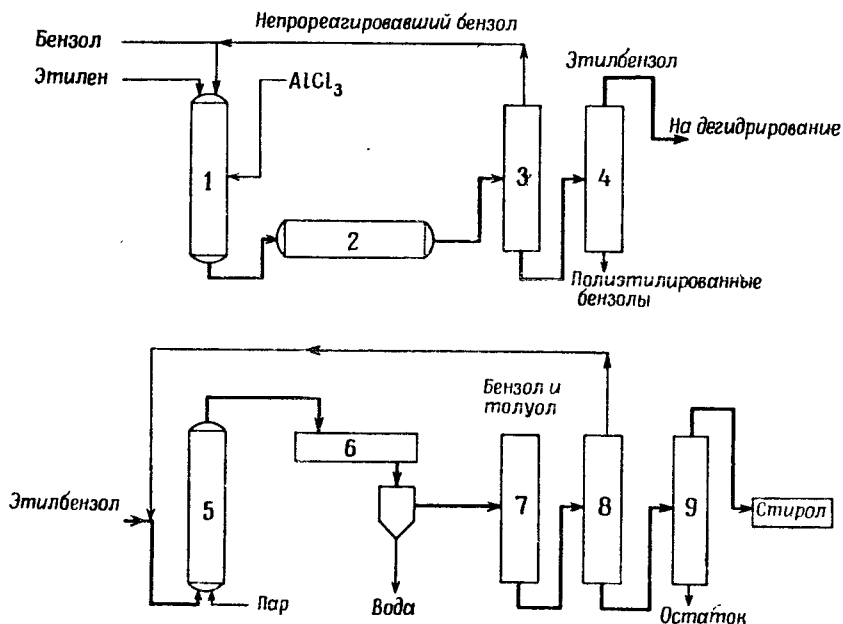


Рис. 1. Схема получения стирола.

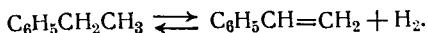
1—реактор для алкилирования бензола, 2—нейтрализатор, 3 и 4—ректификационные колонны, 5—аппарат для дегидрирования этилбензола, 6—конденсатор, 7, 8 и 9—ректификационные колонны.

находится примерно на постоянном уровне. Этилен в США получают в больших количествах пиролизом нефти или ее фракций.

После удаления катализатора продукты реакции направляют на ректификацию и сперва отделяют непрореагировавший бензол и возвращают его на алкилирование; затем отгоняют этилбензол, оставшиеся в кубе полиэтилированные бензолы частично возвращают в реактор, а остаток удаляют из системы. Реакция алкилирования заметно экзотермична, и реактор должен быть снабжен приспособлениями для отвода тепла.

Реакция дегидрирования этилбензола по своей природе является эндотермической и обычно проводится при высоких температурах и низких парциальных давлениях этилбензола, т. е.

при условиях, которые термодинамически благоприятствуют протеканию обратимой реакции:



Из нескольких возможных методов уменьшения парциального давления этилбензола на практике почти повсюду применяют разбавление водяным паром. Процессы, разработанные в Германии и США, отличаются прежде всего по точному составу применяемых окисных катализаторов, по соотношению между водяным паром и этилбензолом и по методу подвода необходимого тепла к двигающимся парам. В Германии [18] применяли щелочной катализатор: окись цинка (77,4%), активированная калием; отношение водяного пара к этилбензолу было равно 18 : 104 по весу (эквимолекулярное) и реакция проводилась в пучке параллельных трубок, к которым извне подводилось тепло для поддержания необходимой температуры. Над свежим катализатором реакцию вели при температуре 580° и в течение года постепенно повышали ее до 610°, компенсируя постепенную потерю катализатором активности.

В США также применяют окисные катализаторы, но иного состава. Основой одного катализатора, применяемого в США, является окись магния, промотированная щелочью и окислами железа; другой катализатор состоит из щелочного окисла трехвалентного железа (83%) и небольшого количества окиси хрома. Эти катализаторы являются общими для реакций дегидрирования углеводородов при получении стирола, бутилена, бутадиена и т. п. На одной типовой установке [19, 20] применяют разбавление — 2,6 кг водяного пара на 1 кг этилбензола. Пар перегревают до 710°, и им нагревают этилбензол до 520°, после чего пар и этилбензол смешивают для того, чтобы обеспечить подачу смеси в реактор при 630°. Реактор — адиабатического типа; пар проходит через толстый слой катализатора снизу вверх. Температура выходящих паров 565°. Указанные температуры являются средними за несколько месяцев работы, поскольку, так же как и в процессе, разработанном в Германии, первоначальная более низкая температура реакции постепенно повышается для компенсации потери катализатором активности. Необходимое тепло частично подводится за счет теплообмена между выходящими из реактора и поступающими в него парами, а частично — с помощью перегревателей, в топках которых сжигается нефть или газ. Продукты, выходящие из реактора, немного охлаждают и тем самым освобождают от смолы, а затем охлаждают полностью для того, чтобы сконденсировать пары воды и органических веществ; отходящие газы содержат прежде всего водород, окись углерода и угольную кислоту (за счет взаимодействия пара с коксом, образовавшимся в результате пиролиза), метан и этан (за счет второ-

степенных вторичных реакций пиролиза). После отделения воды жидкие углеводороды направляют в ряд непрерывно действующих перегонных аппаратов. Типичный состав жидкого конденсата, в весовых процентах:

Стирола	37,0	Бензола	0,6
Этилбензола	61,1	Смоли	0,2
Толуола	1,1		

Процесс, подобно разработанному в Германии, является непрерывным и продолжается более года, прежде чем становится необходимой замена катализатора. Выход стирола — более 90% при возврате непрореагировавшего этилбензола в процесс. В системе для разделения перегонкой сначала удаляют бензол и толуол, затем выделяют этилбензол, который возвращают в аппарат для дегидрирования, стирол (степень чистоты $> 98\%$) и небольшое количество смолы.

Особенно важным в обоих процессах является очистка этилбензола от диэтилбензола. Последний в условиях дегидрирования образует дивинилбензол, который, даже в малых количествах, полимеризуется, давая нерастворимый, неплавкий продукт; этот продукт является причиной повреждения аппаратуры.

Известно, что при получении стирола по методике, разработанной в Германии, концентрация стирола несколько выше (примерно до 40%), чем обычно получают в США [18]. При повышении температуры или увеличении времени контакта оба процесса могут давать стирол более высокой концентрации и с большим выходом за один проход, но окончательный выход стирола понижается вследствие увеличения содержания бензола и толуола в продуктах реакции за счет деалкилирования этилбензола. Следующие величины [21] иллюстрируют влияние повышения жесткости условий дегидрирования.

Содержание мономерного стирола в смеси после дегидрирования, весовые %	Конечный выход, с поправкой на полное использование этилбензола
38,2	89,5
45,7	86,5
56,9	81,4

Экономические соображения благоприятствуют ограничению степени превращения за один проход и увеличению числа циклов.

ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА НЕФТИ

Выше было показано, что стирол может быть получен прямым пиролизом этилбензола, но применение катализаторов позволяет увеличить скорость реакции при температурах, нагрев выше которых нежелателен вследствие наступающего крекинга. Стирол

можно получать также термическим пиролизом нефти. Во время последней войны работала небольшая промышленная установка, на которой в качестве сырья использовали некоторые сорта нефти; процесс проводили при условиях, благоприятствующих образованию ароматических углеводородов и олефинов [22]. Легкая фракция, полученная таким путем, кипела приблизительно от 135 до 150° и содержала этилбензол, изомеры ксилола и стирол. В результате эффективного фракционирования концентрация стирола повышалась до 60%, и он был разбавлен в основном *o*-ксилолом. Основной стадией при концентрировании стирола, полученного этим или любым иным методом, исходящим непосредственно из нефти, является отделение стирола, кипящего при 145,2°, от *o*-ксилола, кипящего при 144,41°. Прямая ректификация требует недопустимых для производства затрат и сопровождается недопустимыми потерями стирола вследствие полимеризации. Во время войны разделение осуществляли кристаллизацией при низких температурах, которую проводили до или после химической обработки, ставившей целью удаление фенилацетилена.

Последние успехи в области ректификации и азеотропной ректификации могут способствовать тому, что производство стирола из нефти будет возобновлено, так как оно дешево и не требует применения бензола или другого дефицитного сырья.

В процессе получения стирола из этилбензола основной стадией при концентрировании стирола является отделение его от этилбензола, кипящего при 136,19°. Хотя в данном случае имеется разница в температурах кипения в 9,0°, затруднение заключается в легкости, с которой стирол полимеризуется. Так как ингибиторы полимеризации теряют свою эффективность при температурах выше 100°, то систему конструируют таким образом, чтобы в кубе колонны температура не превышала 90°. Чтобы провести разделение при допустимых в производстве флегмовых числах, применяют колонну приблизительно в 70 тарелок. Даже если вести перегонку при 35 мм, то для сохранения в кубе необходимой температуры нужно разделить колонну на две части. В литературе имеется описание ректификационных систем, применявшихся в США и Германии [18, 20].

ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

Стирол содержится в легких маслах, оросительных маслах и других фракциях, получаемых при сухой перегонке каменного угля или пиролизе нефти, при получении коксового газа и карбюрированного водяного газа. Во время последней войны на одной промышленной установке получали чистый стирол термической деполимеризацией полимеров низкого молекулярного веса, являющихся побочными продуктами синтеза стирола. Стоимость та-

кого производства вообще очень высока, но неочищенный стирол, полученный в качестве побочного продукта, продолжают использовать для таких целей, где наличие загрязнений и разбавителей не имеет существенного значения.

ОЧИСТКА

Удаление загрязнений

Методы удаления загрязнений из мономерного стирола зависят, очевидно, от характера присутствующих загрязнений и от того, какие из них желательно удалить; последнее зависит, в свою очередь, от предполагаемого применения мономера. Кроме того, характер присутствующих загрязнений в большой степени зависит от источника или метода получения мономерного стирола. В последующих разделах рассматриваются в первую очередь методы удаления загрязнений, присутствие которых наиболее вероятно. Кроме того, в большинстве случаев в качестве исходного продукта применяют технический мономер, содержащий не менее 99% стирола.

Подчеркиваем, что при очистке мономерного стирола должны быть приняты меры предосторожности для того, чтобы избежать ухудшения качества вместо его улучшения. Следует избегать или свести к минимуму действие на стирол меди или ее сплавов, следов кислот, воздуха и нагревания (за исключением тех случаев, когда в стироле содержатся ингибиторы). Рекомендуется проведение очистки, где это возможно, при низкой температуре и в атмосфере инертного газа (например, азота).

УДАЛЕНИЕ ИНГИБИТОРА

Обычно в качестве ингибитора для стирола применяют *п*-трет-бутилпирокатехин. Его можно удалить промывкой водным раствором щелочи. Предполагается, что достаточно нескольких промывок умеренными количествами (10—20 объемных процентов, считая на стирол) разбавленного (5—20%) раствора едкого натра. Следы щелочи удаляют промывкой дистиллированной водой до тех пор, пока водный слой не станет нейтральным. Промытый мономер должен быть высушен. Количество удаленного ингибитора может быть определено аналитически; методы анализа даны ниже (стр. 189, сл.).

Нелетучий ингибитор может быть отделен от стирола вакуум-перегонкой; если предполагаемый метод очистки включает перегонку, то, естественно, предварительной промывки щелочью не требуется.

Указывают также, что безводный серноокислый кальций удаляет главную массу *п*-трет-бутилпирокатехина [23].

УДАЛЕНИЕ ВЛАГИ

Для удаления влаги из стирола могут быть применены осушающие средства, не реагирующие со стиролом и не образующие в присутствии влаги веществ, способных с ним реагировать. Для осушки могут быть применены окись кальция (известь), силикагель, безводный серноокислый кальций или хлористый кальций; нельзя применять кислые осушающие вещества. Влагу можно также отделить и удалить из стирола при тщательной ректификации под уменьшенным давлением.

УДАЛЕНИЕ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ

Взвешенные твердые частицы могут быть отделены от мономерного стирола фильтрованием, которое необходимо проводить в атмосфере азота или другого инертного газа. Описана особая система для механического фильтрования [23]. Эту стадию можно опустить, если мономер был перегнан.

УДАЛЕНИЕ ПОЛИМЕРА

Нелетучий полистирол может быть отделен перегонкой с паром или перегонкой под вакуумом. Можно применить перегонку с водяным паром при атмосферном давлении, но при этом потребуются, конечно, осушка дистиллата.

ВАКУУМ-ПЕРЕГОНКА

Перегонка стирола никогда не проводится при атмосферном давлении вследствие большой скорости полимеризации мономера при таких условиях перегонки. Вакуум-перегонка, простая или фракционированная, может быть применена, если приняты соответствующие меры предосторожности. Необходимыми условиями являются применение низкого давления и, следовательно, низких температур, внесение в перегонный куб ингибиторов, проведение процесса в атмосфере инертного газа, абсолютно чистая, незагрязненная аппаратура (предпочтительно — целиком из стекла, обезжиренная) и охлаждение приемника.

Простая перегонка может быть использована для отделения полимера, ингибиторов, взвешенных твердых частиц и т. п. Меры предосторожности, которые необходимо соблюдать относительно ингибиторов, давления, температуры и оборудования, такие же, что и приведенные здесь правила фракционированной перегонки.

Тщательная ректификация под вакуумом на соответствующей производительной колонне рекомендуется в тех случаях, когда требуется большая степень очистки и когда присутствуют загряз-

нения, температура кипения которых достаточно отличается от температуры кипения стирола, например этилбензол. Требования, предъявляемые к аппаратуре и ведению процесса, изложены ниже.

МАТЕРИАЛ АППАРАТУРЫ

Может быть применена стеклянная аппаратура, совершенно чистая и обезжиренная. Все корковые пробки, если они применяются, должны быть обернуты оловянной или алюминиевой фольгой. Если применяется аппаратура большего объема, например типа полузаводской установки, подходящим материалом являются металлы, не содержащие меди или ее сплавов. В аппаратуре, изготовленной из никеля, нельзя производить перегонку мономера, стабилизированного серой.

ПЕРЕГОННЫЙ КУБ И КИПАТИЛЬНИК

Перегонный куб должен иметь приспособления для равномерного нагревания, предотвращения толчков при кипении и ввода инертного газа. Очень тонкий капилляр, соединенный с баллоном, содержащим азот, сводит к минимуму толчки при кипении и позволяет создать в аппаратуре атмосферу инертного газа при низких давлениях и температурах, но если есть небольшая опасность взаимодействия азота со стиролом, то предлагают применять природный газ или гелий [23]. Перегонный куб можно нагревать на парафиновой или масляной бане, на бане с металлическим сплавом или же с помощью равномерно нанесенной электронагревательной обмотки.

КОЛОННА

Эффективность ректификационной колонны должна быть равна 20 или, предпочтительно, 30 и более теоретическим тарелкам. В качестве насадок пригодны насадки Стедмана, Подбильняка, Кэннона, «седла» Берля, кольца Рашига или спирали Фенске. Чтобы температуру в кубе держать минимальной, желательно применять, если это возможно, насадку, обладающую малым сопротивлением. Колонна должна иметь приспособление для проведения адиабатического процесса, для чего может служить посеребренная вакуумная рубашка или электронагревательная рубашка с переменным регулированием для возмещения потерь тепла подводом тепла извне. Лабораторная колонка не менее 90 см длиной, насаженная стеклянными спиралями диаметром около 3 мм, будет обладать минимальной требуемой эффективностью разделения, если она правильно изготовлена и работает в нормальном режиме. Чем больше коэффициент полезного действия тарелки колонны, тем меньше требуется флегмовое число для осуществления данной степени разделения и, следовательно, тем меньшее время перегоняемое вещество будет подвергаться действию нагревания.

ДЕФЛЕГМАТОР

Конструкция дефлегматора должна допускать, регулирование флегмового числа, и теплообмен в конденсирующей части его должен быть достаточно эффективным, чтобы можно было перегонять стирол при уменьшенном давлении. Было найдено, что наиболее подходят дефлегматоры с полной конденсацией и автоматическим отбором флегмы.

ЛОВУШКА

Для предотвращения загрязнения вакуум-насоса желательна установка вспомогательного конденсатора-ловушки, охлаждаемого обычным или сухим льдом. Если применяют ловушку, охлаждаемую сухим льдом, то необходимо следить за тем, чтобы входную трубку не закупорило замерзшим стиролом.

ВАКУУМ-СИСТЕМА

Можно применять любой подходящий вакуум-насос. Он должен быть соединен с установкой для перегонки через буфер и маностат, в котором предусмотрено автоматическое регулирование давления на заданном уровне с минимальными колебаниями. Нельзя регулировать давление пропусканьем в систему воздуха.

ВОДА ДЛЯ ОХЛАЖДЕНИЯ КОНДЕНСАТОРА

Так как при перегонке следует применять низкие давления, то чем холоднее будет вода, поступающая для охлаждения конденсатора, тем меньше будут потери паров стирола. Желательно применять воду, охлажденную льдом до 0—10°, однако если потерей стирола при выделении его перегонкой можно пренебречь, то допустимо применение обычной водопроводной воды.

СБОРНИК

Сборник дистиллата может быть любой подходящей конструкции и должен иметь приспособление для отбора отдельных фракций во время перегонки. Сборник должен находиться в бане со льдом.

ДАВЛЕНИЕ

Должно быть выбрано возможно более низкое рабочее давление в сочетании с хорошей конденсацией для того, чтобы в перегонном кубе можно было поддерживать возможно более низкую температуру. Рекомендуются абсолютные давления ниже 100 мм, а хорошие результаты могут быть получены при 30—50 мм при условии соответствующего охлаждения паров.

ТЕХНИКА ПЕРЕГОНКИ

В зависимости от степени разделения, производительности колонны и времени, отведенного для разделения, флегмовое число может изменяться вплоть до величины, равной числу теоретических тарелок в колонне. Более высокие флегмовые числа не дают какого-либо значительного улучшения разделения. Если возможен выбор, то следует выбрать колонну высокой производительности, работающую при самом низком возможном флегмовом числе. Перегоняемое вещество должно содержать ингибитор-*p*-трет-бутилпирокатехин (рекомендуется концентрация 0,3%), избыток гидрохинона или серу. Применение серы является невыгодным, так как она корродирует никель в любой части установки и загрязняет последнюю часть дистиллата. У многих типов насадки максимальная производительность получается при режиме, близком к захлебыванию колонны. Вся система перед нагреванием должна быть продута инертным газом (например, азотом). Если первые погоны отбрасываются, то необходимо применять высокие флегмовые числа. Рекомендуется также запаивать полученный стирол в ампулы в отсутствие воздуха и до употребления хранить на льду [23]. Полученные таким путем фракции могут быть анализированы на чистоту стирола определением точки замерзания, и фракции допустимой чистоты могут быть смешаны при последующем использовании.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Для получения мономерного стирола очень высокой степени чистоты можно применять повторную кристаллизацию. Во всех случаях обращения с мономером должны соблюдаться строгие меры предосторожности для того, чтобы избежать окисления, действия загрязняющих веществ и нагревания. Мономер достаточно высокой концентрации может быть заморожен с помощью сухого льда, и выделившиеся кристаллы можно отделить фильтрованием или центрифугированием. Для достижения высшей степени чистоты следует повторять кристаллизацию и фильтрование, пользуясь точкой равновесия при плавлении, или до тех пор, пока фильтрат и кристаллы не покажут одной и той же точки плавления, или же до тех пор, пока не будет достигнута желаемая степень чистоты. Могут быть использованы воронки, снабженные рубашками и соединенные с охлаждающей системой (заполненной, например, толуолом), или центрифуги с корзинами, при внесении соответствующих конструктивных изменений.

Если присутствует фенилацетилен, то следует его удалить до кристаллизации, так как последний процесс хотя и резко уменьшает содержание фенилацетилена, но не позволяет удалить его полностью.

УДАЛЕНИЕ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА

Некоторые методы получения стирола дают продукт, содержащий фенилацетилен. Это вещество, даже в количестве нескольких сотых долей процента, может существенно повлиять на результаты полимеризации и должно быть удалено. Фракционированной перегонки для этого недостаточно вследствие близости температур кипения фенилацетилена и стирола. Фенилацетилен можно удалить действием аммиачного раствора азотнокислого серебра в метиловом спирте, последующим отфильтровыванием фенилацетиленида серебра и многократной промывкой водой, после чего желательнее провести сушку и перегонку. Для удаления фенилацетилена может быть применен тонкоизмельченный натрий, полученный энергичным перемешиванием суспензии расплавленного натрия в углеводороде и последующим охлаждением и декантацией. Обработка натрием должна проводиться при температурах не выше 50° или при условиях, исключающих возможность полимеризации стирола. Натрий нужно брать в избытке около 50% от того количества, которое отвечает содержанию фенилацетилена. Рекомендуется обработанный стирол сразу же и осторожно отогнать под вакуумом от натрия.

РАСТВОРЕННЫЕ ГАЗЫ

Для удаления растворенных газов рекомендуется неоднократно замораживать и расплавлять мономер под вакуумом; пузырьки газа отсасываются от расплавленного стирола [23].

Влияние примесей и загрязнений

Влияние примесей и загрязнений, присутствующих в мономерном стироле, необходимо рассматривать в связи с тем применением, для которого мономер предназначен. Если должно проводиться очень точное физико-химическое исследование, например изучение кинетики, точное определение свойств и т. п., то нежелательны любые примеси, и в таких случаях нужно проводить чрезвычайно тщательную очистку даже продажного 99,5-процентного мономера. Для этих целей может быть использована повторная кристаллизация, которую выгодно проводить в точке равновесия при плавлении, как это уже указывалось выше.

В других случаях могут быть допущены небольшие количества обычных загрязнений. Например, небольшие количества примесей, нормально присутствующих в продажном мономере, мало влияют на обычные реакции полимеризации и, вероятно, не влияют заметным образом на подавляющее большинство химических реакций. В последнем случае даже большие количества разбавителя инертного характера могут быть безвредны при

определенных условиях реакции. Это, конечно, наиболее важно в случае применения стирольных фракций, полученных пиролизом нефти, так как в них могут присутствовать большие количества изомеров ксилола.

Каждый случай должен рассматриваться с точки зрения его преимуществ, и в последующих параграфах обсуждается влияние характерных примесей и загрязнений. Особое внимание обращено на те загрязнения, которые могут присутствовать или могут образоваться в техническом мономере, так как при лабораторных исследованиях исходным продуктом обычно является технический стирол.

ВОДА

Вода может присутствовать в стироле после перегонки с водяным паром, при хранении на холоду и т. п. Небольшие количества растворенной воды могут привести к легкому помутнению полученного полимера или могут ухудшить диэлектрические свойства такого полимера [23]. В таких или больших количествах вода может влиять на катализаторы типа Фриделя—Крафтса, применяемые при полимеризации, и, следовательно, на результаты полимеризации.

АЛЬДЕГИДЫ

Альдегиды могут ухудшать диэлектрические свойства, понижать молекулярный вес и приводить к изменению цвета полимера. Они облегчают действие мономера на металлы, например медь и ее сплавы [23]. Они могут также влиять на полимеризацию, образуя комплексы с катализатором типа Фриделя—Крафтса.

ПЕРЕКИСИ

Перекиси ускоряют действие стирола на металлы. Являясь инициаторами полимеризации, перекиси могут привести к образованию полимеров, молекулярный вес которых отличается от ожидаемого. Перекиси могут разлагаться и вызывать появление пузырьков в полимере [23]. Они могут быть причиной образования ненормальных изомеров при реакции присоединения бромистого водорода.

ЭТИЛБЕНЗОЛ

Небольшие количества этилбензола мало влияют на полимеризацию, но они могут облегчить помутнение и растрескивание конечного полимера, а большие количества могут понизить молекулярный вес полимера [23]. Влиянием этилбензола при полимеризации с применением катализаторов типа Фриделя—Крафтса в растворе, а также при большинстве реакций можно пренебречь.

ФЕНИЛАЦЕТИЛЕН

Фенилацетилен действует как ингибитор полимеризации. При концентрациях в несколько частей на миллион его действием можно пренебречь. В количествах порядка 0,01% он может оказывать заметное влияние на молекулярный вес полимера, полученного нагреванием. Однако в мономере могут присутствовать значительно большие количества фенилацетилена, что не влияет на электрические свойства полимеров. В случае полимеризации, катализируемой металлическим натрием, в зависимости от относительных количеств натрия и фенилацетилена, последний может уничтожить или понизить каталитическую активность за счет образования фенилацетиленида натрия.

СЕРА

Свободная сера, присутствие которой является следствием применения серы в качестве ингибитора во время перегонки, даже в малых количествах (несколько частей на миллион) понижает молекулярный вес и светопрочность полимера, полученного из мономера, содержащего серу [23].

ПОЛИМЕР

В результате хранения, или действия воздуха, или нагревания, особенно в отсутствие ингибиторов, в мономере может присутствовать в переменных количествах полимер. При умеренных количествах последнего его влиянием на большинство реакций можно пренебречь. Однако примесь полимера понизит выход продуктов реакции и может вызвать затруднения при обращении со стиролом и его выделении.

При проведении полимеризации влияние полимера будет зависеть от типа реакции полимеризации или сополимеризации, которая должна быть проведена, и от типа ожидаемого продукта. Так как такой заранее образовавшийся полимер является полимером, возникшим в результате свободной радикальной полимеризации, то полимеры, полученные с применением катализаторов типа Фриделя—Крафтса, из мономера, содержащего полимер, будут мнимо высокого молекулярного веса. При сополимеризации полимер, присутствующий в мономере, очевидно, будет иного состава, чем ожидаемый сополимер.

ВОЗДУХ

Воздух может привести к образованию альдегидов и перекисей. Присутствие воздуха во время свободно-радикальной полимеризации может изменить скорость полимеризации или молекулярный вес полимера или же привести к пожелтению полимера [23].

Было показано, что кислород обладает значительным и вредным влиянием на окислительно-восстановительные системы полимеризации, содержащие ион двухвалентного железа. Это следует иметь в виду при ознакомлении с литературными данными, цитированными в этом разделе главы и относящимися к данному типу эмульсионной полимеризации и сополимеризации. В разделе, посвященном полимеризации, обсуждается тот факт, что хотя кислород является инициатором полимеризации стирола, но он, неожиданно, является также ингибитором полимеризации, иницированной перекисями.

ДРУГИЕ ГАЗЫ

Другие газы могут быть причиной появления пузырьков в полистироле; в остальном их влияние незначительно. Некоторые низкокипящие углеводороды, например изобутан, бутилен и пропилен, могут в некоторой степени задерживать полимеризацию [23].

ХЛОРИДЫ

В очень незначительных количествах, обычно присутствующих в стироле (в продажном стироле — 0,005%), хлориды, повидимому, никакого влияния на свойства стирола не оказывают [23]. Большие количества могут вызвать пожелтение полимера. Было найдено, что при полимеризации, проводимой в присутствии катализатора типа Фриделя—Крафтса (SnCl_4), хлористый водород действует как ингибитор полимеризации до тех пор, пока он не израсходуется на образование хлористого фенилэтила [24].

ДИВИНИЛБЕНЗОЛ

Присутствие в мономерном стироле даже небольших количеств дивинилбензола понижает растворимость полимеров, полученных из такого стирола. Сополимеры стирола и дивинилбензола обладают трехмерным строением в результате образования поперечных связей во время полимеризации. При содержании в исходном мономере от 0,002 до 0,1% дивинилбензола образуется полистирол, набухающий при действии растворителей [25]. При большем содержании набухание уменьшается, и в то же время получают нерастворимые полимеры. Дивинилбензол и стирол достаточно различаются по температуре кипения, и их можно разделить ректификацией.

ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Стирол, полученный в лаборатории, может содержать и другие примеси, кроме перечисленных выше. Вообще методы очистки должны быть выбраны так, чтобы количества вероятных загряз-

нений были сведены к минимуму. Хотя, как уже отмечалось выше, влияние примесей зависит от области применения мономера, но при проведении полимеризации особенно следует иметь в виду, что относительно небольшие количества ($<1\%$) разнообразных веществ могут сильно влиять на свойства и выход полимера. В качестве метода очистки применяют главным образом тщательное фракционирование, как это уже упоминалось выше.

Анализ мономерного стирола

Методы анализа, и физического и химического характера, были разработаны и для определения содержания стирола в мономере, и для определения наиболее часто встречающихся в мономере примесей. В этом разделе даны краткие описания некоторых таких методов. Все предложенные разнообразные методы испытания имеют особые области применения, преимущества и недостатки; при желании более подробно ознакомиться с деталями методов читателю следует обратиться к оригинальным статьям.

СОДЕРЖАНИЕ СТИРОЛА ПОКАЗАТЕЛЬ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

В табл. 1 даны величины показателей преломления (n_D^{25}) для смесей стирола и этилбензола, содержащих от 90 до 100 весовых процентов стирола. Образцы, содержащие стирол в этих пределах и в которых в качестве разбавителя присутствует только этилбензол, могут быть анализированы с удовлетворительной точностью определением показателя преломления и сравнением найденной величины с табличными данными. Необходимо соблюдать обычные условия точных рефрактометрических измерений.

Интересно, что приведенные в таблице данные показывают линейную зависимость между составом, в весовых процентах, и показателем преломления; обычно такая линейная зависимость наблюдается для состава, выраженного в объемных процентах, хотя пределы, рассматриваемые в данном случае, являются узкими.

Описанный метод, основанный на определении показателя преломления, неприменим в тех случаях, когда главной примесью является не этилбензол, а другие соединения, например ксилолы.

ТЕМПЕРАТУРА ЗАМЕРЗАНИЯ

Для стирола высокой степени чистоты (особенно для мономера, содержащего более 95% стирола) определение температуры замерзания является наиболее удовлетворительным методом точного анализа. Опубликованы многочисленные варианты и

различные детали методов и аппаратуры для определения температуры замерзания стирола. Можно применять и калиброванные ртутные термометры и более точные термометры сопротивления.

Таблица 1

ПОКАЗАТЕЛЬ ПРЕЛОМЛЕНИЯ СМЕСЕЙ СТИРОЛА С ЭТИЛБЕНЗОЛОМ [26]

Содержание стирола, вес. %	Показатель преломления при 25°	Содержание стирола, вес. %	Показатель преломления при 25°	Содержание стирола, вес. %	Показатель преломления при 25°
90,0	1,5385	95,5	1,5415	97,8	1,5427
90,5	1,5388	95,6	1,5415	97,9	1,5427
91,0	1,5390	95,7	1,5416	98,0	1,5428
91,5	1,5393	95,8	1,5416	98,1	1,5429
92,0	1,5396	95,9	1,5417	98,2	1,5429
92,5	1,5398	96,0	1,5417	98,3	1,5430
93,0	1,5401	96,1	1,5418	98,4	1,5430
93,5	1,5404	96,2	1,5418	98,5	1,5431
94,0	1,5406	96,3	1,5419	98,6	1,5431
94,1	1,5407	96,4	1,5419	98,7	1,5432
94,2	1,5408	96,5	1,5420	98,8	1,5432
94,3	1,5408	96,6	1,5421	98,9	1,5433
94,4	1,5409	96,7	1,5421	99,0	1,5433
94,5	1,5409	96,8	1,5422	99,1	1,5434
94,6	1,5410	96,9	1,5422	99,2	1,5435
94,7	1,5410	97,0	1,5423	99,3	1,5435
94,8	1,5411	97,1	1,5423	99,4	1,5436
94,9	1,5411	97,2	1,5424	99,5	1,5436
95,0	1,5412	97,3	1,5424	99,6	1,5437
95,1	1,5412	97,4	1,5425	99,7	1,5437
95,2	1,5413	97,5	1,5425	99,8	1,5438
95,3	1,5414	97,6	1,5426	99,9	1,5438
95,4	1,5414	97,7	1,5426	100,0	1,5439

Могут быть применены две общие методики. В каждом случае образец стирола охлаждают при умеренном перемешивании в аппарате для определения температуры замерзания, охлаждаемом смесью сухого льда с растворителем (например, хлороформом). В одном из методов наблюдают начальную точку замерзания образца и чистоту вычисляют из известных данных о температуре замерзания чистого стирола и о депрессии этой температуры. По другому методу определяют кривую в координатах «время — температура охлаждения» и по ее форме вычисляют истинную температуру замерзания (в случае стирола — обязательно) и степень чистоты.

Необходимо заметить, что хотя некоторые примеси, например ксилолы, вызывают понижение температуры замерзания стирола в соответствии с законами идеальных растворов, но влияние некоторых других, например этилбензола и толуола, не следует этим законам. Указанные две примеси понижают температуру замерзания стирола примерно на 10% меньше, чем в идеальном случае. Следовательно, для того чтобы выбрать подходящий метод определения температуры замерзания и математические константы для вычислений, необходимо знать, какие примеси могут присутствовать в данном образце стирола.

Точное определение степени чистоты. Описаны аппаратура и методика точного определения степени чистоты и опубликованы соответствующие криоскопические константы для стирола [28]. Этот метод применим для очень точных определений степени чистоты в пределах приблизительно от 95 до 100%.

Для измерения температуры применяют термометр сопротивления и строят кривые в координатах «время — температура» для определения температуры замерзания образца. Полученные таким образом данные подставляют в уравнение

$$\lg p = 2,00000 - \frac{A}{2,30259} (t_{f_0} - t_f) [1 + B (t_{f_0} - t_f)],$$

где p — степень чистоты в мол. %,

t_{f_0} — температура замерзания при отсутствии загрязнений, в воздухе при 1 *ата*, т. е. — 30,628°,

t_f — найденная температура замерзания в воздухе при 1 *ата*, °С,

A и B — криоскопические константы.

Для примесей, образующих со стиролом идеальные растворы, величины A и B равны соответственно 0,02250 и 0,0044. Однако такие примеси, как этилбензол или толуол, не образуют идеальных систем, и в этом случае A и B равны соответственно 0,02480 и 0,0044. Эти два углеводорода, как уже упоминалось выше, вызывают понижение температуры замерзания примерно на 10% меньше, чем примеси, образующие идеальные растворы.

Возвратный стирол. Для возвратного стирола и смесей стирола, содержащих от 87 до 98% мономера, а в качестве главных примесей содержащих этилбензол, винилциклогексен-3 и бутадие-н-1,3, был разработан метод двойного определения температуры замерзания [29]. В обычном аппарате для определения точки замерзания при низких температурах определяют температуры замерзания исходного образца и того же образца после удаления летучих примесей; применяют специальный ртутный термометр, градуированный с точностью 0,05°. Отделение низкокипящих примесей осуществляют полным испарением образца и последующей конденсацией стирола и высококипящих примесей при —65°.

Принимается, что для образцов стирола 90-процентной степени чистоты этот метод дает вероятную ошибку в $\pm 0,15$ весового процента стирола.

Стандартный метод с применением термометра. Опубликован стандартный метод определения степени чистоты стирола по температуре замерзания [26]. Этот метод приложим к образцам, в которых главной примесью является этилбензол, и требует относительно простой аппаратуры, включая специально сконструированный ртутный термометр. Указывается, что точность этого метода составляет $\pm 0,05$ весового процента стирола при концентрации разбавителя — этилбензола от 0 до 5%.

Образец постепенно охлаждают при перемешивании, применяя баню из сухого льда, ацетона и четыреххлористого углерода, поддерживаемую при -42° , и по полученным данным строят кривую в координатах «время — температура». Часть этой кривой, относящуюся к замерзшему стиrolу, экстраполируют в область переохлаждения так, чтобы она пересекла часть кривой относящейся к охлаждаемой жидкости. Полученная точка пересечения принимается за температуру замерзания. Содержание стирола вычисляют по формуле

$$\text{Стирол, весовые проценты} = 100 + 2,47(t + 30,63),$$

где t — найденная описанным методом температура замерзания, $^\circ\text{C}$.

Метод с применением автоматического самопишущего платинового термометра сопротивления. Описаны [30] несколько улучшенное оборудование и аппаратура для автоматической записи кривой охлаждения во времени, применимые для определения степени чистоты стирола. В указанной статье можно ознакомиться с деталями и примерами. В другой статье [31] дано детальное описание автоматического самописца. В этом методе температуру измеряют с помощью платинового термометра сопротивления. Описание применения этого метода дано в ссылках, указанных в предыдущем разделе.

ОБЪЕМНЫЙ МЕТОД С ПРИМЕНЕНИЕМ УКСУСНОКИСЛОЙ РТУТИ

Метод, описанный ниже, был разработан для определения стирола, замещенных винилбензолов и дивинилбензола [32]. Он основан на присоединении уксуснокислой ртути к двойной связи и титровании ртути в продукте присоединения раствором роданистого аммония.

Реактивы (не должны содержать галоида):

1. Уксуснокислая ртуть, чистая для анализа, не содержащая галоида, 0,27 н.

Растворяют 44,0 г уксуснокислой ртути в 400 мл воды, прибавляют 5,0 мл ледяной уксусной кислоты, 400 мл диоксана и разбавляют водой точно до 1 л.

2. Диоксан.

Растворяют 200 мл диоксана в 300 мл воды; получают 40-процентный (по объему) водный раствор диоксана.

3. Едкий натр, 4 н.

Растворяют 82 г чистого для анализа едкого натра в воде и разбавляют до 500 мл.

4. 30-процентная перекись водорода.

5. Азотная кислота.

Смешивают равные объемы концентрированной азотной кислоты ($d_4^{15} = 1,41 - 1,45$) и дистиллированной воды.

6. Железоаммиачные квасцы.

Растворяют 100 г железоаммиачных квасцов в воде, прибавляют 12 мл концентрированной азотной кислоты и разбавляют водой до 1 л.

7. Роданистый аммоний, 0,1 н.

АППАРАТУРА

1. Машинка для встряхивания, приспособленная для встряхивания конических колб емкостью в 125 мл с притертыми пробками.

2. Конические колбы, указанные в п. 1.

3. Пипетки и бюретка емкостью 50 мл, точно градуированная.

МЕТОДИКА

Отмеривают пипеткой 25,0 мл раствора уксуснокислой ртути в коническую колбу емкостью 125 мл с притертой пробкой, вносят навеску стирила такой величины, чтобы на титрование пошло от 35 до 50 мл 0,1 н. роданистого аммония, закрывают пробкой и закрепляют. Встряхивают 20 мин. Открывают колбу и прибавляют 5,0 мл 4 н. едкого натра и 1 мл 30-процентной перекиси водорода. Вносят кусочки карборунда и медленно нагревают до кипения для восстановления всего избытка окиси ртути в ртуть, время от времени взбалтывая кругообразным движением. Если остается немного окиси ртути, то охлаждают, прибавляют осторожно еще перекиси водорода и нагревают до полного восстановления. Осторожно кипятят в течение одной минуты для разложения избытка перекиси водорода. Охлаждают в бане холодной водой.

Прибавляют 5 мл разбавленной азотной кислоты и 2,0 мл раствора железоаммиачных квасцов и сразу же титруют до появления окраски роданистого железа. Содержимое колбы хорошо встряхивают для сведения к минимуму адсорбции ионов.

Вычисление: Ненасыщенность вычисляют по формуле

$$\frac{(0,1 \text{ н. роданистый аммоний, мл}) \cdot 0,00521 \cdot 100}{\text{навеска стирола, г}} = \text{процент ненасыщенности}$$

Для стирола был разработан более быстрый метод, подобный описанному выше, но в котором присоединение уксусноокислой ртути проводят в метиловом спирте; присоединение в этих условиях проходит быстрее, чем в воде [33]. Для стирола и его растворов были получены результаты с ошибкой $\pm 0,5\%$ теоретического.

В этом методе к навеске стирола прибавляют избыток раствора уксусноокислой ртути в метиловом спирте. Затем приливают избыток раствора хлористого натрия для превращения избытка уксусноокислой ртути в хлористую ртуть, после чего выделившуюся в реакционной смеси уксусную кислоту титруют щелочью. Эта методика приложима к тем винильным соединениям, которые присоединяют элементы уксусноокислой метоксиртути. Эта методика не специфична, и соединения указанного типа будут мешать определению стирола.

ТИТРОВАНИЕ БРОМИД-БРОМАТНЫМ РАСТВОРОМ

Для определения содержания стирола с удовлетворительной точностью может быть применено титрование винильной группы бромид-броматным раствором [34]. Необходимо строго придерживаться точно установленной методики, если желают получать удовлетворительные результаты определения этим методом. Такая методика описана детально [26]; следуя ей, бромид-броматный раствор прибавляют к навеске и избыток его оттитровывают в виде иода (после добавки иодистого калия), применяя раствор тиосульфата натрия и крахмал в качестве индикатора.

Методы, основанные на бромировании, наиболее применимы к образцам, содержащим менее 96% мономера, и рекомендуется их проверять на смесях известного состава для того, чтобы отработать соответствующую технику определения. Эти методы применимы, конечно, в тех случаях, когда примеси являются насыщенными соединениями; примеси олефинового характера при бромировании будут определяться как стирол.

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕБОЛЬШИХ КОЛИЧЕСТВ СТИРОЛА В ВОДЕ

При содержании стирола в воде ниже 0,02%, что является пределом применимости ультрафиолетовой спектрофотометрии, предложено применять обычный амперометрический метод анализа, используя для этой цели раствор бромистого и бромноватокислого калия и вращающийся платиновый электрод [35]. Этим

методом может быть определено от 0,2 до 1,0 мг стирола в 100 мл раствора с точностью около 3—5% и от 5 до 10 мг стирола с точностью около 0,5—1,0%.

ВЕСОВОЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ В ВИДЕ НИТРОЗИТА СТИРОЛА

Бонд [36] разработал весовой метод определения, основанный на ограниченной растворимости нитрозила стирола в этиловом спирте. Было установлено, что точность определения стирола этим методом составляет $\pm 3\%$; он обладает тем преимуществом, что он применим в присутствии фенилацетилена или винилциклогексена, которые мешают при определениях, основанных на бромировании. Следует заметить, что фенилацетилен является примесью, наиболее вероятной в мономере, полученном высокотемпературным пиролизом или методами дегидрирования в жестких условиях; в то же время винилциклогексен сопутствует так называемому «возвратному» стиrolу и образуется за счет димеризации бутадиена в процессе получения синтетического стирол-бутадиенового каучука.

Трехокись азота (N_2O_3) прибавляют к стиrolу в отсутствие воздуха и нитрозит стирола промывают 95-процентным этиловым спиртом. Было найдено, что маслообразный нитрозит и кристаллический нитрозит образуются в постоянном соотношении; определение заключается в высушивании и взвешивании кристаллического нитрозила.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТРЕТИЧНОГО БУТИЛПИРОКАТЕХИНА

Как уже было отмечено в этой главе, обычно применяемым, ингибитором для стирола является *p*-трет-бутилпирокатехин. Определение содержания активного ингибитора в данном образце может быть проведено колориметрическими методами, основанными на образовании окрашенных продуктов пирокатехина. Ниже описана удобная методика с применением трубок Несслера [26].

Реактивы:

1,0 н. раствор едкого натра. Контрольный раствор *p*-трет-бутилпирокатехина в мономерном стиrole, содержащий 1 г ингибитора в 1 л.

АППАРАТУРА

Трубки Несслера емкостью 5, 10 и 50 мл.

МЕТОДИКА

В делительной воронке встряхивают в течение 3—5 мин. 10 мл стирола и 5 мл раствора едкого натра, дают отстояться и переносят водный раствор в трубку Несслера соответствующей величины. Трубку емкостью 5 мл применяют, когда концентрация ингибитора ниже 18 частей на миллион, емкостью 10 мл — при

концентрациях от 18 до 30 частей на миллион и емкостью 50 мл — при концентрациях выше 30 частей на миллион. В последнем случае необходимо применять большее количество раствора едкого натра и, если необходимо, повторять промывку для того, чтобы обеспечить полное извлечение ингибитора.

Следуя описанной выше методике, готовят из контрольного раствора ингибитора в стироле и чистого стирола эталонные растворы, концентрации которых лежат в области ожидаемой или вычисленной концентрации ингибитора. Сравнением этих эталонов и исследуемого образца находят концентрацию ингибитора в образце.

ДРУГАЯ МЕТОДИКА

Для этого определения может быть применен колориметр Дюбоска или иного подобного типа. Методика определения при применении колориметра Дюбоска описана в указанной выше статье [26].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В СТИРОЛЕ

МЕТОД К. ФИШЕРА

Определение содержания воды в мономерном стироле может быть проведено обычным методом К. Фишера [37], заключающемся в титровании раствором иода, двуокиси серы и пиридина в безводном метиловом спирте. Ненасыщенный мономер, как это было установлено многими исследователями, не мешает этому определению.

Согласно методике [26], титрование мономерного стирола проводят до конечной точки, определяемой визуально. Описанная методика пригодна для обычного лабораторного применения. Описан [38] удобный электрометрический метод титрования по Фишеру, с применением обычного электронного оборудования; конечная точка титрования определяется по показанию специального гальванометра. Эта методика удобна в тех случаях, когда такое оборудование доступно.

Метод определения воды по К. Фишеру разобран в ряде статей [39]*.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОЧКИ ПОМУТНЕНИЯ

Описан метод [40] определения точки помутнения, который при содержании воды в стироле от 0,040 до 0,120% дает величины, удовлетворительно согласующиеся с данными, полученными титрованием по К. Фишеру. Этот метод заключается в погружении исследуемого образца в водяную баню и постепенном понижении температуры бани. Температура, при которой появляется первое помутнение образца, отмечается как точка

* Подробное описание разнообразных применений метода К. Фишера содержится в книге „Акваметрия“, Издательство, 1952. (Прим. ред.)

помутнения. Данные о связи точки помутнения с температурой приведены в табл. 5 (стр. 204) в главе о физических свойствах мономерного стирола; приведенные данные взяты из литературы.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА

Оба метода, описанные ниже для низких и высоких концентраций фенилацетилена в мономерном стироле, основаны на применении аммиачного раствора азотнокислого серебра для осаждения фенилацетиленида серебра [26].

Реактивы:

1. Аммиачный раствор азотнокислого серебра, приблизительно 0,5 н.

Растворяют 40 г азотнокислого серебра в 60 мл воды, прибавляют 60 мл концентрированного раствора аммиака при хорошем перемешивании и разбавляют 1 л чистого метилового спирта. Этот раствор хранят в склянках из темного стекла.

2. Раствор для промывки.

1 мл концентрированного раствора аммиака смешивают с 250 мл метилового спирта.

3. Метиловый спирт.

4. Азотная кислота (1 : 1).

5. 0,05 н. и 0,1 н. растворы роданистого аммония.

6. Раствор железоаммиачных квасцов, применяемый при аргентометрических определениях.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИ НИЗКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА

25 мл исследуемого стирола переносят пипеткой в смесь из 10 мл метилового спирта и 10 мл аммиачного раствора азотнокислого серебра, находящуюся в широкогорлой конической колбе емкостью 250 мл; смесь встряхивают и фильтруют через тигель Гуча, содержащий большое количество асбеста. Промывают раствором для промывки не менее шести раз, осадок и асбест переносят в ту же коническую колбу, где производилось осаждение. Для того чтобы обеспечить полный перенос с палочки и тигля, применяют маленькие кусочки мокрой фильтровальной бумаги; смывают стенки небольшим количеством воды, прибавляют 10 мл азотной кислоты (1 : 1) и колбу нагревают в течение 10 мин., причем ацетиленид приобретает желтую окраску и весь осадок растворяется. После охлаждения раствор, содержащий ион серебра, титруют 0,05 н. раствором роданистого аммония, применяя в качестве индикатора железоаммиачные квасцы. Проводят глухой опыт и вычитают объем пошедшего раствора роданида из объема, затраченного при титровании исследуемого образца.

Фенилацетилен, весовые проценты = $\frac{\text{объем } 0,05 \text{ н. роданида, мл} \cdot 0,0051 \cdot 100}{\text{навеска, г}}$

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИ ВЫСОКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА

10 мл испытуемого стирола переносят пипеткой в коническую колбу емкостью 125 мл, содержащую 10 мл (точно отмерить пипеткой) 0,5 н. раствора азотнокислого серебра, к которому прибавлено 10 мл метилового спирта; содержимое колбы хорошо перемешивают кругообразным движением и дают смеси постоять 10 мин. перед тем, как отфильтровать фенилацетиленид серебра через фильтровальную бумагу, поверх которой положен асбестовый слой в 2,5 мм, на воронке для отсасывания, соединенной с колбой емкостью 250 мл. Коническую колбу и воронку для отсасывания тщательно ополаскивают не менее 6 раз раствором для промывки, беря минимальные количества этого раствора. Фильтрат подкисляют 10 мл азотной кислоты (1 : 1) и титруют 0,1 н. раствором роданистого аммония, применяя в качестве индикатора железосаммиачные квасцы. Одновременно проводят глухой опыт, применяя тот же самый объем раствора для промывки, чтобы обеспечить сравнимость конечной точки титрования. Вычитание результатов глухого опыта из результатов, полученных при титровании исследуемого образца, дает объем израсходованного раствора роданида.

Фенилацетилен, весовые проценты =

$$= \frac{\text{объем } 0,1 \text{ н. раствора роданида, мл} \cdot 0,0102 \cdot 100}{\text{навеска, г}}$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИСТИРОЛА В МОНОМЕРНОМ СТИРОЛЕ**КАЧЕСТВЕННАЯ ПРОБА [26]**

На присутствие полистирола в стироле указывает образование мути при смешивании 1—2 мл исследуемого мономера с 10 мл сухого химически чистого метилового спирта в пробирке и энергичном встряхивании в течение нескольких секунд.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕБОЛЬШИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ПОЛИМЕРА

Для концентраций полистирола от 0,0005 до 0,25% разработан количественный нефелометрический метод [41].

ВЕСОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОЛЬШИХ КОЛИЧЕСТВ ПОЛИМЕРА [26]

Для определения значительных количеств полистирола может быть применен следующий метод: 25 г исследуемого стирола прибавляют к 100 мл сухого, химически чистого метилового спирта, находящегося в стакане емкостью 250 мл, смесь перемешивают, нагревают 5 мин. на кипящей водяной бане, охлаждают, филь-

труют через взвешенный тигель Гуча или тигель с мелкопористым стеклянным дном, сушат до постоянного веса при 70° в эксикаторе и взвешивают.

$$\text{Полимер, весовые проценты} = \frac{\text{вес полимера, г}}{\text{навеска, г}} \cdot 100.$$

В литературе [32] описан также весовой метод с применением перегонки.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ

Описанная ниже методика основана на титровании хлористого водорода, выделяющегося при взаимодействии альдегида с солянокислым гидроксиламином.

Реактивы:

1. Раствор солянокислого гидроксиламина.

Растворяют 20 г чистого гидроксиламина в 1 л метилового спирта и нейтрализуют до красно-желтого перехода тимолового синего.

2. 0,05 н. раствор едкого натра.

3. 0,05 н. раствор соляной кислоты.

4. Химически чистый метиловый спирт.

5. Раствор индикатора тимолового синего.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

25 мл исследуемого стирола переносят пипеткой в коническую колбу с притертой пробкой емкостью 250 мл, в которой находится 25 мл метилового спирта. Прибавляют раствор тимолового синего (0,2 мл), нейтрализуют раствором едкого натра или раствором соляной кислоты до красно-желтой окраски, если это необходимо. Затем прибавляют 25 мл нейтрализованного раствора солянокислого гидроксиламина и оставляют стоять в течение 1 часа, изредка взбалтывая. После этого смесь титруют 0,05 н. раствором едкого натра из бюретки объемом 10 мл до первоначальной красно-желтой окраски и отмечают израсходованный объем. Дают постоять еще 1 час и вновь оттитровывают выделившуюся кислоту.

$$\begin{aligned} \text{Альдегиды (считая на бензальдегид, весовые проценты)} &= \\ &= \frac{\text{едкий натр, мл} \cdot C_N \cdot 10,6}{25 \cdot 0,9}, \end{aligned}$$

где C_N — нормальность раствора едкого натра.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНОГО МОНОМЕРА В ПОЛИСТИРОЛЕ

Разработана методика определения остаточного мономерного стирола в полистироле с помощью спектрофотометрии ультра-

фиолетового излучения [42]. Образец, который необходимо анализировать, растворяют в хлороформе, определяют оптическую плотность и сравнивают с ранее полученной калибрационной кривой. Указывается, что при низких концентрациях мономера получают результаты, согласующиеся в пределах $\pm 0,05\%$ стирола.

Эта методика может быть также использована в сочетании с более медленным методом определения содержания в полистироле веществ, растворимых в метиловом спирте. Воспроизводимая разность в результатах, полученных этими двумя методами анализа, будет показывать присутствие и количество продуктов, растворимых в метиловом спирте и не являющихся мономерным стиролом.

В цитированной выше статье описана методика, основанная на экстрагировании метиловым спиртом и дающая результаты, хорошо согласующиеся с результатами спектрофотометрических измерений.

ПЛОТНОСТЬ

Удельный вес или плотность стирола могут быть определены обычными методами, применяемыми для определения плотности жидкостей. Рекомендуется определять плотность при 20° , применяя пикнометр емкостью не менее 10 мл. Должна быть применена обычная методика точных измерений, включая предварительное калибрование пикнометра при 20° по дистиллированной воде, меры предосторожности для обеспечения температуры образца в 20° , применение проверенного разновеса и поправку найденного веса пикнометра со стиролом и без него на взвешивание в воздухе.

В методике ASTM [43] для определения плотности углеводорода принято применение пикнометра, и этот метод рекомендуется в качестве стандартного метода определения.

Если возможно, то применяют калиброванные весы для определения удельного веса.

ОКРАСКА МОНОМЕРНОГО СТИРОЛА

Технический мономерный стирол по техническим условиям должен иметь окраску не темнее 25 номера стандарта [44]. Стандартный раствор должен содержать 20 мг двуххромовокислого калия в 100 мл однопроцентного раствора серной кислоты.

СОДЕРЖАНИЕ ПЕРЕКИСИ В МОНОМЕРНОМ СТИРОЛЕ

Описана подробная методика объемного определения содержания перекисей [26]. В этом методе в качестве индикатора при-

меняют раствор двойной сернокислой соли двухвалентного железа и аммония в метиловом спирте, содержащий роданистый аммоний. Этот раствор подкисляют серной кислотой и освобождают от иона трехвалентного железа прибавлением раствора хлористого титана низшей степени валентности, избегая избытка последнего. При прибавлении к этому раствору стирила присутствующие в нем перекиси будут окислять двухвалентное железо в трехвалентное, которое даст красное окрашивание с индикатором роданидом. Трехвалентное железо титруют раствором хлористого титана, титр которого проверен незадолго перед этим. Перекисный кислород вычисляют как перекись водорода.

ДРУГИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОНОМЕРНОГО СТИРОЛА В ВОЗДУХЕ

Описаны методы определения концентрации паров стирила в воздухе с помощью поглощения инфракрасного излучения, ультрафиолетового излучения или колориметрирования продукта нитрования [45].

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТИРОЛА

Опубликована техника полярографического определения концентрации стирила в диоксане [46].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЯЗКОСТИ, СКОРОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ, ПРИСУТСТВИЯ ДВИНИЛБЕНЗОЛА, ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ, СЕРЫ

Описаны методы этих определений [26]; там же описаны и другие методы анализа, многие из которых были описаны или упоминались выше.

МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ И ОБРАЩЕНИЕ С МОНОМЕРОМ

Токсичность

По токсичности стирол сравним с другими ароматическими углеводородами. Его пары менее токсичны, чем пары бензола. Чрезмерное воздействие жидкого или парообразного стирила, так же как и других ароматических углеводородов, вредно для живого организма, и поэтому необходимо применять обычные меры предосторожности. Действие небольших лабораторных и производственных концентраций в пределах, описанных ниже, не является особенно опасным.

Жидкий мономер при частом или продолжительном действии вызывает раздражение кожи, и этого следует избегать, так же

как и в случае других ароматических углеводов. Нечастое кратковременное действие, например в лабораторных условиях, не особенно опасно. Прием стирола внутрь организма опасен; при случайном заглывании мономера должно быть назначено обычное, не содержащее алкоголя рвотное и вызван врач [23].

Небольшие количества паров мономерного стирола (400 частей на миллион и менее) могут быть определены по неприятному запаху, но в то же время при этих концентрациях не наблюдается заметного раздражающего действия. Концентрация в 400 частей на миллион предложена в качестве максимально допустимой при обычном восьмичасовом ежедневном воздействии и в качестве основы расчета промышленной вентиляции [47]. Пары мономера могут оказывать раздражающее действие на слизистую оболочку глаз и дыхательных путей.

В серии исследований [48] о влиянии паров стирола на животных не было найдено никакого заметного влияния на состав крови. Концентрация в 1 300 частей на миллион частей воздуха вызывает у людей сильное раздражение слизистых оболочек глаз и носа. Опыты на морских свинках и крысах при более высоких концентрациях паров показали, что действие при концентрации в 2 400 частей на миллион в течение 8 час. или в 10 000 частей на миллион в течение 30—60 мин. является крайне опасным. Задолго до того как может быть достигнута опасная токсическая концентрация, непереносимое раздражение заставляет людей покинуть помещение.

Как и в случае других ароматических углеводов, отдельные лица могут быть чрезвычайно чувствительны к действию паров стирола. Такие лица не должны подвергаться действию стирола вообще.

При всех обычных работах, следовательно, необходима достаточно хорошая вентиляция.

Стабилизация

Вследствие высокой реакционной способности мономерный стирол склонен окисляться и полимеризоваться, если при его хранении и обращении с ним не приняты соответствующие меры предосторожности. Следующие общие правила, более подробно рассмотренные ниже, суммируют факторы, влияющие на стабильность мономера:

1. Сосуды для хранения должны быть чистыми и из материала, не реагирующего со стиролом.
2. Действие воздуха должно быть минимальным, и полезно применять инертные газы, например азот.
3. Действие повышенных температур нежелательно, и чем ниже температура хранения, тем выше стабильность стирола.

4. Ингибиторы типа антиоксидантов значительно повышают стабильность мономера, хотя повторное или продолжительное действие воздуха или кислорода может разрушить ингибитор.

Как уже указывалось выше, материалами для изготовления сосудов для хранения являются главным образом стекло, чистая сталь или другие металлы, не содержащие меди. Медь или ее сплавы (латунь, бронза, монель-металл) вызывают появления окраски стирола в результате образования растворимых соединений меди и могут задерживать полимеризацию. Важной является, как уже отмечалось, чистота сосудов для хранения. Не только такие явно нежелательные растворимые примеси, как кислоты и галогениды металлов, реагирующие с мономерным стиролом, но даже незначительные количества остаточного мономера должны быть удалены из сосуда перед новым наполнением, так как присутствующие в нем продукты окисления могут быть вредны для вновь поступающего на хранение мономера. Короче говоря, хранилища должны быть тщательно очищены и все следы веществ, применявшихся для очистки, должны быть также удалены.

Действие воздуха на мономерный стирол со временем приводит к образованию альдегидов и полимера. Степень таких изменений зависит также и от окружающей температуры. Данные, приведенные в табл. 1а, показывают, какое количество альдегида и полимера образуется в мономерном стироле, хранящемся при 25° в присутствии и в отсутствие воздуха [23].

Таблица 1а

СТАБИЛЬНОСТЬ МОНОМЕРНОГО СТИРОЛА ПРИ ХРАНЕНИИ ПРИ 25°

Продолжительность хранения, дни	Хранение в присутствии воздуха		Хранение в атмосфере азота	
	образовалось полимера, %	образовалось альдегидов, %	образовалось полимера, %	образовалось альдегидов, %
2	0,6	0,040	0,6	0,010
4	1,0	0,080	—	0,010
6	1,6	0,100	—	0,010
8	2,0	0,110	1,0	0,010
10	2,9	0,140	1,6	0,010
12	4,2	0,160	1,6	0,010
16	6,9	0,210	4,0	0,010
20	11,0	0,240	5,0	0,010
25	16,0	0,320	5,2	0,020

При более высоких температурах стабильность будет ниже, чем показано в таблице, при более низких — выше.

Помимо того, что более высокие температуры способствуют нежелательной полимеризации и окислению стирола при хранении, они могут быть опасны вследствие возможности «лавиной» полимеризации. Если в данном хранилище происходит полимеризация со скоростью, превышающей способность системы отводить тепло, выделяющееся при реакции, то температура системы повышается, что приводит к дальнейшему увеличению скорости полимеризации, и в результате реакция может привести к взрыву. Чем больше хранилище, тем больше будет опасность. Применением ингибиторов и поддержанием безопасной температуры в хранилище можно избежать такой самопроизвольной полимеризации или уменьшить ее вероятность.

Ингибиторы типа антиоксидантов весьма эффективны при стабилизации мономерного стирола и против окисления, и против полимеризации. Технический мономер содержит обычно *n*-трет-бутилпирокатехин в количестве 10 частей на миллион. Было найдено, что даже такое небольшое количество этого ингибитора, как 1 часть на миллион, достаточно для хранения 99,5-процентного мономера в течение двух летних месяцев в стальном резервуаре, находящемся на прямом солнечном свете и охлаждаемом снаружи водой [26]. По сравнению с данными, приведенными в табл. 1а, хранение стирола в течение 25 дней в атмосфере воздуха при температуре 25° в присутствии этого ингибитора в количестве 50 частей на миллион приводит к образованию только 0,2% полимера и 0,0100% альдегидов.

Могут быть применены и другие ингибиторы этого типа, например гидрохинон, хотя чаще всего применяют *n*-трет-бутилпирокатехин вследствие его большей эффективности.

Необходимо помнить, что ингибиторы-антиоксиданты, подобные *n*-трет-бутилпирокатехину, сами разрушаются при повторном или продолжительном действии воздуха или кислорода и поэтому могут утратить свое стабилизирующее действие. В связи с этим резервуары для хранения стирола следует продувать азотом для удаления воздуха, попавшего в хранилища тогда, когда они были открыты. Кроме того, действие ингибиторов-антиоксидантов уменьшается с повышением температуры. Вообще говоря, при температурах в 100° и выше эти ингибиторы не являются более эффективными стабилизаторами, даже в течение короткого периода. Отсюда следует, что стирол, содержащий ингибитор, не должен без необходимости подвергаться действию повышенных температур. При нормальной температуре стирол, содержащий ингибитор, стабилен в течение нескольких месяцев при хранении в закрытых резервуарах.

Если мономерный стирол, содержащий ингибитор, должен храниться в течение длительного времени, то желательно периодически проводить анализы для того, чтобы обеспечить на про-

тяжении всего времени хранения присутствие достаточного количества ингибитора. Методы такого определения описаны в этой главе, в разделе, посвященном методам анализа.

В некоторых случаях приходится в течение некоторого времени хранить стирол, не содержащий ингибитора. Это имеет место при лабораторных исследованиях, когда необходимый для экспериментальной работы образец стирола получают с соблюдением специальных мер предосторожности или тщательно очищают. В таких случаях мономер следует хранить в тщательно очищенных стеклянных сосудах, продутых азотом, плотно закупоренных и находящихся в электрохолодильнике, леднике или ящике с сухим льдом.

Исследование 12 ингибиторов [42], включая и *p*-трет-бутилпирокатехин, привело к заключению, что наиболее эффективным и достаточно безопасным ингибитором является тринитробензол.

Более подробные сведения об ингибиторах полимеризации можно найти в ряде статей, [50, 51], в одной из которых [50] рассмотрено 120 ингибиторов.

Горючесть

Стирол является горючим углеводородом с упругостью пара, подобной упругости пара ксилола, и поэтому при его хранении должны соблюдаться меры предосторожности от пожара.

Температура воспламенения стирола в воздухе равна 490° и в кислороде 450° . Было найдено, что пределы взрывоопасных концентраций в смесях с воздухом равны: нижний — 1,1 объемных % при $29,3^{\circ}$ и верхний — 6,1 объемных % при $65,2^{\circ}$ [52]. Следует ожидать, что при давлениях выше или ниже атмосферного эти пределы будут соответственно расширяться или сужаться [23].

Общие меры предосторожности при хранении и обращении со стиролом должны быть регламентированы специальной инструкцией, составленной с учетом горючести стирола. Пары стирола не должны выделяться вблизи открытого пламени, нагревательных электроплиток или оборудования, участков или условий, где могут происходить электрические разряды, в том числе и статического электричества. В доступном месте должно находиться обычное противопожарное оборудование, и оно вполне эффективно.

Рекомендации производителям [23] включают:

1. Заземление резервуаров для хранения и доведение подводящих стирол труб почти до дна хранилища, с прикреплением этих труб цепями к хранилищу.

2. При хранении в помещении не рекомендуется держать одновременно более пяти и никогда более двадцати бочек, за исключением специальных огороженных складов.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

ВАЖНЕЙШИЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Приведенные в этом разделе величины физических и термодинамических свойств мономерного стирола являются, повидимому, наиболее точными из всех имеющихся в распоряжении. Во всех случаях при отборе величин руководствовались тремя критериями: свежесть данных, тщательность определения и подготовки исследуемого образца и найденная или предполагаемая чистота мономера. Наиболее важные физические свойства приведены в табл. 2.

Таблица 2

ВАЖНЕЙШИЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОМЕРНОГО СТИРОЛА

Свойства и условия	Величина	Ссылка на литературу
Молекулярный вес	104,14	53
Температура кипения, при 760 мм рт. ст., °С . .	145,2	53
dt/dp	0,049°/мм рт. ст.	53
Температура замерзания на воздухе, при 1 ата, °С	-30,628	53
Показатель преломления, n_D^{20}	1,5469	53
n_D^{25}	1,5441	53
Плотность при 20°, г/мл	0,90600	53
при 25°, г/мл	0,90122	53
Удельная преломляющая способность		
$n - \frac{d}{2}$, 20°	1,0939	53
$n - \frac{d}{2}$, 25°	1,0935	53
Удельная дисперсия, $n_F - n_c$, 20°, мл/г	265	53
25°, мл/г	265	53
Удельное преломление, 20°, мл/млг	0,3500	53
25°, мл/млг	0,3503	53
Молекулярная рефракция, 20°, мл/моль	36,45	53
25°, мл/моль	36,49	53
Молекулярный объем, 20°, мл/моль	114,949	53
25°, мл/моль	115,559	53
Дипольный момент, D	около 0,37	53
Теплоемкость (жидкости), 20°, кал/г·град . . .	0,404	54
Вязкость, 20°, сантипуазы	0,781	54
Поверхностное натяжение, 20°, дин/см	32,2	54
Скрытая теплота испарения, 25°, кал/моль . . .	10 500 ± 100	55
Скрытая теплота плавления, кал/моль	2645	56

ЗАВИСИМОСТЬ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

В табл. 2 приведены значения физических свойств мономерного стирола главным образом при 20 или 25°. Во многих случаях желательно знать изменения этих свойств в зависимости от температуры. Сравнение покажет, что некоторые данные зависимости свойств от температуры, приведенные ниже, дают величины, слегка отличающиеся от индивидуальных величин, указанных в табл. 2.

Это является результатом того, что во многих случаях изучение изменения свойств в зависимости от температуры проводилось различными исследователями. Однако для большинства практических целей этими отклонениями можно или пренебречь, или они достаточны малы, чтобы можно было пользоваться этими зависимостями.

ВАЖНЕЙШИЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В табл. 3 приведены значения для плотности, вязкости, поверхностного натяжения, теплоемкости, упругости пара и скрытой теплоты испарения в пределах от 0 до 150°.

Таблица 3

СВОЙСТВА ЧИСТОГО СТИРОЛА [54]

Температура, °С	Плотность, г/мл	Вязкость, сантипуазы	Поверхностное натяжение, дин/см	Теплоемкость жидкости, кал/г·град	Упругость пара, мм рт. ст.	Скрытая теплота испарения, ккал/моль
0	0,9238	0,976	34,5	0,391	1,3	10,70
10	0,9150	0,877	33,4	0,397	2,6	10,58
20	0,9063	0,781	32,3	0,404	4,9	10,47
25	0,9019	0,730	31,7	0,407	6,6	10,42
30	0,8975	0,694	31,2	0,411	8,8	10,36
40	0,8887	0,621	30,0	0,418	15,2	10,26
50	0,8800	0,552	28,9	0,426	25,0	10,15
60	0,8712	0,490	27,8	0,433	39,8	10,04
70	0,8624	0,438	26,7	0,441	61,0	9,93
80	0,8537	0,392	25,6	0,451	92,0	9,83
90	0,8449	0,348	24,6	0,461	134	9,72
100	0,8361	0,312	23,5	0,474	192	9,61
110	0,8274	0,278	22,5	0,488	270	9,49
120	0,8186	0,248	21,5	0,503	371	9,37
130	0,8098	0,221	20,4	0,519	500	9,25
140	0,8011	0,196	19,4	0,535	665	9,12
150	0,7925	0,175	18,4	0,552	880	8,97

УПРУГОСТЬ ПАРА

Следующее уравнение объединяет найденные значения упругости пара в широком интервале температур [57]:

$$\lg p = 7,2788 - \frac{1649,6}{t + 230},$$

где p — упругость пара, мм,
 t — температура, °С.

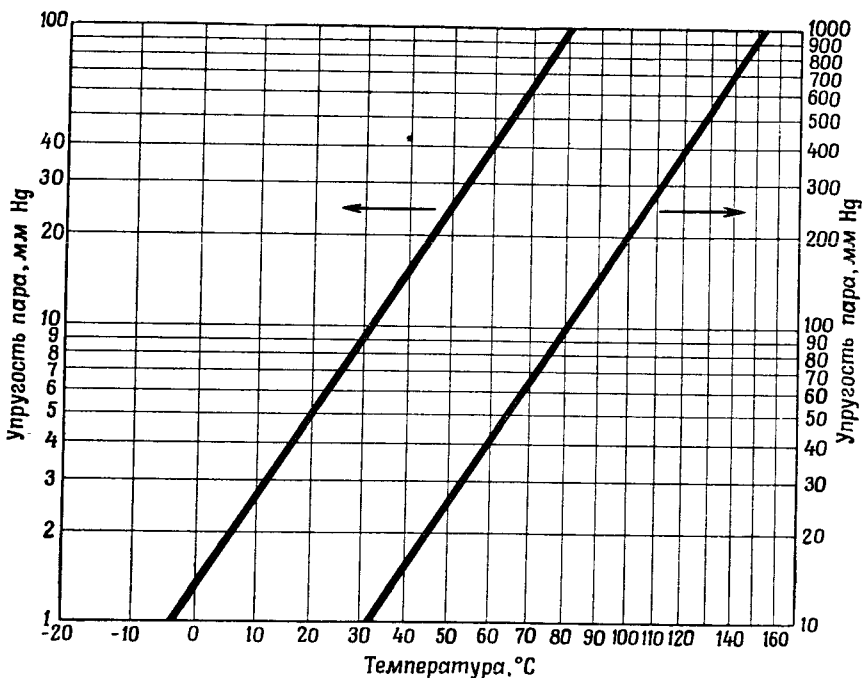


Рис. 2. Зависимость упругости пара стирола от температуры.

На рис. 2 графически изображена зависимость упругости пара от температуры; в основу положены данные табл. 3.

ПЛОТНОСТЬ

Дано следующее уравнение, объединяющее найденные значения плотности в широком интервале температур [57]:

$$D_t = 0,9240 - 0,000918 t,$$

где D_t — плотность при температуре t (°С).

ПОКАЗАТЕЛЬ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

Изменение показателя преломления мономерного стирола в интервале температур от 15 до 35°, приведенное в табл. 4, опи-

сано там же, где приведены данные, положенные в основу табл. 3 [54].

Таблица 4

ИЗМЕНЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ МОНОМЕРНОГО СТИРОЛА
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Температура, °C	n_D	Температура, °C	n_D	Температура, °C	n_D
15	1,5491	22	1,5455	29	1,5418
16	1,5486	23	1,5450	30	1,5413
17	1,5481	24	1,5445	31	1,5408
18	1,5476	25	1,5439	32	1,5403
19	1,5470	26	1,5434	33	1,5397
20	1,5465	27	1,5429	34	1,5392
21	1,5460	28	1,5424	35	1,5387

В более раннем исследовании приведено следующее уравнение изменения показателя преломления в том же интервале температур [57]:

$$n_D^t = 1,5583 - 0,00056t,$$

где n_D^t — показатель преломления при температуре t (°C) для линии D натриевого пламени.

РАСТВОРИМОСТЬ

Мономерный стирол смешивается во всех отношениях с метиловым спиртом, этиловым спиртом, ацетоном, эфиром, сероуглеродом, алифатическими, алициклическими и ароматическими углеводородами, хлорированными углеводородами, нитропарафинами, уксусной кислотой и этилацетатом. Он растворим также в высших простых эфирах, спиртах и кетонах. Указывается, что растворимость стирола в многоатомных спиртах, например различных гликолях, ограничена; это является основой патента [58] о концентрировании стирола из растворов в ароматических углеводородах экстракцией селективным растворителем. Мономер сам является ароматическим углеводородом и как таковой является хорошим растворителем для различных органических веществ. Он растворяет, кроме полистирола, разнообразные другие полимерные пластические вещества.

Растворимость воды в стироле и стирола в воде очень ограничена. В табл. 5 приведены сведения о растворимости воды в стироле в большом интервале температур, а в табл. 6 и 7 даны величины растворимости стирола в воде. Необходимо заметить, что данные табл. 6 и 7 не согласуются точно между собой, осо-

бенно при низких температурах. Необходимо сверяться с литературными источниками. Никакого объяснения этих расхождений пока нельзя предложить. Величины, приведенные в табл. 6, были найдены определением точки помутнения; было найдено, что результаты, найденные таким путем, хорошо совпадают с результатами, полученными с помощью реактива, содержащего формальдегид и серную кислоту.

Таблица 5

РАСТВОРИМОСТЬ ВОДЫ В СТИРОЛЕ [43]

Температура, °С	Растворимость воды в стироле, ‰
6	0,032
25	0,066
31	0,084
40	0,101
51	0,123

Таблица 6

РАСТВОРИМОСТЬ СТИРОЛА В ВОДЕ [40]

Температура, °С	Растворимость стирола в воде, ‰
15	0,025
25	0,031
44	0,040
49	0,045
56	0,050
65	0,058

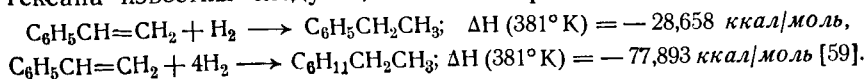
Таблица 7

РАСТВОРИМОСТЬ СТИРОЛА В ВОДЕ [54]

Температура, °С	Растворимость стирола в воде, г на 100 г
0	0,0009
5	0,0020
10	0,0035
15	0,0063
20	0,0125
30	0,0235
40	0,0345
50	0,0440
60	0,0530
70	0,0640
80	0,0755
85	0,0825

ТЕПЛОТА ГИДРИРОВАНИЯ

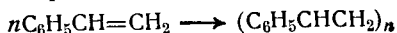
Для гидрирования стирола до этилбензола и до этилциклогексана известны следующие теплоты реакции:



Первая величина вычислена по опубликованным теплотам гидрирования стирола и этилбензола [59] до этилциклогексана.

ТЕПЛОТА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Для реакции полимеризации



было найдено следующее значение теплоты полимеризации:

$$\Delta\text{H} (298,16^\circ\text{K}) = -16,68 \pm 0,16 \text{ ккал/моль}.$$

Эта величина была вычислена по результатам тщательных измерений теплот сгорания мономерного стирола и полистирола [60]. Теплота растворения полистирола в мономере равна $-0,86 \pm \pm 0,05$ ккал/моль; общее значение теплоты полимеризации при частичной полимеризации мономера до продукта, содержащего 6,9 весового процента полистирола, равна $-17,54 \pm 0,16$ ккал/моль.

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

При исследовании [61] кинетики термической и фотохимической полимеризации стирола при 0 и 25° были получены следующие значения энергии активации (ккал/моль):

Энергия активации иницирования, E_1	37,0 ± 2
Энергия активации роста цепи, E_2	6,5 ± 1
Энергия активации переноса цепи, E_3	14,2 ± 1
Энергия активации остановки роста цепи, E_4	2,8 ± 1
Общая энергия активации [$E_2 + 0,5(E_1 - E_4)$] равна	23,6 ккал/моль

Те же исследователи отмечают экспериментальную ошибку в вычислении последней величины и замечают, что величина в 22,3 ккал/моль лучше согласуется с полученными данными. В цитируемой статье дан критический обзор более ранних работ по исследованию энергии активации, и с ней следует ознакомиться при изучении этого вопроса.

При полимеризации стирола в присутствии катализаторов типа Фриделя—Крафтса *, механизм которой, вероятно, является

* Впервые полимеризацию олефинов под влиянием галогенидов алюминия наблюдал Г. Г. Густавсон в 1884 г. [Г. Г. Густавсон, ЖРФХО, 16, 95 (1884)]. (Прим. перев.)

Таблица 8

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТИРОЛА В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Свойства мономерного газообразного стирола	Температура, °K							
	0	298,16	300	400	500	600	700	800
Теплота образования ΔH_f^0 , ккал/моль	40—84	35,22	35,19	33,83	32,72	31,81	31,08	30,51
Свободная энергия образования, ΔF_f^0 , ккал/моль	40—34	51,10	51,20	56,74	62,61	68,67	74,87	81,16
Логарифм константы равновесия образования $\lg K_f$	—	-37,4532	-87,2963	-31,0030	-27,3649	-25,0117	-28,3762	-22,1729
Функция теплосодержания $\frac{H^0 - H_0^0}{T}$, ккал/град·моль	0	16,72	16,79	21,07	25,32	29,28	32,92	36,22
Функция свободной энергии, $\frac{F^0 - H_0^0}{T}$, ккал/град·X моль	0	-65,76	-65,86	-71,28	-76,44	-81,42	-86,21	-90,82
Энтропия, S^0 , ккал/град·моль	0	82,48	82,65	92,35	101,76	110,70	119,18	127,04
Теплосодержание $H^0 - H_0^0$, ккал/моль	0	4,985	5,037	8,428	12,660	17,568	28,044	28,976
Теплоемкость c_p^0 , ккал/град·моль	0	29,18	29,35	38,32	45,94	52,14	57,21	61,40

Свойства мономерного газообразного стирола	Температура, °K							
	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	
Теплота образования ΔH_f^0 , ккал/моль	30,09	29,83	29,69	28,63	29,61	29,63	29,68	
Свободная энергия образования, ΔF_f^0 , ккал/моль	87,58	93,92	100,83	106,77	118,19	119,60	126,03	
Логарифм константы равновесия образования $\lg K_f$	-21,2543	-20,5264	-19,9330	-19,4456	-19,0285	-18,6705	-18,3630	
Функция теплосодержания $\frac{H^0 - H_0^0}{T}$, ккал/град·моль	39,22	41,95	44,44	46,70	48,77	50,67	52,42	
Функция свободной энергии, $\frac{F^0 - H_0^0}{T}$, ккал/град·X моль	-95,26	-99,54	-103,66	-107,61	-111,44	-115,18	-118,68	
Энтропия, S^0 , ккал/град·моль	184,48	141,49	148,10	154,31	160,21	165,80	171,10	
Теплосодержание $H^0 - H_0^0$, ккал/моль	35,298	41,950	48,880	56,040	68,400	70,940	78,630	
Теплоемкость c_p^0 , ккал/град·моль	64,83	67,92	70,48	72,66	74,54	76,16	77,57	

ионным, а не радикальным, реакция протекает почти взрывообразно и приводит к образованию полимеров относительно низкого молекулярного веса. Для такого типа полимеризации общая энергия активации найдена равной около 3 ккал/моль [62].

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Вычисленные для мономерного газообразного стирола величины в интервале температур от 0 до 1500° К приведены в табл. 8 [63].

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

В табл. 9 приведены данные о масс-спектре стирола. Спектрограммы стирола в инфракрасной и ультрафиолетовой областях спектра воспроизведены на рис. 3 и 4.

Таблица 9

МАСС-СПЕКТР СТИРОЛА СО СТЕПЕНЬЮ ЧАСТОТЫ 99,8% [64]

Относительная ионизационная отдача

104*	100,0	63	0,83
103	49,6	62	0,41
102	7,31	53	0,35
101	0,66	52	8,10
89	0,61	51,5	0,47
79	0,90	51	26,40
78	33,90	50	9,10
77	19,60	49	0,44
76	2,41	39	5,40
75	1,65	38	0,73
74	2,70	37	0,26
73	0,32	36	0,35
66	2,50	28	0,26
65	0,26	27	1,06
64	4,47	26	1,12

* Стандартный пик.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Реакционная способность мономерного стирола, вероятно, связана исключительно с реакциями боковой винильной группы. Реакционная способность боковой группы стирола, особенно ее склонность к полимеризации, настолько велика, что реакции, связанные с ароматическим характером фенильной группы, обычно не могут быть проведены без того, чтобы не имела места полимеризация. Следовательно, этот раздел посвящен реакциям,

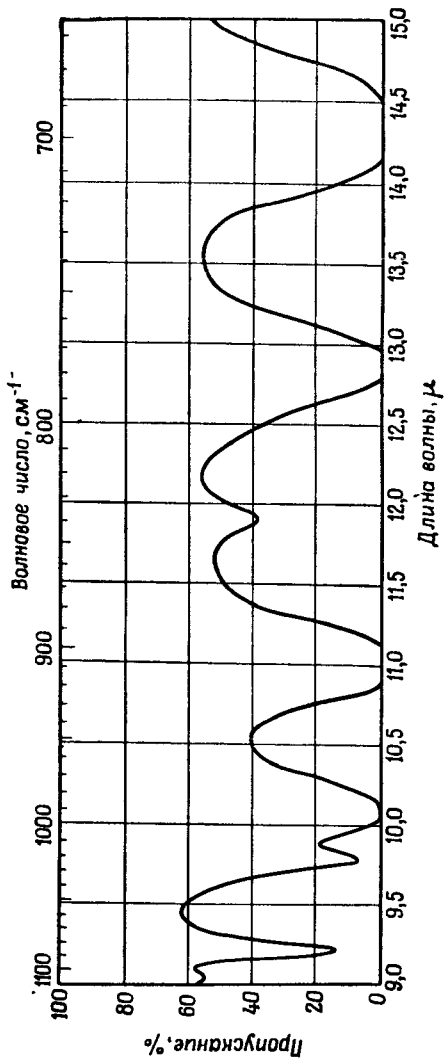
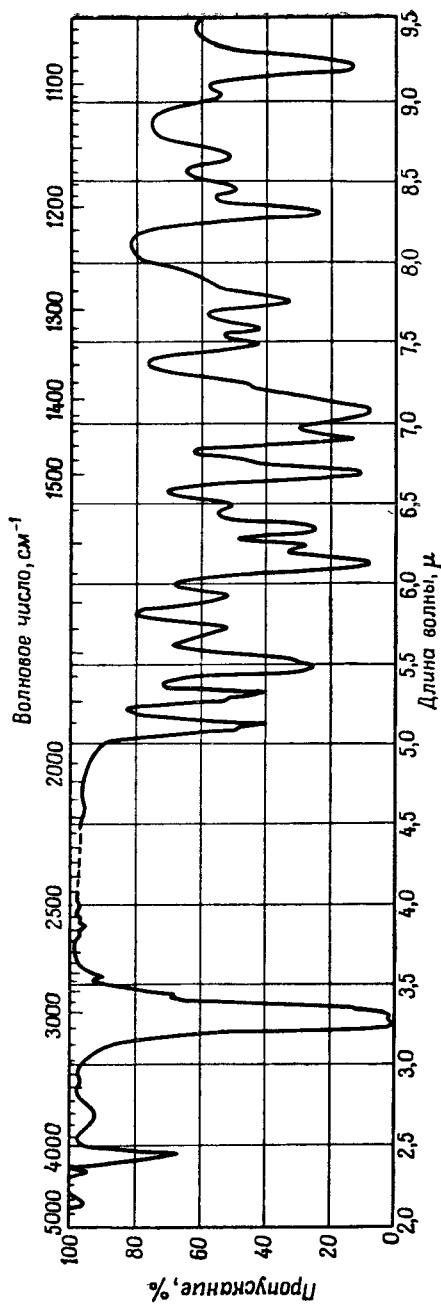


Рис. 3. Спектр поглощения в инфракрасной области спектра для стирола (27°, толщина слоя 0,11 мм, LiF-призма 2 — 5,5μ, NaCl-призма 5,5—15μ).

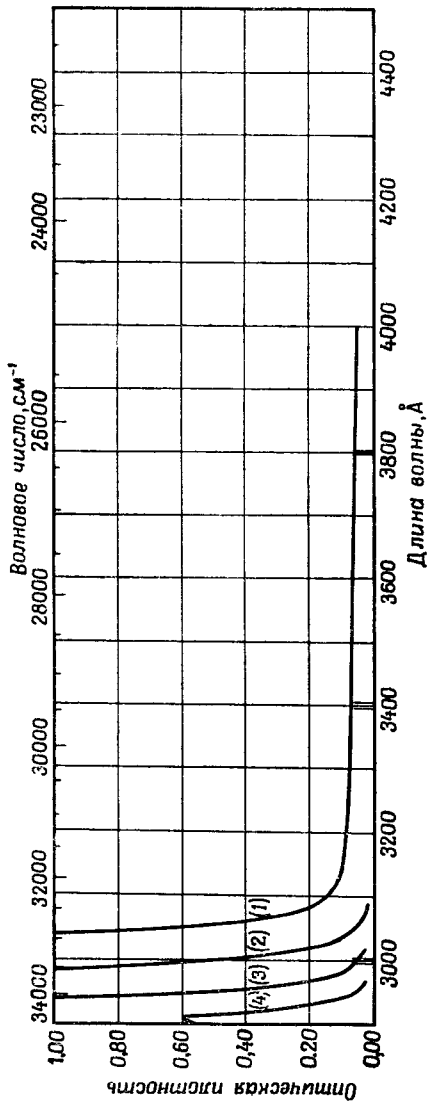
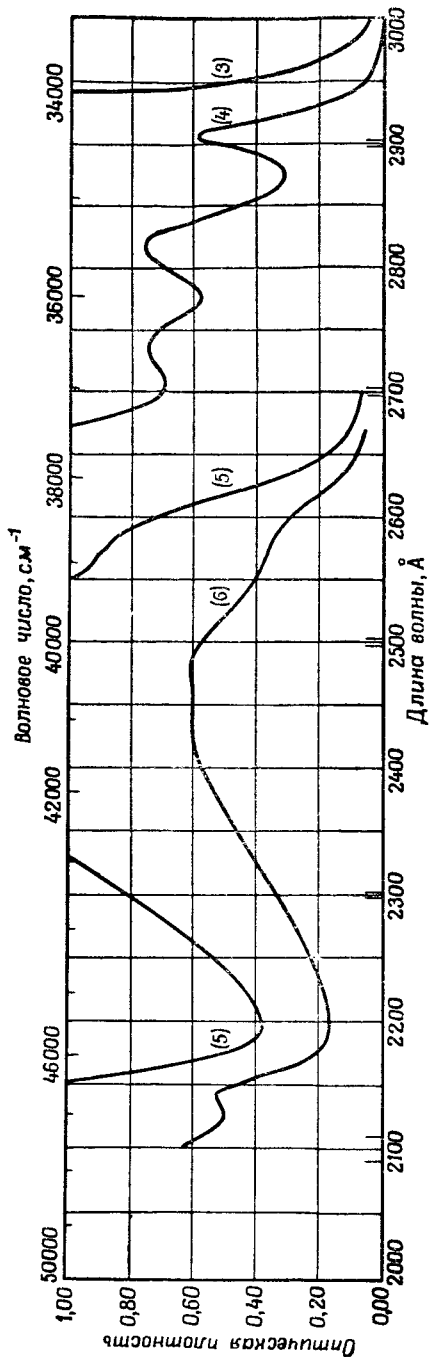


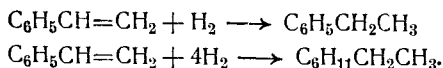
Рис. 4. Спектр поглощения в ультрафиолетовой области спектра для стирола (25°, раствор в изокта-не, толщина слоя 1,00 см; концентрации (в %): 1 — 100, 2 — 10,0, 3 — 1,00, 4 — 0,100, 5 — 0,0100, 6 — 0,00100).

главным образом боковой группы стирола. Полимеризация и сополимеризация рассмотрены в следующем разделе.

Поскольку этот раздел посвящен реакциям стирола, то не делается никакой попытки для освещения большого числа вторичных реакций, которые претерпевают продукты первичных реакций, за исключением нескольких иллюстративных примеров. Излишне говорить, что продукты первичных реакций могут служить в качестве промежуточных продуктов при различных синтетах.

ГИДРИРОВАНИЕ

Стирол, содержащий ненасыщенную (винильную) боковую цепь и фенильный радикал, может быть, как этого и следует ожидать, гидрирован или частично до этилбензола, или полностью до этилциклогексана. Гидрирование боковой цепи является реакцией, обратной промышленному методу получения мономера из этилбензола:



Гидрирование боковой цепи стирола протекает легко в присутствии обычных катализаторов гидрирования, например никеля Ренея, меднохроматного катализатора, платиновой или палладиевой черни, окиси платины или палладия и др. Гидрирование можно проводить в жидкой фазе при обычных температурах и при умеренном давлении водорода. Например, стирол гидрируется в присутствии окиси платины в этиловом спирте при 25° за 9 мин. при давлении водорода, равном 3 атм [65].

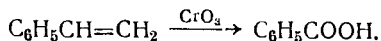
При более жестких условиях происходит полное гидрирование до этилциклогексана. Это гидрирование проводили в паровой фазе в присутствии никелевого катализатора [66], при применении платины в уксусной кислоте [67] и в присутствии никеля Ренея при 175° и 100 атм [68].

Для превращения стирола в этилбензол могут быть применены также химические методы. Для этой цели были использованы иодистый водород [69], натрий и спирт [70], натрий и жидкий аммиак [71]; этилбензол был получен с выходами выше 80%.

ОКИСЛЕНИЕ СТИРОЛА

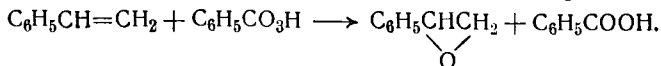
Описаны различные реакции окисления и различные продукты окисления стирола.

Для окисления стирола в бензойную кислоту может быть применена хромовая кислота [72] по известной реакции окисления боковой цепи ароматических соединений:



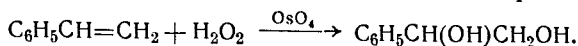
Окисление стирола воздухом приводит к образованию смеси продуктов, содержащей, помимо полимера, формальдегид и бензальдегид [73, 74].

Гидроперекись бензоила [14] или гидроперекись ацетила [75] реагируют со стиролом с образованием окиси стирола:

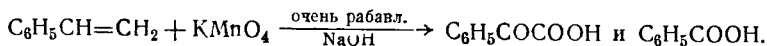


Окись стирола с выходами выше 70% была получена окислением в хлороформном растворе при 0°. Найдено, что в качестве побочного продукта образуется в некотором количестве фенол-ацетальдегид [76].

Фенилэтиленгликоль может быть получен с выходом 50% действием перекиси водорода на мономер в присутствии третичного бутилового спирта и четырехокси осмия при 0° [77]



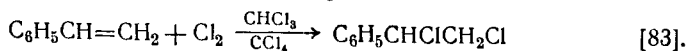
Перманганат калия в очень разбавленном растворе щелочи окисляет стирол сначала в фенолглиоксиловую кислоту (55%), вместе с которой образуется небольшое количество бензойной кислоты (7%) [78].



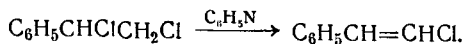
Боковая цепь стирола может быть количественно озонирована; разложение озонида дает бензальдегид и формальдегид. Найдено, что озонид не стабилен и существует главным образом в виде полимера, причем степень полимеризации изменяется в зависимости от примененного растворителя [79—82].

ГАЛОИДИРОВАНИЕ

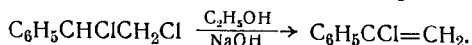
И хлор, и бром легко присоединяются к стиролу, давая главным образом ожидаемые дигалоидопроизводные:



α,β -Дихлорэтилбензол при перегонке из пиридина дает β -хлорстирол с выходом 90% [84]

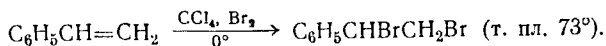


α -Хлорстирол может быть получен с выходом 89% при применении вместо пиридина спиртового раствора щелочи [85]:

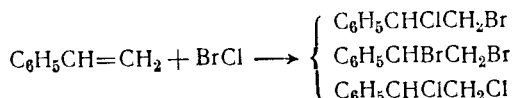


Бромирование стирола давно широко применяется не только для синтеза, но и для целей качественного и количественного анализа.

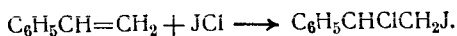
Количественное бромирование проводят при температуре от 0 до -10° в эфире [86], в холодном хлороформе [87] или в жидкой двуокиси серы [88]



При действии хлористого брома при -10° получается смесь, состоящая приблизительно из 70% α -хлор- β -бромэтилбензола, 20% α, β -дибромэтилбензола и 10% α, β -дихлорбензола [89]



Хлористый иод реагирует со стиролом, давая α -хлор- β -иодэтилбензол [90] почти с количественным выходом.

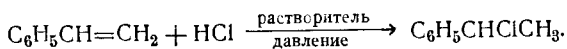


α -Хлор- β -иодэтилбензол легко гидролизуется водой с образованием иодгидрина [91].

α, β -Диодэтилбензол не образуется или образуется только как непрочное промежуточное соединение.

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ГАЛОИДОВОДОРОДОВ

При присоединении галоидоводородов стирол ведет себя как обычный олефиновый углеводород. При взаимодействии с хлористым водородом образуется α -хлорэтилбензол, причем утверждают, что реакция протекает почти количественно [92]

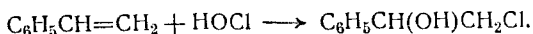


Бромистый водород реагирует со стиролом, образуя или α -бромэтилбензол с хорошим выходом, или, в присутствии перекиси лауроила, β -бромэтилбензол [93]. Последняя реакция является примером влияния перекисей на эту реакцию. Соотношение α - и β -изомеров изменяется при изменении температуры, растворителя и катализатора, если он применяется.

ПРИСОЕДИНЕНИЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ КИСЛОТ

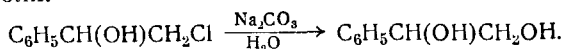
Галоидгидрины стирола могут быть получены гидролизом дигалоидопроизводных этилбензола, полученных прямым галоидированием стирола. Помимо этого, стирол вступает в реакцию с кислородсодержащими галоидными кислотами. Хлоргидрин стирола может быть получен при действии на стирол хлормочевины в уксусной кислоте [94], гипохлорита кальция и углекислоты [95]

и гипохлорита третичного бутила в уксусной кислоте [94]. Выходы составляют от 50 до 80%.



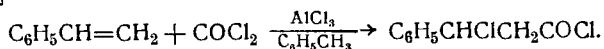
Действуя на стирол бромной водой при температуре 90°, можно получить соответствующий бромгидрин с выходом 55% [96]; взаимодействием стиrolа с водой, окисью ртути и иодом [76] был получен иодгидрин.

Эти галоидгидрины могут быть применены как исходные продукты для синтезов, например для синтеза сложных эфиров, окисей и т. п. В качестве примера может служить синтез фенол-этиленгликоля.

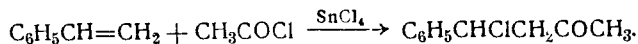


РЕАКЦИИ С КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Хлористый алюминий является катализатором реакции присоединения фосгена к стиrolу в толуольном растворе; продуктом реакции является хлорангидрид β-хлорфенилпропионовой кислоты [97]

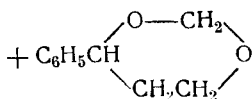
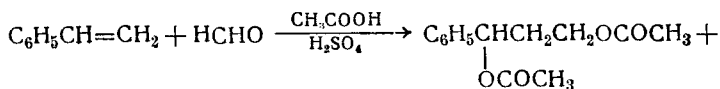


Хлорное олово катализирует образование подобных продуктов присоединения хлорангидридов уксусной и малоновой кислот [98, 99].



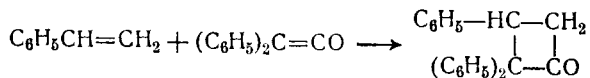
В патентах описывается ацилирование бензольного ядра стиrolа, протекающее с хорошими выходами и не затрагивающее винильную группу, хлорангидридами жирных кислот большого молекулярного веса, например хлорангидридами стеариновой и лауриновой кислот, в присутствии хлористого алюминия [100]. Следует отметить, что эта реакция представляет одну из очень немногих реакций, в которых стиrol реагирует как ароматический углеводород.

В присутствии серной кислоты стиrol реагирует в ледяной уксусной кислоте с формальдегидом, давая диацетат 1-фенилтриметиленгликоля и 4-фенил-1,3-диоксан [101].



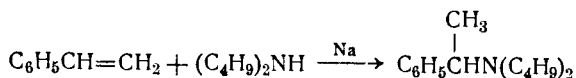
Высшие альдегиды дают подобные продукты с относительно ограниченными выходами, наряду с замещенными фенилбутадиенами, образующимися в результате дегидратации гликоля [102].

Дифенилкетен присоединяется к стиролу почти количественно (93%), причем образуется трифенилциклобутанон [103, 104]

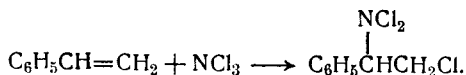


РЕАКЦИИ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Взят патент на присоединение ди-*n*-бутиламина к стиролу в присутствии натрия как катализатора [105]



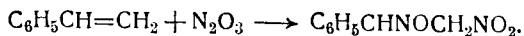
Найдено, что треххлористый азот реагирует со стиролом [106]



Описаны реакции стирола с большим числом бромамидов сульфокислот; *N*-алкил-*N*-бромамиды сульфокислот присоединяются так, что в результате азот присоединяется к атому углерода, находящемуся в β -положении [107].

Хлористый нитрозил реагирует со стиролом при -30° , давая нитрозохлорпроизводные с умеренными выходами [108]. Нитрозобензол дает со стиролом непрочный продукт присоединения, в результате разложения которого образуются фенилгидроксиламин, формальдегид и дифенилнитрон [109].

При действии трехокиси азота на стирол в эфире получается некоторое количество β -нитростирола и продукта присоединения — α -стиролнитрозита [110]. Строение последнего соединения и β -стиролнитрозита, полученного из α -изомера нагреванием в спирте, изображается различно [110, 111]. Недавно [36] реакция стирола с трехокисью азота была исследована с применением методов весового количественного анализа и было предположено, что вероятным уравнением реакции является следующее:



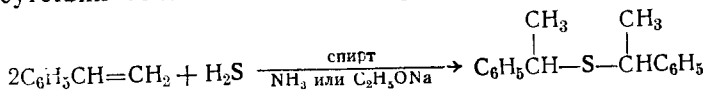
Было найдено, что кристаллический нитрозит, нерастворимый в этиловом спирте, и маслообразный, растворимый в спирте нитрозит образуются в постоянном соотношении (17,7% растворимого в спирте маслообразного нитрозита). Кристаллический нитрозит является легким белым порошком с зеленоватым или желтоватым

оттенком, весьма трудно растворим в спирте и плавится при 93—94° с энергичным разложением. Метод анализа, основанный на этом, имеет, по видимому, точность $\pm 3\%$ от присутствующего мономерного стирола.

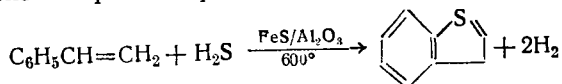
β -Нитростиро́л был получен с низкими выходами при реакциях стирола с азотной кислотой [112] и с пятиокисью азота в эфире [113].

ПРИСОЕДИНЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ

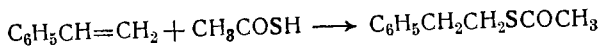
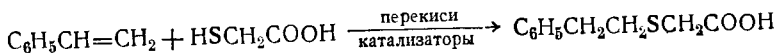
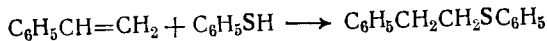
Стирол реагирует с сероводородом в спиртовом растворе и в присутствии основных катализаторов [114]



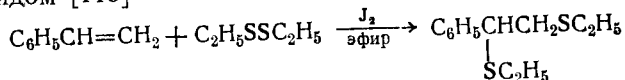
При высоких температурах и в присутствии катализаторов получается бензотиофен с хорошими выходами [115]



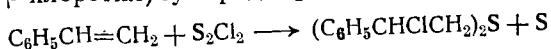
При взаимодействии стирола с некоторыми органическими соединениями серы получаются продукты присоединения, не в соответствии с правилом Марковникова. Примерами могут служить реакции с тиофенолом [116], тиогликолевой кислотой [117] и тиоуксусной кислотой [118]



Различные дисульфиды присоединяются к сти́ролу в эфирном растворе в присутствии иода и дают продукты присоединения с хорошими выходами. Примером может служить реакция с диэтилдисульфидом [119]

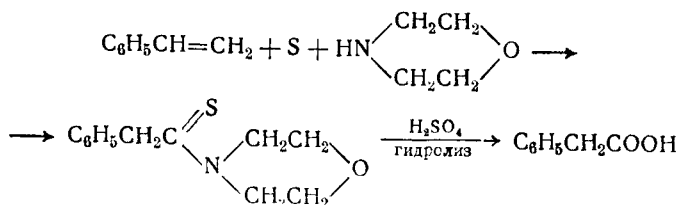


Монохлористая сера реагирует со стиролом с образованием ди(β -фенил- β -хлорэтил)сульфида [120]



Стирол вступает также в реакцию Вильгеродта. Примером многочисленных реакций с аминами может служить реакция с морфо-

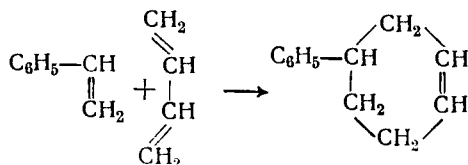
лином, дающая фенилуксусную кислоту с выходом более 80% [121].



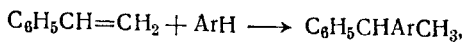
Двуокись серы реагирует со стиролом с образованием полисульфона, обычного продукта взаимодействия двуокиси серы с олефинами [122].

РЕАКЦИИ С УГЛЕВОДОДАМИ

Стирол вступает в реакцию Дильса-Альдера, и в том числе, например, с бутадиеном, 2,3-димстилбутадиеном и циклопентадиеном [123]. Реакция с бутадиеном, характерная для олефинов, показана ниже.

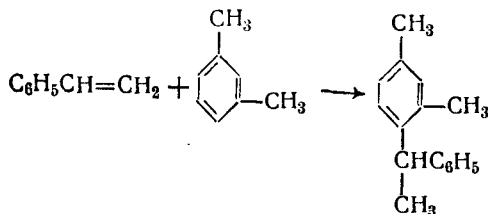


Стирол ведет себя как олефин при реакции с ароматическими углеводородами в присутствии кислот и катализаторов типа Фриделя—Крафтса. Описаны реакции стирола с бензолом, толуолом, *o*-, *m*- и *p*-ксилолами и другими углеводородами при применении в качестве катализаторов серной кислоты и хлористого алюминия [124]. В общем виде реакция протекает по схеме:



где Ar — арильная группа.

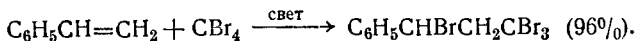
Например, взаимодействие стирола с *m*-ксилолом приводит к образованию 1-(2,4-диметилфенил)-1-фенилэтана



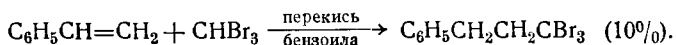
Описаны такие же реакции с фенолами [125] и ариламинами [126].

ДРУГИЕ РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К ДВОИНОЙ СВЯЗИ

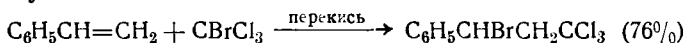
При соответствующих условиях мономерный стирол легко реагирует с некоторыми полигалогидометанами [127]. При действии света видимой части спектра четырехбромистый углерод присоединяется к стиrolу почти количественно.



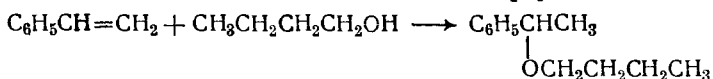
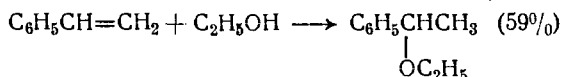
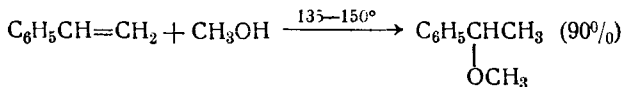
Четыреххлористый углерод при таких же условиях дает полимерный продукт присоединения. Бромформ, в присутствии перекиси бензоила, дает с небольшими выходами продукт присоединения вместе с полимером низкого молекулярного веса.



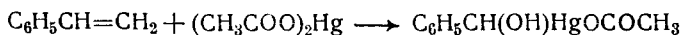
В присутствии перекисей бромтрихлорметан легко присоединяется к стиrolу



Взят патент на присоединение спиртов к стиrolу в присутствии серной кислоты [128]; указано, что протекают следующие реакции и приведены выходы продуктов:



Уксуснокислая ртуть образует со стиrolом продукт присоединения, и видоизменение этой реакции было предложено для количественного определения стиrolа [32].



Ртуть в продукте присоединения титруется роданистым аммонием количественно. При проведении реакции в уксусной кислоте продуктом присоединения является соответствующее ацетоксипроизводное, а в метиловом спирте — метоксипроизводное.

Пятихлористый фосфор образует со стиrolом продукт присоединения, в результате гидролиза которого получается стиrol-фосфиновая кислота [129]



ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА

Реакции полимеризации и сополимеризации являются характерными для винильной группы. Экономическое значение полимеризации и сополимеризации стирола превосходит значение других химических реакций. Основные вопросы полимеризации весьма важны, и ниже она будет рассмотрена более подробно, чем химические реакции, описанные в предыдущих разделах.

Стирол может быть легко полимеризован любым из четырех обычных методов: в блоке, в растворе, в эмульсии или в суспензии. Он обладает такой резко выраженной склонностью к полимеризации, что необходимо применять ингибиторы для ее предотвращения. Так как в главе данного объема нельзя достаточно полно описать каждый из четырех методов, то ниже будет дано краткое изложение некоторых преимуществ и недостатков каждого метода. Для случая полимеризации будет описана полимеризация в блоке и в растворе, а в случае сополимеризации, представляющей наибольший технический интерес, будет описано применение полимеризации в блоке, растворе и эмульсии.

Полимеризация в блоке является простейшим из указанных четырех методов полимеризации. Этим методом получается очень чистый полимер, свободный от посторонних веществ и обладающий превосходными электрическими свойствами. Если не обращать внимания на широкое распределение по молекулярному весу, то при проведении в лабораторных масштабах этот метод не имеет серьезных недостатков. При осуществлении в промышленном масштабе большим недостатком этого метода является трудность регулирования процесса и отвода тепла, выделяющегося в большом количестве.

Полимеризация в растворе, если она проводится при температуре кипения растворителя, имеет то преимущество, что автоматически регулируется процесс и отводится теплота полимеризации. Для некоторых целей, например для покрытий, получение полимера в растворе представляет некоторое преимущество. Одним из недостатков является понижение скорости полимеризации растворителями; растворители понижают также молекулярный вес полимера. Это может быть недостатком, но может быть также и преимуществом. За исключением случаев, когда полимер применяется в растворе, недостатком метода является трудность полного удаления растворителя.

Полимеризация в эмульсии, частично вследствие наличия огромной поверхности, является более быстрым методом полимеризации, чем прочие методы, и позволяет легче регулировать теплоту полимеризации. Этот метод может быть осуществлен как непрерывный, и его чаще всего применяют для сополимеризации. Этот метод полимеризации позволяет получить многие сополи-

меры, которые другими методами могут быть получены с трудом. Некоторые из этих сополимеров применяются непосредственно в виде латекса. Самым большим недостатком эмульсионного метода является загрязнение полимера эмульгаторами и веществами, применяемыми для коагуляции.

Полимеризация в суспензии обладает преимуществами и недостатками, свойственными эмульсионной полимеризации; однако опасность загрязнения полимера в этом случае меньше, а преимуществом является получение полимера в виде, пригодном для литья. Скорость полимеризации в суспензии меньше, чем в эмульсии.

Полимеризация

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В БЛОКЕ ПРИ НАГРЕВАНИИ

ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

При нагревании стирола наблюдается индукционный период, продолжительность которого уменьшается с повышением чистоты мономера и повышением температуры. Вслед за этим скорость реакции на ранних стадиях полимеризации является экспоненциальной функцией температуры. После относительно быстрой реакции на ранних стадиях процесса скорость замедляется и становится очень малой, когда реакция завершится примерно на 90%. Кривая в координатах «завершенность полимеризации — время» становится асимптотической, когда реакция пройдет на 98—99%. Степень полимеризации (а следовательно, и молекулярный вес) полимера быстро понижается с повышением температуры полимеризации.

В качестве примеров, подтверждающих это правило, можно привести следующие данные. При температурах ниже 50° скорость полимеризации измеряется сотыми или тысячными долями

Таблица 10

Температура, °С	Время	Молекулярный вес (средний, по Штау- дингеру)
20	1 год	550 000
60	35 дней	445 000
80	8 дней	314 000
100	2,5 дня	232 000
120	1 день	167 000
150	4 часа	107 000
200	1,5 часа	61 500
240	1 час	24 000

процента в час и для полимеризации требуются месяцы или годы, причем образуется полимер со средним молекулярным весом (измеренным по Штаудингеру) порядка сотен тысяч. При 100° ранние стадии процесса протекают со скоростью около 2,5—4,5%

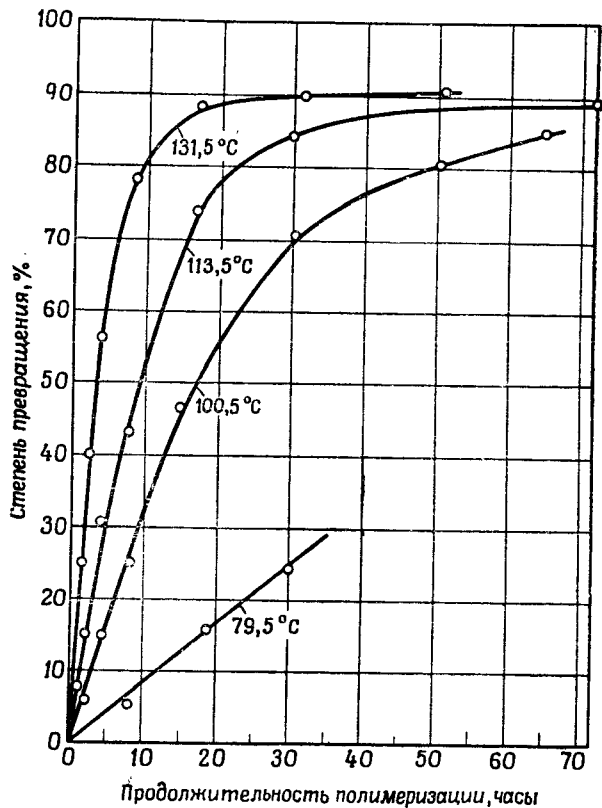


Рис. 5. Зависимость степени превращения от температуры [130] при полимеризации стирола в блоке в атмосфере воздуха.

в час, реакция в течение 3—5 дней протекает на 90% и в основном заканчивается в 10 дней; средний молекулярный вес полимера составляет величину порядка 200 000. При 150° реакция в основном заканчивается в течение нескольких часов, и образующийся полимер имеет молекулярный вес около 100 000. Зависимости между температурой, продолжительностью, степенью полимеризации и молекулярным весом полимера [130] графически показаны на рис. 5—7 [131]. Кривая на рис. 6 построена по данным табл. 10.

Полимеры с молекулярным весом от 10 000 до 60 000 применяются в промышленности для приготовления лаков и клеящих веществ и во многих смесях, когда не требуется исключительной твердости и прочности; полимеры с молекулярным весом от 75 000 до 175 000 применяют для изготовления изделий шприцеванием, литьем под давлением и прессованием. Допустимый верхний предел вязкости для 10-процентного раствора в толуоле

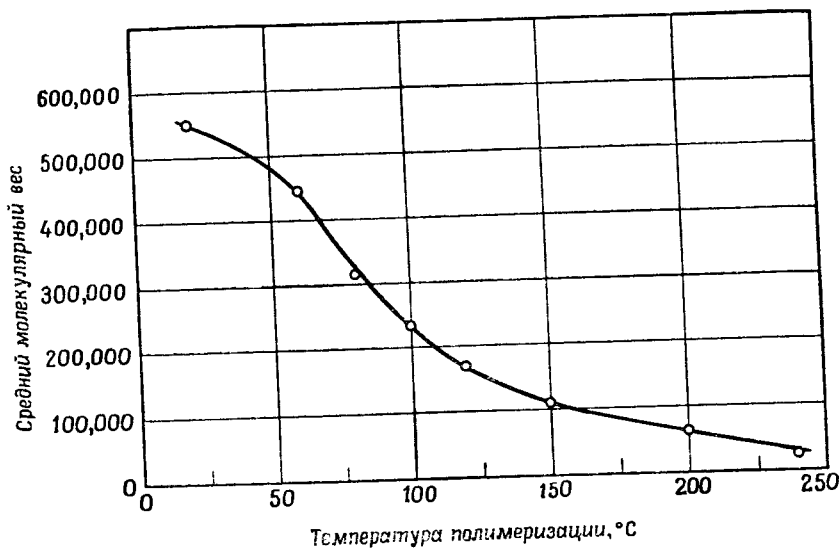


Рис. 6. Зависимость молекулярного веса от температуры [130] при полимеризации стирола в блоке.

составляет около 150 сантипуаз. Одно время производились полимеры с вязкостью 200—300 сантипуаз, но было найдено, что они очень жестки для формования, и такой полистирол в настоящее время применяют только в ограниченных количествах для специальных целей.

Указанные выше обобщения, сильно экзотермический характер реакции и плохую теплопередачу через вязкий раствор полимера необходимо учитывать при проведении полимеризации в блоке как в лабораторных, так и в промышленных масштабах. Даже в лабораторных масштабах реакция может приобрести характер взрыва, если без особых мер предосторожности нагревать стирол в количестве килограмма и более.

Даже если приняты меры предосторожности, молекулярный вес полученного полимера может быть ниже ожидаемого вслед-

ствие того, что не было предотвращено перегревание. Это может быть проиллюстрировано следующими примерами [132].

1. Две пробы одного и того же 99-процентного стирола были одновременно нагреты в стеклянных запаянных сосудах (в пробирке и в колбе) в атмосфере азота в одном и том же сушильном шкафу с циркуляцией воздуха. Режим полимеризации был такой: 8 дней нагревание при 100° и два дня — при 140°.

2. Этот эксперимент был повторен, но вместо сушильного шкафа нагревание вели в масляной бане, снабженной мешалкой. Были получены следующие результаты:

Объем взятого стирола, <i>мл</i>	Метод нагревания	Вязкость 10-процентного раствора полимера в толуоле при 25°, сантипуазы
12	Сушильный шкаф	192
12	Масляная баня	194
800	Сушильный шкаф	16
800	Масляная баня	66,5

Необходимо отметить, что нагревание даже такого малого количества стирола, как 800 *мл*, при умеренной температуре 100° в сушильном шкафу понижает вязкость до 8% от той, которая должна быть, и что в масляной бане происходит понижение вязкости на две трети.

3. 950 *мл* 99-процентного стирола было налито в посуду из луженой жести, емкостью 1,9 л, которую нагревали в масляной бане при 100°. Максимальная температура в стироле была равна 146° (эта температура не является исключительным случаем перегрева).

4. Опыт 3 был повторен при следующем режиме полимеризации: 2 дня при 80°, 2 дня при 90°, 4 дня при 100° и 2 дня при 135°. В этом случае перегрева не было вследствие низкой начальной температуры полимеризации. Как было установлено выше и показано на рис. 5, скорость реакции полимеризации, которая мала даже на начальных стадиях полимеризации при температурах, дающих полимеры высокого молекулярного веса, становится чрезвычайно малой после того, как реакция завершится примерно на 90%. Это значит, что полимер высокого молекулярного веса не может быть получен с количественным выходом в течение приемлемого промежутка времени. Кроме того, наличие значительных количеств остаточного мономера в полистироле вредно по следующим трем причинам: а) мономер вызывает неравномерное распределение тепла в полимере, пластифицируя его;

б) присутствующий мономер вызывает помутнение * и растрескивание полимера за счет перехода мономера к поверхности;

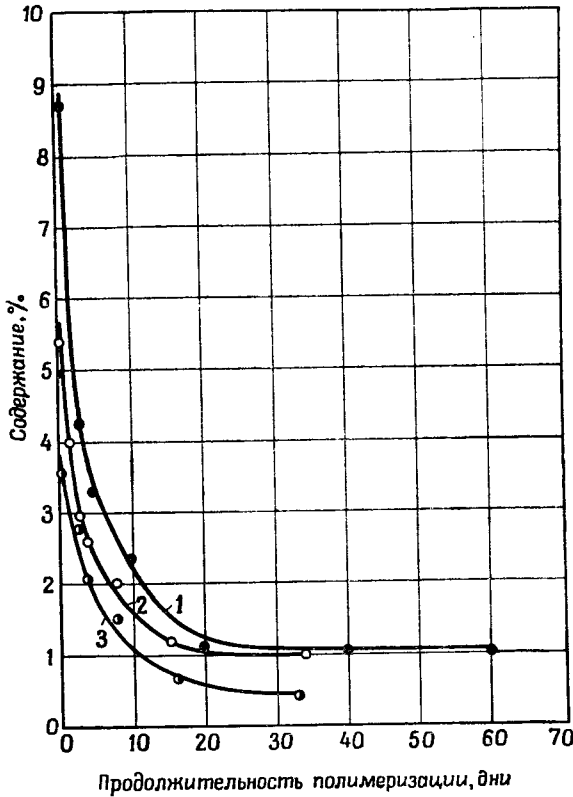


Рис. 7. Зависимость содержания летучих компонентов в полистироле от продолжительности полимеризации [131].

Полимеризация 100-процентного стирола в блоке при 125°. 1 — летучих при проведении реакции в атмосфере азота, 2 — летучих при проведении реакции в атмосфере воздуха, 3 — содержание мономера при проведении реакции в атмосфере воздуха.

в) мономер понижает стабильность полимера, особенно на солнечном свете и при повышенных температурах, вследствие взаимодействия двойной связи с кислородом.

Для получения полимера относительно высокого молекулярного веса, содержащего минимальное количество остаточного

* Некоторые изделия из литого полистирола, изготовленные в 1940 г. и бывшие совершенно прозрачными, стали из-за присутствия мономера совершенно непрозрачными.

мономера, в течение приемлемого на практике промежутка времени, в лабораториях и на заводах поступают следующим образом. Полимеризацию начинают при умеренной температуре, например при 80—110°; в этих пределах скорость выделения тепла поддается удовлетворительному регулированию. Время от времени, по мере течения реакции, температуру повышают. Наконец, смесь нагревают при 125—140° в течение около 2 дней. Целью последней стадии является понижение содержания мономера, насколько это практически возможно. Как уже отмечалось выше, даже таким путем нельзя избавиться от мономера. Поскольку полное освобождение от мономера в стадии полимеризации невозможно, очевидно вследствие равновесия между мономером и полимером, существующего при любой температуре, то никакого дальнейшего понижения содержания мономера достичь нельзя, как бы долго ни продолжалось нагревание [131].

В равновесной системе содержание мономера с повышением температуры сначала понижается, но затем при дальнейшем повышении температуры повышается снова вследствие термической деполимеризации полистирола. Хотя деполимеризация не протекает быстро при температурах значительно ниже 300°, но происходит изменение окраски и уменьшение молекулярного веса полистирола. По этой причине целесообразно ограничить температуру конечной стадии 150°. Обычно содержание мономера при таком режиме составляет около 1%. Если содержание мономера должно быть еще меньшим, то полимер измельчают, промывают растворителем и сушат под вакуумом при температуре около 100°.

Примеры приемлемого режима полимеризации таковы:

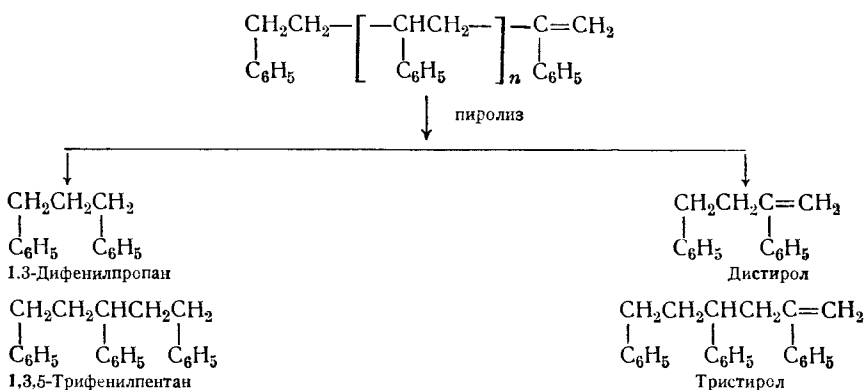
Температура, °С	Режим				
	А дней	Б дней	В дней	Г дней	Д дней
80	2	2	2	—	—
90	2	2,5	—	—	—
95	—	3,5	4	—	—
100	4	—	—	8	—
110	—	—	2	—	—
125	—	—	—	—	7
140	2	2	2	2	—
150	—	—	—	—	2

Молекулярный вес полимеров умеренно понижается от режима «А» к режиму «Г» и далее от режима «Г» к режиму «Д».

МЕХАНИЗМ

Убедительно доказано, что стирол полимеризуется по свободно-радикальному механизму, причем в полимере остатки стирола соединены «голова к хвосту», что характерно для полимеризации винильных соединений. Полимеры очень низкого молекулярного веса не могут быть выделены из полистирола, а дистирол и тристирол не полимеризуются в полистирол [133].

Полистирол может быть разложен сухой перегонкой. При этом, помимо мономерного стирола, можно выделить четыре продукта, что является доказательством строения полимера.



Доказательства течения реакции по свободно-радикальному механизму и обрыва растущих цепей полимера за счет взаимодействия с остатками инициатора были получены при применении меченого перекисного инициатора, например перекиси *n*-бромбензоила [134, 135]. Подобные же доказательства механизма реакции были получены на основе анализа полимера, полученного в галоидированном растворителе.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В ЛАБОРАТОРНЫХ МАСШТАБАХ

Многие вещества из имеющихся в лаборатории являются катализаторами и инициаторами полимеризации. Для того чтобы предотвратить загрязнение полимера и уменьшить опасность взрыва, необходимо принимать меры предосторожности для того, чтобы все сосуды были действительно чистыми. Так как стеклянные сосуды могут быть разрушены вследствие давления при нагревании или при сжатии вследствие охлаждения, то необходимо применять такие меры защиты, как резиновые перчатки, очки и защитные экраны. Желательно заворачивать сосуды в проволочную сетку.

Самыми подходящими сосудами являются запаянные стеклянные ампулы, которые могут быть изготовлены из трубок (стекло

пирекс) или приобретены уже готовыми в магазине лабораторного оборудования. Большие количества стирола можно запаивать в длинногорлые круглодонные колбы, и при их применении необходимо соблюдать соответствующие меры предосторожности. Можно также применять склянки с навертывающимися колпачками, которые должны иметь прокладку из алюминиевой или оловянной фольги. Никогда не следует применять корковых пробок. Недостатком любого незапаянного сосуда является опасность утечки стирола или опасность попадания масла из бани в стирол.

Стеклообразные сосуды должны быть вымыты хромовой смесью и водой и высушены. Пространство над жидкостью лучше всего заполнить азотом.

Могут быть применены широкогорлые сосуды из луженой жести, крышки которых плотно подогнаны, но в этом случае следует принять меры для полного удаления кислых флюсов, которые были применены при пайке сосудов.

Если применяют стеклообразные сосуды, то при охлаждении стекло обычно отделяется от полистирола, но иногда требуется охлаждение сухим льдом. Стекло может быть отбито от полимера; металлические сосуды разрезают.

Нагревание можно вести тремя методами: в масляной бане, подвешиванием сосудов в парах кипящей жидкости и в сушильном шкафу. Последний метод является наиболее удобным, но, как было установлено выше, перегрев может привести к значительно более высокой температуре полимеризуемого образца, чем температура воздуха в сушильном шкафу. Однако в случае полимеризации небольших количеств, например 50 мл при начальной температуре полимеризации 80° или 25 мл при температуре 100°, сушильные шкафы вполне могут быть применены.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В ПРОМЫШЛЕННЫХ МАСШТАБАХ

Проблема отвода теплоты реакции при термической полимеризации стирола в блоке является решающей. Например, предложено [131] проводить полимеризацию в промышленных масштабах в узкогорлых стеклянных бутылках емкостью 3,8 л, а для извлечения полимера бутылки разбивать.

Одним из удобных промышленных методов является следующий. Мономер загружают в реакторы из нержавеющей стали емкостью 1900 л, снабженные рубашками, обратными холодильниками и соединенные с вакуум-насосом. Понижают давление до 200—270 мм и подают в рубашку пар. При указанном давлении стирол кипит при 100—110°. Как только начнется кипение, вместо пара начинают подавать холодную воду и скорость охлаждения регулируют таким образом, чтобы кипение было энергичным. Таким путем наиболее бурная часть реакции проводится

в условиях, при которых температура ограничена температурой кипения, а теплота удаляется и рубашкой, и обратным холодильником.

Приблизительно через 4 часа реакционная смесь становится вязким сиропом. Ее охлаждают до 70—80° и переносят в формы емкостью около 19 л. Эти формы нагревают до 100°, причем в течение 14 час. реакция сильно экзотермична. Температура повышается до 115° и наконец до 125—140°. Формы охлаждают и металл разрезают. Верхняя часть бруска полистирола окрашена в желтый цвет вследствие соприкосновения с воздухом. Если температуру в формах регулировали недостаточно хорошо, то в бруске будет «трубка», идущая от верхней части бруска, и его поверхность также будет окрашена в желтый цвет. Окрашенный полимер состругивают и употребляют для целей, когда окраска полимера не имеет значения. Оставшийся брусок промывают спиртом для удаления возможных пылинок металла и затем дробят в крупные куски и наконец превращают в крошку. Гранулы промывают спиртом и сушат в вакуум-сушильном шкафу.

Для форм можно применять олово, но это дорого. Свинец пригоден, если он не содержит меди. Для этой цели следует применять самородный свинец.

НЕПРЕРЫВНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В БЛОКЕ

Преимущества непрерывной полимеризации так велики, что было предложено много конструкций оборудования для работы с расплавленным полистиролом, который чрезвычайно вязок даже при 200°. Насколько известно, это не было успешно осуществлено в большом масштабе в США. В литературе дано описание процесса, успешно проводившегося в Германии [18].

ЛИТЬЕ ПОЛИСТИРОЛА В ЛАБОРАТОРИИ

Часто представляет интерес отлить полистирол в лаборатории и в частности для заливки в полимер какого-либо предмета, например полированной монеты. В этом случае нет нужды в применении полимера очень высокого молекулярного веса и, следовательно, нет необходимости в регулировании температуры. Основным затруднением является предотвращение образования пузырьков.

Пузырьки возникают по двум причинам: вследствие задержки в полимере воздуха или газа, первоначально присутствовавшего в мономере, и в результате сжатия, которое приводит к образованию вакуумных пузырьков. Образование пузырьков первого типа можно избежать, если энергично кипятить мономер в начале полимеризации. Образование пузырьков второго типа можно предотвратить медленным охлаждением. Если пузырек образовался, то он может быть удален просверливанием маленького отверстия, доходящего до пузырька, заполнением отверстия

мономером, содержащим следы перекиси бензоила, и повторной полимеризацией при 100° в течение 8—10 дней. Для введения мономера удобен шприц для подкожных инъекций.

Другие меры предосторожности, которые должны быть приняты, включают допуск на усадку (равна приблизительно 17%), которая происходит во время полимеризации, допуск на окраску в желтый цвет верхней части отливки (если применялся незапаянный сосуд), которая должна быть срезана, а также то, что литье должно быть отожжено для снятия напряжений.

Для изготовления сосудов пригодны стекло и большинство металлов, кроме меди или латуни; в качестве простой цилиндрической формы в лаборатории могут быть использованы металлические сосуды, в которых поступает натрий, если они достаточно хорошо очищены. Если сосуд не обладает способностью расширяться, то может стать необходимой смазка формы. В литературе имеются указания, что силиконовые соединения служат и как смазка, и как уплотнитель для предотвращения утечки [131]. Их наносят на внутреннюю поверхность формы. В настоящее время предложены самые разнообразные смазки. Если применяют стеклянные формы, то в мономере могут быть растворены следы стеарата цинка или магния.

Формы для отливки можно изготавливать из гипса, но поры в нем должны быть устранены, что достигается нанесением несколько раз очень разбавленного водного раствора метилцеллюлозы.

Предмет, который должен быть залит в полимер, подвешивают в форме на тонкой проволоке. Мономерный стирол энергично кипятят с обратным холодильником под вакуумом и принимают меры для быстрого охлаждения, если это будет необходимо. Нагревание удобно вести в круглодонной колбе из жароупорного стекла. Неопытный исследователь не должен кипятить за один прием более 300—400 г. Когда стирол примет консистенцию густого сиропа, его охлаждают до температуры около 80° и выливают в форму. Форму помещают в сушильный шкаф и полимеризуют по режиму «Г» или «Д», приведенным выше.

После того как полимеризация закончится, дают сушильному шкафу остыть до 70—80° и поддерживают эту температуру в течение 3—5 час.

Отливку можно легко обрабатывать механическим путем, но при этом часто происходят местные перегревы. Если это случилось, то процесс отжига необходимо повторить.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В РАСТВОРЕ

ТЕРМИЧЕСКАЯ

Полимеризация стирола в растворе хорошо изучена в лабораторных масштабах и имеет большое промышленное значение.

По сравнению с полимеризацией в блоке, при полимеризации в растворе реакция замедляется, а молекулярный вес понижается.

При некоторых процессах поликонденсации можно остановить полимеризацию при достижении определенного среднего молекулярного веса, но неизвестен метод, позволяющий сделать это при полимеризации стирола. Как только цепь возникла, она растет так быстро *, что если процесс полимеризации остановить, когда он еще неполностью окончился, то продуктом будет не полимер низкого молекулярного веса, а смесь мономера и полимера. Средний молекулярный вес полистирола зависит от условий, преобладающих во время образования полимера.

Одним из преимуществ полимеризации в растворе является то, что если желательны полимеры низкого молекулярного веса, то они могут быть получены при легко контролируемых условиях. Кроме того, можно регулировать молекулярный вес полимера подбором типа и количества растворителя и температуры. При желании, последнюю можно регулировать очень точно нагреваемым растворителем до кипения.

Обычно применяемыми растворителями являются углеводороды и галоидированные углеводороды. Механизм регулирования молекулярного веса заключается в переносе атома водорода или галоида к растущей цепи стирола, которая при этом прекращает свой рост.

Основные положения переноса цепи были введены Флори [136]. Майо [137] их расширил и ввел термин «константа переноса», которую он определил как константу скорости переноса цепи растворителем, поделенную на константу скорости роста цепи. Константа скорости мало различается для различных растворителей, но константа переноса цепи, а поэтому и степень полимеризации (и, следовательно, молекулярный вес) различаются заметным образом.

Для выяснения количественных соотношений между различными растворителями Майо использовал данные Шульца с сотрудниками [130, 138] и данные Суэсса с сотрудниками [139, 140], вновь пересчитанные Шульцем. Он установил, что в координа-

* Следует заметить, однако, что продолжительность существования растущей полимерной цепи, особенно при низких температурах, значительно больше, чем обычно предполагают. Это видно из следующих величин, взятых из работы Бамфорда и Дьюара [61]:

Температура, °C	0	25	100
Продолжительность существования одного радикала	$1,6 \cdot 10^{-2}$ сек.	$6,2 \cdot 10^{-3}$ сек.	$7,5 \cdot 10^{-4}$ сек.
Продолжительность существования растущей молекулы полимера . .	25 мин.	2,84 мин.	1,24 сек.
Продолжительность существования кинетической цепи	11 час.	33 мин.	3 сек.

тах «обратная степень полимеризации» — отношение «растворитель : стирол» — должна получаться и получается на самом деле прямая линия, и сделал такой вывод: «Поскольку влияние растворителей может быть достаточно объяснено переносом цепи, то, повидимому, нет необходимости постулировать какое-либо влияние разбавления как такового на степень полимеризации». Однако в случае некоторых терпеновых углеводородов имеются данные о влиянии растворителя ином, чем перенос цепи.

Некоторые «лучшие величины», вычисленные Майо, таковы:

Растворитель	Константа переноса $C \cdot 10^4$ по данным	
	Шульца	Суэсса
Циклогексан	0,81	0,42
Бензол	0,81	0,42
Толуол	1,12	0,62
Этилбензол	2,31	2,83
Диэтилбензол	5,13	6,33
Хлорбензол	—	0,54
1,2-Дихлорэтан	—	3,84
1,1,2-Трихлорэтан	—	10,8
Четыреххлористый углерод	—	130

В экспериментальном исследовании, из которого были взяты данные для вычисления этих констант, молекулярный вес полистирола, полученного в толуоле при 100° , изменялся от 180 000 до 20 000 при изменении концентрации от 50 до 1,6%.

Марк и сотрудники [141], используя преимущество исключительной подвижности атома брома, получили полистирол в виде вязкой жидкости с молекулярным весом, равным всего 720, применив для этого $СВг_4$ в количестве 6%, считая на стирол (1% перекиси бензоила при 75° в течение 72 час., выход 80%).

В опубликованной в самое последнее время работе, посвященной константам переноса цепи при полимеризации стирола, инициированной перекисями [142], найдено, что константа для четырехбромистого углерода почти в 50 раз больше, чем константа для четыреххлористого углерода, которая в 43 раза больше, чем для хлороформа.

Предложенный механизм переноса цепи предполагает присоединение галоида к молекуле полимера на концах цепи, и было экспериментально доказано, что полистирол, полученный полимеризацией в присутствии четыреххлористого углерода, содержит в среднем четыре атома хлора в одной молекуле. Следовательно,

для вычисления молекулярного веса можно использовать данные химического анализа.

Кстати, Шульц полагал, что он изучал реакцию первого порядка, но Майо вычислил, что реакция приближается ко второму порядку.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В РАСТВОРЕ

Полимеризация стирола катализируется многими веществами. Вообще говоря, катализатор влияет так же, как и повышение температуры, — реакция ускоряется, а молекулярный вес понижается*. Это особенно справедливо для катализаторов ионного типа. Перекисные соединения, например перекиси, составляют другой тип соединений, которые, точнее, следует называть инициаторами, а не катализаторами [144]. Их действие при свободно-радикальном механизме полимеризации обеспечивает заметное увеличение скорости полимеризации и в то же время дает продукт высокой степени полимеризации. Этот тип инициаторов может применяться, и иногда применяется, при блочной полимеризации стирола, особенно при умеренно низких температурах. Так как полимеризация в растворе протекает значительно медленнее, чем в блоке, то в этом случае применение катализаторов или инициаторов сказывается во много раз сильнее. Действительно, вследствие меньшей опасности перегрева при полимеризации в растворе, иницированной перекисями, чем при блочной термической полимеризации, первый метод может дать полимеры более высокого молекулярного веса при той же самой температуре.

Классической работой по применению перекисей в растворе является работа Шульца и Хуземана [130]. Они полимеризовали растворы, содержащие 3,85 и 8,65 г/молей стирола в литре толуола (40 и 90%) при различных концентрациях перекиси бензоила и при нескольких температурах. Скорости полимеризации, найденные ими, являются начальными скоростями в течение первых нескольких часов.

Некоторые из данных, приведенных в работе [131], суммированы в табл. 11, которую можно сравнить с табл. 10. Например, в присутствии 1% перекиси бензоила при 50° вычисленное время для полного превращения составляет около 4,5 дня по сравнению с 35 днями в случае блочной термической полимеризации при той

* В общем случае полимеризации в растворе молекулярный вес полимера понижается при уменьшении концентрации мономера. Сен и Пэлит [143], применяя в качестве катализатора олеат железа, нашли, что степень полимеризации обратно пропорциональна квадратному корню из концентрации катализатора, но изменяется обратно пропорционально концентрации мономера. До сих пор не дано объяснения тому, что при данной концентрации катализатора молекулярный вес возрастает с разбавлением.

же температуре и дает средний молекулярный вес, равный миллиону и 5 000 000 соответственно.

Таблица 11

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИНИЦИАТОРА НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ 90-ПРОЦЕНТНОГО РАСТВОРА СТИРОЛА В ТОЛУОЛЕ, ИНИЦИИРОВАННУЮ ПЕРЕКИСЬЮ БЕНЗОИЛА

Перекись бензоила, %	27°			50°		
	скорость, %/час	вычисленное время для полного превращения, часы (приблизительно)	молекулярный вес · 10 ⁻³	скорость, %/час	вычисленное время для полного превращения, часы (приблизительно)	молекулярный вес · 10 ⁻³
0,0	—	—	—	0,03	2 900	5 500
0,2	0,05	—	—	0,40	260	2 000
0,4	0,06	—	2 800	0,56	180	1 500
1,0	0,08	1 300	1 700	0,90	110	1 000
2,0	0,13	800	1 250	1,25	80	700
4,0	0,18	600	770	2,00	50	540
6,0	0,23	500	600	2,30	42	400

Может быть использовано большое число перекисей помимо перекиси бензоила, например перекись лауроила, гидроперекись кумола, гидроперекись цимола и т. п. Обычно их применяют только при температурах реакции ниже 100°.

Все перекиси потенциально опасны. Их следует хранить в холодном месте, нельзя хранить в течение длительного времени и нельзя подвергать механическим ударам.

Полимеризация стирола сильно ускоряется катализаторами типа Фриделя—Крафтса, например фтористым бором, хлористым алюминием и хлорным оловом. При одинаковых температурах эти катализаторы дают значительно меньшую степень полимеризации, чем перекиси. Например, при 25° действие таких катализаторов (например, хлорного олова) на стирол в четыреххлористом углероде дает полимеры с молекулярными весами в пределах 1200—1300 [24, 62, 145]. Полимеры такого типа обычно относятся к полуколлоидам. При желании молекулярный вес может быть значительно повышен проведением полимеризации при очень низких температурах. Однако скорость такой ионной полимеризации даже при низких температурах такова, что отвод тепла является трудным разрешимым вопросом.

Для полимеризации по Фриделю—Крафтсу, как отмечено в предыдущем разделе, характерна очень низкая энергия активации по сравнению с механизмом свободно-радикального типа.

Найдено [24, 62, 145], что при 25° и катализаторах хлористом бором и хлорном олове выходы полистирола были количествен-

ными. В качестве растворителей в этой работе были применены толуол, бензол, хлороформ и четыреххлористый углерод. Можно отметить, что в отсутствие разбавителя полимеризация этого типа протекает бурно, подобно взрыву. Было найдено, что молекулярный вес образовавшегося полистирола не зависит от концентрации катализатора, но зависит от начальной концентрации стирола. Было найдено также, что введение хлористого водорода временно тормозит полимеризацию и приводит к образованию хлорэтилбензола.

В проведенной позднее работе [146, 147] показано, что скорость и степень полимеризации стирола в присутствии хлорного олова при 25° заметно повышаются при увеличении диэлектрической постоянной среды. Например, при начальной концентрации стирола, равной 1,73 М, полимеры следующих молекулярных весов были получены в пяти растворителях, расположенных в порядке повышения диэлектрической постоянной:

Растворитель	Молекулярный вес полимера
Циклогексан	2 040
Бензол	2 190
1,2-Дихлорэтан	4 200
Нитроэтан	4 450
Нитробензол	8 300

Дальнейшее экспериментальное исследование полимеризации стирола в присутствии хлорного олова, с дихлорэтаном в качестве разбавителя, показало: 1) что начальная скорость полимеризации пропорциональна квадрату концентрации стирола и первой степени концентрации хлорного олова; 2) что молекулярный вес полимера пропорционален концентрации стирола и не зависит от концентрации катализатора [147]. Расхождение между этими данными и ранее найденной зависимостью молекулярного веса полимера от квадратного корня начальной концентрации стирола является следствием только различия в методе вычисления молекулярных весов на основе определения приведенной вязкости. Принятый в настоящее время метод вычисления молекулярного веса дает результаты, согласующиеся с прямой зависимостью молекулярного веса от концентрации стирола.

В ссылках, указанных выше, дано более широкое рассмотрение кинетики этого типа полимеризации.

При полимеризации стирола в присутствии катализатора типа Фриделя—Крафтса в лабораторных условиях необходимо принять меры предосторожности против бурно протекающей реакции. Необходимо применять растворитель, катализатор следует прибавлять очень постепенно, и должно быть наготове сильное охлаждающее средство (например, баня со смесью толуола и сухого

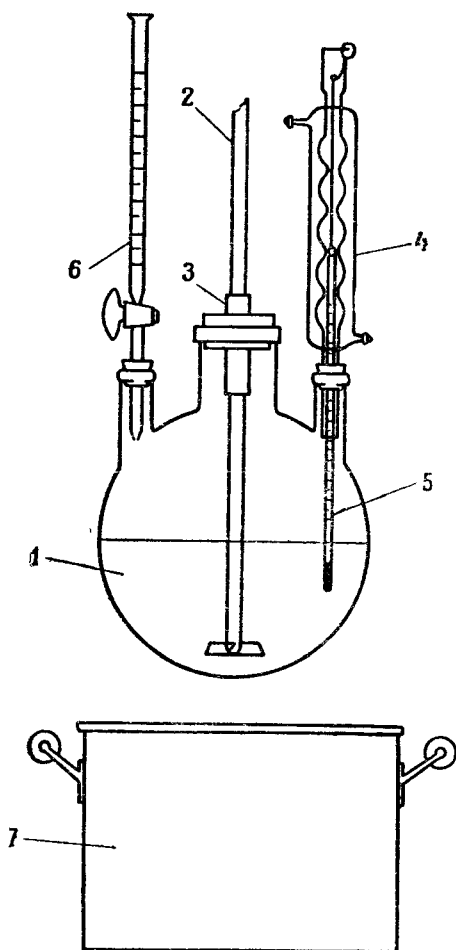


Рис. 8. Лабораторный прибор для проведения полимеризации по типу Фриделя — Крафта. Для кинетических исследований и для проведения реакций при полном отсутствии следов влаги требуется более совершенная аппаратура и методика.

1—раствор мономера в разбавителе, 2—механическая мешалка, 3—уплотнение, 4—обратный холодильник, 5—термометр, 6—бюретка или капельная воронка для жидкого катализатора (например, SnCl_4), которая не нужна при прибавлении твердого катализатора; для введения газообразного катализатора применяют стеклянную трубку, погруженную в жидкость, 7—баня с охлаждающей смесью или колбонагреватель (в зависимости от условий проведения реакции).

льда). Рекомендуется применять концентрацию стирола не выше 25% и прибавлять катализатор очень маленькими порциями, не внося свежей порции катализатора, прежде чем не будет отведена теплота реакции, выделившаяся после внесения предыдущей порции катализатора. На рис. 8 показан удобный лабораторный прибор для такой полимеризации. Обычно для того, чтобы провести почти количественную полимеризацию мономера, достаточно менее 1% катализатора (например, SnCl_4 , AlCl_3 , BF_3 и т. п.), считая на количество взятого стирола. Как уже упоминалось выше, в качестве растворителей могут быть применены ароматические и галоидированные соединения. Из раствора полимер может быть легко выделен прибавлением раствора полимера к большому (чрезмерному) объему метилового спирта. Полученный осажденный полимер затем можно промыть метиловым спиртом и высушить до постоянного веса при 50—100° или под вакуумом. Этим методом не осаждаются димеры и тримеры. Другим методом выделения полимера является удаление катализатора из раствора полимера повторным промыванием водой и разбавленным водным раствором едкого натра, последующее высушивание и отгонка растворителя и непрореагировавшего стирола.

если он присутствует. Отгонку можно проводить под вакуумом или при атмосферном давлении, если весь мономер заполимеризовался при действии катализатора. Затем оставшийся полимер можно раздробить, и последние следы растворителя удалить в вакуум-сушильном шкафу при 50—100°.

В одном примере [62] полимеризовали раствор стирола в четыреххлористом углероде при концентрации 3,63 М, при 25° в присутствии хлорного олова. Катализатор (0,0332 М) вносили с помощью ампулы, которую разбивали под поверхностью раствора. В течение 139 мин. 77,7% мономера превратились в полимер, а через 1309 мин. заполимеризовалось 94,9% мономера. Эта методика применима для кинетических исследований, когда концентрации и мономера, и катализатора относительно низки и реакция, следовательно, протекает менее бурно.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В ЭМУЛЬСИИ

Поскольку применение эмульсионного метода для сополимеризации стирола имеет большее техническое значение, чем применение этого метода для полимеризации, то описание полимеризации в эмульсии должно быть подробно изложено при рассмотрении сополимеризации стирола.

Однако следует кратко упомянуть о некоторых работах, проведенных для выяснения кинетики полимеризации этого типа. Кольтгоф и Дэйл [144] показали, что в случае эмульсионной полимеризации стирола, инициированной персульфатом калия, сохраняется свободно-радикальный механизм. Скорость полимеризации пропорциональна квадратному корню из концентрации катализатора. Этот механизм не соблюдается в случае эмульсионной сополимеризации стирола и бутадиена.

Те же авторы показали также (измерениями приведенной вязкости), что додецилмеркаптан действует как хороший переносчик цепи при сополимеризации, но что он не влияет на скорость полимеризации.

О других важных работах по кинетике этой реакции см. литературу [148, 149]. Из ранних работ по полимеризации этого типа интересна работа Штаудингера и Хуземана [150], которые получили полимеры с молекулярными весами от 275 000 до 750 000 при температуре 30—60° в течение нескольких дней; для достижения такого молекулярного веса полимеризацией в блоке потребовались бы месяцы.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В СУСПЕНЗИИ

Полимеризацию в суспензии проводят простым диспергированием мономерного стирола в воде, к которой прибавлено небольшое количество стабилизатора, например крахмала или фос-

форнокислого кальция (0,01%). Применяют инициаторы, растворимые в маслах, например перекись бензоила. Скорость перемешивания и другие условия (особенно тип стабилизатора и его количество) подбирают таким образом, чтобы капли имели диаметр от 1 до 5 мм и оседали при прекращении перемешивания. При отсутствии большой поверхности и фазы мыла, характерных для эмульсионной полимеризации, скорость превращения значительно ниже, чем при эмульсионной полимеризации. Полимеризацию в суспензии в действительности можно рассматривать как полимеризацию в блоке, проводимую с мономером, поделенным на небольшие количества.

Объем главы не позволяет достаточно полно разобрать эту тему. Более подробно этот вопрос разобран в серии статей [151].

Сополимеризация

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В БЛОКЕ

ЧИСТЫЕ МОНОМЕРЫ

Так как стирол быстро полимеризуется при нагревании, при действии перекисных инициаторов и ионных катализаторов в блоке, растворе, суспензии и эмульсии, то вполне естественным является изучение возможности сополимеризации стирола со многими другими мономерами. В одном из обзоров [152] приведены количественные данные об относительной склонности стирола к сополимеризации с 45 другими мономерами. Эти данные относятся главным образом к полимеризации в блоке в присутствии перекисных инициаторов, хотя в случае сополимеризации стирола и акрилонитрила не было никакого заметного различия в этом отношении между полимеризацией в эмульсии и в блоке. Однако, как будет показано ниже, относительные активности могут существенно отличаться друг от друга при переходе от полимеризации, инициированной свободными радикалами, к полимеризации в присутствии ионных катализаторов. Некоторые из этих данных приведены в табл. 12 и 13. В табл. 13 приведены данные об относительной активности различных мономеров с различными радикалами.

Изучение блочной сополимеризации стирола с различными чистыми мономерами чрезвычайно интересно с теоретической точки зрения. Ссылки на литературу можно найти в обзорной статье [152]. Можно указать также на статью [153] по сополимеризации стирола с хлористым винилом, являющимся одним из мономеров с наименьшей реакционной способностью относительно стирола.

Наибольшее промышленное значение имеют: 1) сополимеры стирола, α -метилстирола и высыхающих масел, получаемые сопо-

лимеризацией в блоке, 2) сополимеры стирола и высыхающих масел, получаемые полимеризацией в растворе, и 3) сополимеры стирола и бутадиена, получаемые эмульсионной полимеризацией. Поэтому рассмотрение сополимеров будет ограничено этими тремя типами и им родственными; кроме того, приводятся данные о сополимерах стирола с дивинилбензолом и изобутиленом.

Таблица 12

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ * РАЗЛИЧНЫХ
МОНОМЕРОВ С РАДИКАЛОМ СТИРОЛА

Мономер	Относительная активность
Винилацетат	0,02
Хлористый аллил	0,032
Диэтиловый эфир малеиновой кислоты	0,2
Диэтиловый эфир хлормалеиновой кислоты	0,4
Хлористый винилиден	0,5
Изопрен	0,73
<i>п</i> -Метилстирол	0,86
<i>п</i> -Диметиламиностирол	0,98
Стирол	1,00
Метилловый эфир акриловой кислоты	1,33
<i>п</i> -Хлорстирол	1,35
<i>п</i> -Бромстирол	1,44
<i>м</i> -Хлорстирол	1,56
<i>п</i> -Иодстирол	1,61
<i>м</i> -Бромстирол	1,82
Метилметакрилат	2,00
Акрилонитрил	2,50
<i>п</i> -Цианстирол	3,57
Бутадиен	4,45
Дихлорстирол	5,00
<i>п</i> -Нитростирол	5,26
Малсиновый ангидрид	24,00
Хлоропрен	∞

* Относительные активности ряда различных мономеров со стиролом выражаются по произвольно выбранной шкале, в которой активность по отношению к радикалу этого же мономера принята за единицу. Таким образом, величины, большие единицы, указывают на большую активность мономера по отношению к радикалу стирола, по сравнению с активностью мономера к своему радикалу, а величины, меньшие единицы, — на меньшую активность по отношению к радикалу стирола сравнительно с активностью к своему же радикалу.

Таблица 13

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ МОНОМЕРОВ ПО ОТНОШЕНИЮ
К РАЗЛИЧНЫМ РАДИКАЛАМ

Мономер	Радикал						
	стирола	метил- метакри- лата	акрило- нитрила	хлористого винилид- ена	изопрена	бутадиена	хлоро- прена
Стирол	1,0	2,0	25,0	7,0	0,5	0,7	0,2
Метилметакрилат	2,0	1,0	7,0	4,1	—	1,3	—
Акрилонитрил	2,5	0,8	1,0	2,7	2,2	3,1	0,2
Хлористый винилиден	0,5	0,4	1,1	1,0	—	—	—
Изопрен	0,7	—	33,0	—	1,0	—	0,3
Бутадиен	4,5	4,0	∞	—	—	1,0	0,3
Хлоропрен	∞	—	200,0	—	7,4	17,0	1,0

СОПОЛИМЕРЫ С ДИВИНИЛБЕНЗОЛОМ

Хорошо известно наблюдение Штаудингера о получении трехмерных полимеров при сополимеризации стирола с очень маленькими количествами *p*-дивинилбензола. Штаудингер показал, что для получения нерастворимого полимера достаточно присутствия от 0,002 до 0,1% дивинилбензола [154]. Была проведена большая работа с целью использования этого явления для повышения температуры, при которой происходит искажение формы изделия из полистирола, для повышения модуля эластичности полистирола и улучшения стойкости к действию растворителей. Такие сополимеры получают в промышленном масштабе. Так как дивинилбензол является углеводородом, то его присутствие в сополимере мало влияет на электрические и другие свойства полистирола.

Одной из проблем, связанных с сополимеризацией стирола и дивинилбензола, является трудность ее регулирования, частично вследствие того, что небольшие изменения в количестве добавленного дивинилбензола приводят к очень большим изменениям свойств полимера. Достаточно добавки в 0,002%, чтобы вызвать глубокие изменения в свойствах полимера.

По некоторым данным [155], добавка *p*-дивинилбензола в количестве от 0,5 до 1,5% приводит к образованию непрозрачного, пенообразного, нерастворимого в бензоле полимера, в то время как добавки, не укладываемые в указанные пределы, дают прозрачные стекловидные продукты. Интерес представляют сополимеры, содержащие дивинилбензола меньше, чем указанный выше нижний предел.

Рейнхардт [156] описал плавкие смолы, полученные сополимеризацией стирола, дихлорстирола и дивинилбензола.

СОПОЛИМЕРЫ СТИРОЛА С ИЗОБУТИЛЕНОМ

Интерес представляет группа термопластичных смол, полученных сополимеризацией стирола и изобутилена, так как эти сополимеры получаются по методу, существенно отличающемуся от промышленных методов получения других полимеров или сополимеров стирола. В данном случае полимеризацию проводят при низкой температуре в присутствии катализаторов типа Фриделя—Крафтса, применяя методику, схожую с применяемой для производства бутил-каучука [157]. Такие сополимеры, известные как смолы типа S, обладают каучукоподобными свойствами, например растяжимостью и способностью к обработке. Можно предполагать, что они будут широко применяться для пленочного покрытия стирол-бутадиенового каучука или бутил-каучуков [158].

СОПОЛИМЕРЫ СТИРОЛА, α -МЕТИЛСТИРОЛА И ВЫСЫХАЮЩИХ МАСЕЛ

Когда стирол стал доступен в промышленных масштабах, то, естественно, что свойства полистирола, особенно его хорошая окраска, сохранение окраски без изменения в течение продолжительного времени, исключительная водостойкость, стойкость к действию щелочей и высокие диэлектрические свойства, способствовали интенсивному изысканию методов применения его в качестве пленкообразующего. К сожалению, наряду с хорошими свойствами полистирол обладает рядом существенных недостатков*.

Когда по окончании второй мировой войны полистирол стал дешев и доступен, были возобновлены безуспешные до этого времени попытки преодоления недостатков полистирола и в конце концов получены удовлетворительные результаты.

Одним из путей преодоления недостатков полистирола является сочетание положительных свойств полистирола со свойствами веществ, которые сами по себе являются пленкообразующими.

Конечный успех при работе в этом направлении зависит от того же явления, от которого зависят и все другие удовлетворительные методы применения полистирола в качестве пленкообразующего, а именно от внутреннего пластифицирования полисти-

* Полистирол плохо удерживает растворители. При вязкостях, пригодных для применения, содержание твердого полимера в растворе слишком мало, пленки обладают плохой адгезией и склонны давать паутинообразный рисунок при нанесении пульверизацией. Без пластификации пленка слишком хрупка и слишком мало растяжима для пленкообразующего. Полистирол плохо совмещается с другими веществами, что затрудняет его пластификацию.

Вообще говоря, если применяют небольшие количества пластификатора, то температура размягчения понижается и прочность на разрыв уменьшается при небольшом увеличении эластичности. Если взять пластификатор в количестве, достаточном для придания эластичности, то смесь становится липкой и, следовательно, не пригодной для получения пленок.

рола другим полимером в результате сополимеризации. Между прочим, на этом основано также и получение синтетических каучуков из стирола. Например, стирол-бутадиеновый каучук можно рассматривать как полистирол, «внутренне пластифицированный» полибутадиеном.

Нельзя назвать новыми или необычными ни идею сополимеризации, ни попытку использования способности высыхающих масел давать пленки. Эти попытки были продолжительное время безуспешными, и при всех ранних попытках получались неоднородные смеси.

Успешное разрешение проблемы получения стирированных высыхающих масел и стирированных алкидных смол создало четвертый важный класс синтетических продуктов для декоративных и защитных покрытий в дополнение к фенольным смолам, алкидным смолам и нитроцеллюлозе.

Одно из удовлетворительных* решений данной проблемы, найденное в Англии, будет рассмотрено в следующем разделе. Из решений, найденных в США, одно будет рассмотрено подробно; другие находятся в стадии промышленного освоения [160].

Одно из решений [161] этого вопроса основано на сополимеризации α -метилстирола со стиролом и высыхающим маслом. α -Метилстирол весьма помогает при получении совместимых продуктов, умеряя реакцию и замедляя вступление стирола в сополимер.

Соотношение между α -метилстиролом и стиролом обычно порядка 3 частей к 7 частям. Общее содержание стиролов в полимеризованной смеси обычно лежит в пределах 30—50%, хотя оно может быть равно 20% в растворителях для малярных красок и 60% в очень быстро высыхающих растворителях, в которых некоторая эластичность приносится в жертву исключительной прочности. Реакционная смесь по своему характеру является олифой.

Различные высыхающие масла обладают чрезвычайно сильно отличающейся реакционной способностью. Последняя зависит от степени ненасыщенности, количества сопряженных двойных связей, предварительной термической обработки и предварительного продувания воздуха, дающего перекиси.

Масла с высокой степенью ненасыщенности, например тунговое и ойтиковое масла, чрезвычайно реакционноспособны. Они весьма склонны образовывать нерастворимые полимеры с поперечными связями и остаточной ненасыщенностью.

* Имеется обзор некоторых ранних безуспешных попыток, сделанных в США, и перечисление патентов с 1901 г. [159]. Ранние попытки включают применение дивинилбензола и избытка перекисных инициаторов (что дает полистирол низкого молекулярного веса). Оба процесса оказались трудно регулируемыми.

Масла с небольшим числом сопряженных двойных связей, например льняное и особенно соевое, практически не реагируют со стиролом. В данном случае имеется склонность к образованию слишком большого количества нерастворимого полистирола, что приводит к образованию мутных продуктов даже при применении α -метилстирола.

Компромисс между этими двумя типами нерастворимости с одновременным получением однородного продукта может быть достигнут смешиванием масел двух типов, например смешиванием тунгового и соевого масел. Особенно полезно предварительно смешивать масла при нагревании (межмолекулярная этерификация).

Вторым методом является увеличение активности масла, практически не вступающего в реакцию, применением инициаторов, особенно перекисного характера. Наиболее успешным методом повышения активности является продувание воздуха через масла. В числе ряда сложных превращений на этой стадии происходит образование перекисей. Масло, как говорят, содержит «встроенный» инициатор.

Этот метод решения поставленной задачи привел сначала к серьезным затруднениям, но утверждают, что регулированием содержания перекиси и количества стирола таким образом, чтобы расходовался весь наличный кислород, можно устранить плохую растворимость, пожелтение при старении и плохую прочность при упаковке.

Третьим решением проблемы является применение масла, реакционная способность которого занимает промежуточное положение между тунговым маслом с большим числом сопряженных двойных связей и практически не реагирующим соевым маслом (сырым). Исключительным примером масла такого типа является дегидратированное касторовое масло. Так как свойства (общая ненасыщенность, число сопряженных двойных связей, остаточная ненасыщенность и вязкость) дегидратированного касторового масла могут быть изменены в широких пределах, то из него сополимеризацией со стиролом и α -метилстиролом могут быть получены разнообразные продукты.

Любая сополимеризация стирола с высыхающими маслами может быть легко осуществлена в лаборатории, так как для этого требуется аппаратура, работающая при атмосферном давлении. Вполне пригодна для этой цели трехгорлая колба, снабженная мешалкой, обратным холодильником, термометром (подвешенным через холодильник), капельной воронкой и нагревателем (см. рис. 8).

Реакцию обычно проводят до тех пор, пока она не закончится на 95—97%. Для улучшения запаха и светопрозрачности желательно удаление небольших количеств оставшегося мономерного стирола.

Для этого через продукт реакции до того, как его оставят охлаждаться, продувают CO_2 . Содержание летучих веществ в высыхающих маслах ничтожно, и таким образом степень превращения можно приблизительно вычислить, собрав вещество, удаленное продувкой.

Примеры, приведенные в табл. 14, основаны на литературных данных [161, 162].

Таблица 14

Рецептура	А	Б	В
Тип масла	Дегидрированное касторовое	90% льняного 10% туингового	Продукт (вязкость E) соевое (перекисное число 334)
Состав			
Масло	55,0	55,0	58,0
Стирол	31,5	31,5	29,4
α -Метилстирол	13,5	13,5	12,6
Гидроперекись кумола	1,4	1,5	—
Режим реакции			
Часов при 160°	6,0	6,0	2 часа повышение температуры до 200°
160—250°	5,0	6,0	
250°	6,0	6,0	8 час. при 200°
250—285°	0,5	—	
250—300°	—	0,5	—
285°	1,5	—	—
300°	—	2,5	—
Всего часов	19,0	21,0	10
Конечное изменение объема, %	1,2	1,5	3,9
Вязкость 60-процентного раствора твердого продукта*	F	C	Z 4 при 100%
Сиккатив: 0,5% свинца и 0,2% кобальта, считая на масло			

*) Разбавитель состоял из уайт-спирта (70%) и растворителя Solvesso 2 (30%).

В случае рецептур А и Б масла помещают в колбу (см. рис. 8) и собирают аппарат, как показано на рисунке. Смешивают стирола с инициатором и около половины смеси приливают в колбу из капельной воронки. Смесь нагревают до кипения в течение часа. Остаток прибавляют четырьмя приблизительно равными порциями с интервалами около часа. При каждом прибавлении смесь приливают настолько медленно, чтобы кипение не прекращалось.

Сначала смесь кипятят при температуре в колбе, равной приблизительно 160° . Температура смеси медленно повышается по мере протекания реакции. Примерно через 2 часа после последнего прибавления кипение начинает утихать, и температуру медленно повышают до 250° в течение 5—6 час.

При применении рецептуры В капельная воронка не нужна. Смешивают продутое масло и стирола и смесь медленно нагревают. Перекиси, образовавшиеся при продувке, при $100\text{--}125^{\circ}$ разлагаются, и желательнее поддерживать смесь при этой температуре в течение первых 2 час. Так как реакция очень экзотермична, то регулирование температуры иногда затруднительно. Хорошо иметь под рукой баню с водой, чтобы можно было освободить реакционную колбу от нагревателя и погрузить в воду, если это необходимо. Через 2 часа температуру постепенно повышают до 200° и поддерживают на этом уровне. В конце нагревания (через 8 час.) удаляют обратный холодильник и капельную воронку и вводят стеклянную трубку, доходящую почти до дна колбы. Через горячую реакционную смесь продувают углекислоту для удаления непрореагировавших мономеров.

Затем смесь охлаждают и разбавляют растворителем до желаемой консистенции до прибавления сиккатива. Рекомендуется для проведения разбавления установить на место обратный холодильник и капельную воронку.

Совсем недавно опубликованная работа [163], посвященная этому вопросу, ограничивается определением влияния качества дегидратированного касторового масла. Показано, что наиболее пригодно масло, дегидратированное до минимального содержания гидроксильных групп и затем полимеризованное до вязкости 15 сантипуаз.

СТИРИЛИРОВАННЫЕ АЛКИДНЫЕ СМОЛЫ

Несколько стадий при получении стирилированной, модифицированной маслом алкидной смолы могут быть проведены в любой последовательности из нескольких указанных. Приведен пример [162], в котором обработка стиролом (стирилирование), алкоголиз и этерификация проводятся в указанной последовательности.

Может быть применено стирилированное продутое соевое масло, полученное по рецептуре В (без разбавления, см. стр. 239, сл.). После нагревания в течение 8 час. в колбу прибавляют 16,8 части глицерина и 0,03 части окиси кальция, температуру повышают до 230° и поддерживают такую температуру в течение часа для того, чтобы образовался моноглицерид.

Этот глицерид этерифицируют прибавлением 37 частей фталевого ангидрида и 6 частей ксилола и нагреванием в течение 31,5 часа при 230°. Состав данной алкидной смолы таков: 19,1% стирола, 8,2% α -метилстирола, 37,7% масла, 10,9% глицерина и 24,1% фталевого ангидрида.

Необычайно быстро высыхающие лаки получают в настоящее время методами, подобными указанному выше, применяя большее количество стирола и более «твердые» масла.

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА И ЖИРНЫХ КИСЛОТ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКИДНЫХ СМОЛ

Третьим путем решения проблемы применения стирола в покрытиях является сополимеризация стирола и жирных кислот [164]. Проведена сополимеризация с кислотами дегидратированного касторового и льняного масла и даже с олеиновой кислотой кипячением смесей без катализатора (начальная температура 160°) или медленным прибавлением стирола к кислотам при 225, 250 и 275°. При разделении продуктов полистирола найдено не было, а был найден ряд жирных кислот, содержащих от 1 до 25 стирольных остатков в молекуле.

В другом случае [165] применяли технические жирные кислоты (тунгового, ойтикового, дегидратированного касторового, льняного и изомеризованного льняного масел). Жирную кислоту нагревали в колбе до 145° и медленно прибавляли стирол, содержащий 3% перекиси бензоила. Стирол берут в избытке и непрореагировавший мономер удаляют вакуум-перегонкой. Авторы дают указания для получения стирилированных алкидных смол в течение 4—6 час. При применении соотношения 4 моля стирола на 1 моль кислот дегидратированного касторового масла сополимеризацию останавливают через 1,5 часа (реакция заканчивается на 41%). После удаления избытка стирола прибавляют фталевый ангидрид и глицерин и нагревают до 232° в течение 30 мин., пропуская через смесь ток углекислоты. Температуру поддерживают равной 232° в течение 50 мин., после чего прибавляют разбавитель и сиккатив (нафтенат кобальта).

Белые эмали показали превосходное время высыхания и химическую стойкость, обычную для фталевых алкидных смол.

Этот процесс проводится значительно быстрее процесса, разработанного в Англии для сополимеризации стирола с высыхаю-

щими маслами в растворе (см. стр. 243). Время высыхания и стойкость к действию растворителей лучше, чем в случае продуктов, полученных сополимеризацией с участием α -метилстирола.

СОПОЛИМЕРЫ СТИРОЛА И БУТАДИЕНА

Синтетические каучуки, синтез которых был разработан в Германии во время второй мировой войны, известны как каучуки Випа с приставкой буквы. Эти термины применялись и в США до принятия обозначения GR. Происхождение термина Випа основано на соединении слога Ви от слова butadiene (бутадиен) и На от слова Natrium (натрий). Випа S обозначает сополимер бутадиена и стирола, полученный в присутствии натрия в качестве катализатора.

Основываясь на статье Марвела [166], можно утверждать, что, хотя полимеры бутадиена были получены в присутствии натрия, никаких сополимеров стирола и бутадиена получено не было. Однако Марвел при тщательной очистке мономеров получил очень интересные сополимеры при применении в качестве катализатора небольших количеств натрия.

Оценка пригодности этих сополимеров в качестве материала для изготовления автомобильных покрышек, данная Джювом [167], показала, что строение полимера должно коренным образом отличаться от строения сополимеров, полученных эмульсионной сополимеризацией, инициированной свободными радикалами. Вообще, если сравнивать, взяв за основу подобные отношения мономеров, то сополимеры, полученные блочной полимеризацией в присутствии натрия, заметнее лучше в работе и по физическим свойствам и заметно хуже по эластичности при низких температурах. Свойства сополимеров, полученных в блоке при содержании стирола в исходной смеси в 25%, более близко напоминают свойства сополимеров, полученных эмульсионным методом при высоком содержании стирола (50—60%).

В статье Марвела описан удобный лабораторный метод получения сополимера. Применяют склянки емкостью 100 мл с навертывающимися колпачками; колпачки снабжают резиновыми прокладками, завернутыми в оловянную фольгу, и плотно закрывают. Берут небольшой избыток бутадиена и дают ему выкипеть для удаления воздуха перед закрыванием склянки. Натрий (0,35%) применяют в виде взвеси в ароматическом углеводороде. Склянки вращают вокруг поперечной оси; обычно применяют температуру, равную 30°. Полимеризация характеризуется относительно очень продолжительным индукционным периодом, равным приблизительно 10 час. по сравнению с периодом реакции, составляющим всего 3—4 часа для полного превращения,

По окончании реакции катализатор разрушают прибавлением бензола, содержащего 10% спирта. Затем прибавляют избыток спирта, осаждают каучук метиловым спиртом и высушивают.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В РАСТВОРЕ СТИРИЛИРОВАННЫЕ ВЫСЫХАЮЩИЕ МАСЛА

Наиболее важным типом сополимеризации стирола в растворе является получение стирилированных высушающих масел, разработанное в Англии. Процесс был осуществлен в промышленном масштабе незадолго до того, как был описан процесс, разработанный в США с применением α -метилстирола при блочной полимеризации (см. выше).

В английском процессе, известном под названием «процесс Бергера» и осуществленном в промышленном масштабе, применяют обратный холодильник для отвода теплоты полимеризации и регулируют молекулярный вес продукта подбором растворителя. Получение однородных стирилированных масел этим методом является практически применением в больших масштабах механизма переноса цепи, объяснение которому дано Флори и Майо (см. стр. 226).

Были применены четыре растворителя: ксилол, уайт-спирит, скипидар и дипентен. Обычно применяли смесь двух или более растворителей. Существуют доказательства того, что между некоторыми терпеновыми растворителями и стиролом протекает характерная реакция [161]. Во всяком случае, в присутствии дипентена наблюдается более высокое содержание твердых продуктов при данной вязкости по сравнению с ксилолом и уайт-спиритом, но дипентен склонен давать более медленно высушающие продукты [168, 169]. С маслами, дающими «морозный» узор (например, с ойтиковым), дипентен позволяет ввести в сополимер больше стирола при сохранении газонепроницаемости продукта.

Обычная рецептура включает 25 частей масла, 25 частей стирола и 50 частей растворителя. Смесь кипятят до достижения желаемой степени превращения. Оставшийся мономерный стирол можно удалить перегонкой, причем это сопровождается удалением большей части растворителя, что требует последующего прибавления свежего растворителя. Характер продукта и выбор растворителей зависят от степени и типа ненасыщенности во взятом высушающем масле. Часто применяют дегидратированное касторовое и продутое воздухом льняное масло. В противоположность процессу с применением α -метилстирола, с успехом могут быть применены масла, полимеризованные нагреванием.

Можно сказать [170], что Бергеровский процесс повышает качество исходного масла на одну ступень в ряду значений для натуральных высушающих масел. Например, после такой обра-

ботки соевое масло становится приблизительно равным по качеству льняному маслу, а льняное масло — тунговому.

Сочетание этих двух методов (т. е. полимеризации в растворе и сополимеризации с α -метилстиролом) с целью регулирования молекулярного веса и получения однородных продуктов не рекомендуется [161].

Чрезвычайно легко провести Бергеровский процесс в лаборатории. Для этого требуется только колба с обратным холодильником.

Неизвестно, в какой степени происходит истинная полимеризация при полимеризации в растворе, и не выяснено, как много образуется полистирола. Обсуждению этого вопроса посвящен ряд статей [164, 168, 171, 172].

В английском процессе могут быть использованы некоторые алкидные смолы, модифицированные маслами. Дегидратированное касторовое масло может быть обработано пентаэритритом и затем этерифицировано жирными кислотами или смесью жирных кислот и фталевого ангидрида, а полученный продукт может быть сополимеризован со стиолом.

Сополимеризации стиола и высыхающих масел в растворе посвящен специальный обзор [163].

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИОЛА С ХЛОРОПРЕНОМ

В предыдущем разделе суммированы данные об относительной реакционной способности большого числа пар мономеров при сополимеризации, инициированной свободными радикалами. На основе теоретических соображений [173, 174] и из ограниченного числа имеющихся данных очевидно, что эта относительная реакционная способность может существенно отличаться от относительной реакционной способности, наблюдающейся в случае сополимеризации, вызванной действием катионов, например катализаторов типа Фриделя—Крафтса.

Это было доказано экспериментально для системы стиол — *p*-хлорстиол в присутствии хлорного олова [173, 174] и, совсем недавно, — для системы стиол—хлоропрен [175]. Сополимеризация последней пары мономеров проводилась в циклогексане в присутствии эфирата фтористого бора в качестве катализатора. При сравнении с опубликованными результатами для свободно-радикальной полимеризации наблюдается удивительное различие, а именно: относительные реакционные способности имеют обратные значения. Например, если исходить из начальной загрузки равномольных количеств стиола и хлоропрена, то сополимер на начальной стадии полимеризации будет содержать около 7 молекулярных процентов хлоропрена в случае инициирования полимеризации катионами, а в случае свободно-радикальной полимеризации — около 88 молекулярных процентов хлоропрена.

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В ЭМУЛЬСИИ

Наиболее полезные продукты сополимеризации бутадиен дает со стиролом. Сополимеры стирола с бутадиеном, получаемые эмульсионной сополимеризацией, производят в больших количествах, чем любой другой синтетический полимер; объем производства доходит до нескольких сот тысяч тонн в год даже в мирное время. Во время второй мировой войны полимеры этого типа имели большее значение для национальной обороны и для национальной экономики США, чем какие-либо продукты [176].

КАУЧУКИ GR-S

В первые дни осуществления правительственной программы производства синтетического каучука был выбран для блочной полимеризации сополимер приблизительно 1 части стирола и 3 частей бутадиена, известный под названием GR-S (Government Rubber—Styrene). Название GR-S стало настолько обычным, что его часто принимают за название особого полимера. В действительности, были получены опытным путем сотни каучуков GR-S в значительных количествах, и до войны производство стандартного каучука GR-S составляло всего 30—40% от общего производства каучуков этого типа [177]. (Однако если объединить все каучуки, полученные при одном и том же соотношении «стирол: бутадиен», то доля этих каучуков будет значительно больше.)

Действительно, название GR-S применяют теперь не только к сополимерам стирола с бутадиеном, но даже к полимерам, совсем не содержащим стирола; например, полиизопрен называют X-141 GR-S, а сополимер изопрена и стирола X-550 GR-S-SP.

Некоторое представление об обширности американских исследований, проведенных в области синтетического каучука, дает библиографическая сводка [178], в которую включена 691 статья, хотя она содержит только работы, выполненные по заданию правительства.

Очень сжатый обзор работ, выполненных до разработки промышленного метода получения «холодного» каучука, дан в ряде статей Данбрука [170]. В пределах настоящей главы можно сделать только поверхностный обзор всего затронутого вопроса.

Одна из рецептов * [179] стандартной полимеризации GR-S такова:

* Стандартная рецептура изменяется со временем. Литература содержит результаты большого числа работ, проведенных при содержании стирола, равным 30%. Вследствие недостатка стирола существует стремление к уменьшению содержания стирола в сополимере.

	Части
Стирол	25
Бутадиен	75
Персульфат калия	0,3
<i>n</i> -Додецилмеркаптан (являющийся активатором и модификатором)	0,5
Мыло в виде хлопьев	5
Вода	180

Рецептура, более близкая к обычной производственной, такова [180]:

	Части
Стирол	28
Бутадиен	72
Персульфат калия	0,3
<i>n</i> -Додецилмеркаптан	0,35
Мыло	4,5
Натриевая соль конденсированной алкиларилсульфокислоты	0,1
Хлористый калий	0,1
Едкое кали	0,1
Дистиллированная вода	180,0

При проведении полимеризации в лаборатории перемешивание обычно достигается вращением сосуда вокруг поперечной оси. Хорошее описание аппаратуры и методов проведения полимеризации в лаборатории дано в статье Фрейлинга [181], где указаны также пути преодоления многих затруднений. Фрейлинг применял загрузки, содержащие 10 г мономеров, и помещал их в запаянные трубки из стекла диаметром 22 мм. За течением полимеризации следили по изменению высоты мениска.

Большое число опытов по полимеризации в лабораторных условиях было проведено в бутылках, применяющихся для розлива напитков. Загрузки, содержащие до 100 г мономеров, полимеризовали в толстостенных склянках емкостью около 700—750 мл. Для безопасности в колпачках склянок можно просверлить 1 или 2 отверстия диаметром около 3 мм и снабдить колпачки самозакупоривающимися резиновыми прокладками (например, из акрилонитрил-бутадиенового каучука).

Харрисон и Мейнке [182] описали дальнейшее усовершенствование в технике лабораторного эксперимента. Они применяли бутылки от напитков с навертывающимися колпачками без обычных прокладок. В колпачках были сделаны отверстия диаметром около 0,08 мм, и колпачки были снабжены самозакупоривающимися прокладками из бутил-каучука и прокладками из стойкого к действию растворителей каучука. Вещества могли быть

добавлены в бутылку в любое время с помощью шприца для инъекций, даже когда давление в бутылке достигает 5 атм. Кроме того, применяя иглу для инъекций и соединив ее с манометром, можно следить за течением полимеризации по изменению давления.

Почти повсюду распространенным приемом при получении синтетического каучука в лабораторных условиях является добавление небольшого избытка низкокипящего мономера. Перед закупориванием реакционного сосуда этому избытку дают выкипеть (в случае изопрена применяют лампы инфракрасного излучения) для вытеснения воздуха.

Обычно температура полимеризации при ее проведении в промышленном масштабе составляет 49—55° (чаще всего 50°). Через 13—17 час. полимеризацию, прошедшую на 72—77%, искусственно останавливают прибавлением вещества, резко обрывающего полимеризацию, например гидрохинона (0,05—0,1% от веса мономеров). Коагуляцию латекса обычно проводят солью и кислотой (серной), но применяют и другие методы.

Необходимость прерывания реакции задолго до ее завершения диктуется тем, что качество полимера ухудшается при увеличении степени превращения. Превращение иногда достигает 80%, но оптимальная степень превращения составляет 60—75%. При повышении степени превращения образование большого числа поперечных связей между цепями приводит к повышению выхода менее эластичных полимеров; разрыв этих поперечных связей при обработке на вальцах происходит с трудом.

Каучук и химически, и физически неоднороден. Его состав не определяется содержанием эмульгатора, меркаптана или катализатора или температурой полимеризации, но определяется степенью превращения. При содержании стирола в смеси мономеров, равном 25%, первоначально образовавшийся полимер содержит около 17,2% стирола. С повышением степени превращения содержание стирола в полимере постепенно повышается. Естественно, что при 10-процентном превращении содержание стирола в полимере равно 25%. При степени превращения, равной 78%, среднее содержание стирола в полимере равно 21% и колеблется в отдельных полимерах в пределах от 17,2 до 28,6%; при степени превращения в 90% среднее содержание стирола в полимере составляет 22,5%, достигая в отдельных случаях 36,5%.

Однако физические свойства каучука и его способность к обработке могут быть изменяемы в широких пределах без изменения соотношения между стиролом и бутадиеном в смеси мономеров. Например, при понижении температуры полимеризации могут быть значительно улучшены и физические свойства, и способность к обработке. На этом основано большое число работ, опублико-

ванных в последнее время и посвященных так называемому «холодному» каучуку, который будет рассмотрен в следующем разделе.

Рассмотрению влияния других переменных, например применению веществ для прерывания реакции, изменению модификатора и метода коагуляции, посвящены две статьи [177, 179]. Было показано [183, 184], что выбор вещества для прерывания полимеризации может иметь значительно более резко выраженное влияние, чем предполагали ранее. Это может влиять даже на прочность вулканизированного каучука на разрыв по надрезу. Для полимеризации при низких температурах найдены новые очень активные вещества для прерывания полимеризации (например, динитрофенилбензотиазил).

Вполне естественно, что, кроме изменения этих переменных, большое влияние на свойства полимеров имеет изменение соотношения между стиролом и бутадиеном. Повышение содержания стирола улучшает физические свойства, сообщает повышенную жесткость невулканизированной смеси, легче уничтожаемую при вальцевании, но приводит также и к повышению температуры замерзания по сравнению со стандартным GR-S. (Существует большое число каучуков GR-S, полученных из смесей мономеров, содержащих около 50% стирола.) Повышение содержания бутадиена в смеси мономеров приводит к ухудшению и физических свойств, и способности к обработке, но понижает температуру замерзания. В случае исключительно высокого содержания бутадиена, например X-406 GR-S-SP (5% стирола, 95% бутадиена), очень низкая температура стеклования каучуков позволяет с успехом применять их в условиях эксплуатации при низких температурах.

Следовательно, выбор определенного содержания стирола в смеси мономеров всегда означает компромиссное решение относительно свойств получаемого каучука. Выбор соотношения «стирол : бутадиен», приблизительно равного 1 : 3 в стандартной рецептуре GR-S, был основан на желании получить каучук, пригодный для всех целей, который, по меньшей мере, должен приближаться по способности к обработке к натуральному каучуку, чтобы его можно было бы обрабатывать на существующем оборудовании.

Наконец, свойства полимера могут быть изменены в широких пределах введением третьего мономера; из таких мономеров наиболее важным является *n*-дивинилбензол. Регулируемое образование поперечных связей введением небольших количеств дивинилбензола улучшает способность каучука к обработке (например, GR-S60).

Получение стирол-бутадиенового каучука можно проводить непрерывным методом [185, 186].

«ХОЛОДНЫЙ» КАУЧУК И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ

Эмульсионная полимеризация бутадиена и стирола, так же как и других мономеров, протекает во много раз быстрее, чем полимеризация в блоке или растворе. Первоначально выбранная температура, равная 50°, и другие условия для стандартной рецептуры GR-S были компромиссными. Ввиду огромной потребности в производстве каучука было чрезвычайно желательно, чтобы желаемая степень превращения достигалась менее чем за 13—17 час. Было хорошо известно, что скорость полимеризации можно значительно увеличить повышением температуры (при 95° стандартная рецептура дает такую же степень превращения за 45 мин.), но качество каучука при этом ухудшается. Было известно также, что качество полимера можно улучшить понижением температуры, но скорость реакции была признана недопустимо малой.

Два открытия, а именно: полимеризация в окислительно-восстановительной системе и применение новых и улучшенных активаторов, полностью изменили положение. Их сочетание позволило добиться превосходных свойств у каучука, полученного при низких температурах, и в то же время были достигнуты скорости превращения, вполне приемлемые для производства.

Как было указано выше, кислород задерживает эмульсионную полимеризацию стирола и бутадиена, инициированную перекисными соединениями, например персульфатом калия. Хобсон и Д'Ианни указывают [180], что как только это было установлено, то следующим логическим шагом было прибавление восстановителей, например солей дитионовой и сернистой кислот, для разрушения молекулярного кислорода и для того, чтобы ничто не мешало действию перекисных соединений; это случайно привело к окислительно-восстановительной системе. В такой системе применяют и восстановитель, и окислитель. Истинная роль * первого заключается во взаимодействии с окислителем, приводящим к образованию свободных радикалов, которые инициируют полимеризацию.

Общая идея окислительно-восстановительной системы возникла впервые в Германии. Она была осуществлена в 1945 г., и вначале маслорастворимым инициатором была перекись бензоила. Эта область полимеризации развивалась чрезвычайно быстро. Были найдены новые и значительно лучшие активаторы, начиная с гидроперекиси кумола. Впервые в США промышлен-

* Как указывает Хаулэнд [187], сочетание персульфата калия и меркаптана в стандартной рецептуре GR-S может рассматриваться как окислительно-восстановительная система, поскольку взаимодействие восстановителя и окислителя дает свободные радикалы, которые инициируют полимеризацию.

ное получение каучука по этому методу было осуществлено в 1946 г. [187]. В 1949 г. было сообщено, что около половины правительственных заводов по получению стирол-бутадиенового каучука (GR-S) будут переведены на получение «холодного» каучука.

По сравнению с полимеризацией при 50° полимеризация при 5° дает каучук, который после вулканизации показывает улучшение сопротивления на разрыв, сопротивления истиранию, прочности на разрыв по надрезу и способности к обработке. Включение большого числа факторов затрудняет даже полуколичественное выражение степени улучшения свойств каучука, но следующее объяснение даст представление об этом. Слабым местом стирол-бутадиенового каучука (GR-S) является прочность на разрыв по надрезу в автомобильных покрышках. Прочность «холодного» каучука приблизительно в два раза выше [188], хотя еще не так хороша, как у натурального каучука. Сопротивление износу опорных поверхностей покрышек из стирол-бутадиенового каучука удовлетворительно; сопротивление износу «холодного» каучука выше, чем у натурального каучука. (В этом отношении натуральный каучук занимает промежуточное положение между «холодным» и обычным стирол-бутадиеновым каучуком.) Рассмотрение всех свойств показывает, что «холодный» каучук по своим качествам занимает промежуточное положение между натуральным каучуком и обычным стирол-бутадиеновым каучуком (GR-S) [176, 188—192].

Хотя больше нет никаких сомнений ни в том, что «холодный» каучук превосходит обычный стирол-бутадиеновый каучук, ни в том, что большие количества каучука будут производиться при 5° и ниже, но общее положение в настоящее время является переходным. Новые достижения и улучшенные рецептуры появляются почти каждый месяц. При таком положении можно дать только краткий обзор.

Прежде чем дать какие-либо рецептуры, следует сказать несколько слов о температуре. Термин «холодный» в приложении к каучуку, полученному при 5°, применяется, совершенно очевидно, в относительном смысле, так как полиизобутилен получают в промышленном масштабе при температурах ниже —50°. Однако в связи с этим следует вспомнить, что этот термин прилагается к продукту, полученному в водной эмульсии. Кроме того, стирол-бутадиеновые каучуки были получены при температурах порядка —40° и будут, почти несомненно, производиться в промышленных масштабах при температурах значительно ниже 5°.

Эмульсионная полимеризация при температурах ниже температуры замерзания воды требует, естественно, применения веществ, понижающих температуру замерзания. Все они обладают

недостатками*, в том числе и некоторым тормозящим действием.

Простым решением может быть полное исключение воды из рецептуры. Карр и Джонсон [105] успешно применяли формамид в безводной системе и предпочли ее смесям воды с метиловым спиртом или глицерином.

Общее влияние температуры на скорость превращения может быть показано следующими величинами, полученными для одной и той же рецептуры и взятыми из работы Джонсона с сотрудниками [190], которые успешно применяли глицерин до температуры, равной — 40°.

Температура, °С	Время, необходимое для превращения на 60%
50	30 мин.
10	6 час.
0	18 час.

Приспособлением рецептуры для компенсации повышения соотношения «глицерин: вода», требуемого для более вязких температур, они добились превращения на 60% за 16 час. при —25°.

Приведенная ниже рецептура [193] является примером относительно ранней окислительно-восстановительной рецептуры, которая дала скорость реакции, в 10—20 раз большую по сравнению с обычной рецептурой; превращение на 72% было достигнуто в течение 2 час. при 40° или за 23 часа при 15°.

Окислительно-восстановительная рецептура

Компоненты	Части
Бутадиен	75
Стирол	25
Вода	180
Натриевое мыло диспропорционированной канифоли (в пересчете на твердое вещество)	5
Едкий натр	0,061
Третичный меркаптан	0,5
Гидроперекись кумола (инициатор)	0,17
Фруктоза (восстановитель)	0,5
Трехвалентное железо в виде сернокислой соли	0,17
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (активатор)	1,5

При окислительно-восстановительной полимеризации для иницирования реакции не требуется меркаптана, как при обычной

* Смеси глицерина с водой обладают высокой вязкостью. Метиловый спирт (наиболее часто применяемый понизитель температуры замерзания) склонен смешиваться с мономерами с образованием одной фазы.

полимеризации, но в обоих случаях меркаптан служит переносчиком цепи, регулирующим величину молекулы и тем самым — молекулярный вес и способность полимера к обработке.

Многие из появившихся в последнее время рецептур включают пирифосфат железа, но обычно железо применяют в виде сернокислого железа, как указано выше. В рецептурах с применением пирифосфата железа обычно, как и в приведенной выше рецептуре, применяют сахар, но не во всех случаях.

Широн с сотрудниками [176] сообщили о применении окислительно-восстановительной системы для получения сополимера в больших масштабах и указали, что время, необходимое для превращения на 60% при 5°, составляет при работе на ползаводской установке 16 час., а на заводской установке — 18—24 часа.

В большом числе появившихся в последнее время статей даны разнообразные улучшения предложенных ранее окислительно-восстановительных систем. Троян и Таккер [194] получили блестящие результаты (превращение на 60% приблизительно за 13 час. при 5°), применив калиевое мыло и пирифосфат калия вместо натриевых соединений.

Стирол	28
Бутадиен	72
Вода	180
Калиевое мыло диспропорционированной канифоли . .	4,7
NaOH	0,13
Na ₃ PO ₄ · 12H ₂ O или KCl	0,50
Гидроперекись кумола	0,10
K ₄ P ₂ O ₇	0,177
FeSO ₄ · 7H ₂ O	0,14
Диспергирующее средство (Daxad)	0,1
Декстроза	1,0

Уитби с сотрудниками [195] наблюдали заметную активацию* системы, в которой инициатором является гидроперекись кумола, при добавке различных полиаминов. Другие исследователи [196] изучили влияние большого числа полиаминов. Фрейлинг [197] показал, что диазотизоэфиры являются очень хорошими инициаторами, а Митчелл с сотрудниками [198] предложили большое число различных инициаторов.

Было доказано, что в некоторых окислительно-восстановительных системах два фактора играют большую роль, чем при обычной сополимеризации стирола и бутадиена, а именно: наличие кислорода и электролитов [199].

* Применяя 0,21% инициатора и 0,2% тетраэтиленполиамина при 10°, они наблюдали превращение на 70% за 6 час. (30 частей стирола, 70 частей бутадиена) и на 73% за 1 час у чистого стирола.

Как было показано выше, кислород является ингибитором любой эмульсионной полимеризации, инициированной перекисными соединениями, но следы кислорода, остающиеся после принятия обычных мер предосторожности (например, кислород, растворенный в дистиллированной воде или оставшийся в паровой фазе после откачки или вытеснения), не мешают ее проведению. Показано [180], что такие количества кислорода вредны для окислительно-восстановительных систем, содержащих ион двухвалентного железа и сахар. Небольшие количества двухвалентного железа окисляются, что приводит к разложению гидроперекиси кумола. Системы, содержащие полиамин и гидроперекись кумола или меркаптан и соль железосинеродистой кислоты, так же как и системы, содержащие другое сочетание этих веществ, обладают значительно меньшей чувствительностью.

Влияние небольших количеств электролитов очень сложно. Известно, что они служат для подавления склонности латекса к желатинизации, что более важно в случае окислительно-восстановительных систем, чем при старых типах эмульсионной полимеризации.

Показано [199], что электролиты (особенно хлористый калий) оказывают заметное влияние в четырех направлениях: на пептизацию, на образование мицелл, на инициирование реакции и на действие промоторов.

Окислительно-восстановительные системы вполне пригодны для непрерывной полимеризации [200, 201].

ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ЭМУЛЬСИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ СТИРОЛА И БУТАДИЕНА

При изучении получения синтетического каучука эмульсионной сополимеризацией стирола и бутадиена полимеризация этих двух мономеров в любом отношении* проводилась при самых разнообразных условиях. На основе огромного количества накопленных сведений о свойствах этих сополимеров возникло несколько новых промышленных процессов, которые по своему значению являются второстепенными по сравнению с производством стирол-бутадиенового каучука.

Одним из таких процессов является применение сополимеров, полученных эмульсионной полимеризацией, в виде латекса в

* Сополимеры, полученные при большом содержании бутадиена в смеси мономеров, до вулканизации являются мягкими эластомерами; сополимеры, полученные при высоком содержании стирола, являются каучукоподобными смолами. После вулканизации сополимеры, содержащие стирола 70% и более, дают полосы для испытаний, не обладающие гибкостью; если содержание стирола в смеси мономеров было равно 80%, то продукт вулканизации инаппинает эбонит.

качестве декоративных покрытий. Некоторые из этих продуктов, при синтезе которых содержание стирола в смеси мономеров было приблизительно в два раза выше, чем в случае получения обычного стирол-бутадиенового каучука (GR-S), были ранее применены в качестве изоляционных материалов для проводов, проклеивающих веществ для бумаги и пропиток. Быстрое развитие применения этих веществ для покрытий в течение двух лет перед возобновлением деятельности правительственных предприятий по производству стирол-бутадиенового каучука в 1950 г. было заметным. Это развитие началось так недавно, что в литературе появилось относительно мало сведений технического характера по этому вопросу. Наиболее обширная из опубликованных статей [202] содержит описание лабораторного получения ряда сополимеров при соотношении «стирол : бутадиен», равном 100 : 50, данные о свойствах сополимеров и обзор литературы. Описаны многие случаи применения сополимеров, полученных при высоком содержании стирола, для покрытий и в других областях.

В качестве примера средства для покрытий, выпущенного в продажу, приводится смесь, содержащая приблизительно 31 % пигментов, диспергированных в эмульсии, содержащей, в свою очередь, около 27 % сополимера стирола и бутадиена. При применении на очень пористых поверхностях эти смеси могут быть разбавлены водой. В продажу выпущен латекс, содержащий 45 % сополимера, полученного полимеризацией 60 частей стирола и 40 частей бутадиена; средняя величина частиц латекса около 0,3 м. В литературе приводятся данные о введении пигментов в такую эмульсию [203]. Производится также латекс, полученный при более низком содержании стирола в смеси мономеров (55 частей стирола, 44 части бутадиена) и содержащий около 56 % сополимера.

Одним из замечательных свойств пленок, полученных из сополимеров стирола с бутадиеном, является то, что, несмотря на их получение из эмульсии, они обладают исключительно хорошей способностью противостоять соскребыванию. Применение сополимеров стирола и бутадиена для красочных покрытий в виде латекса является только предвестником применения таких латексов в большом числе других областей, например, для покрытия бумаги и в других областях, требующих применения покрытий и пропиток.

ТВЕРДЫЕ СОПОЛИМЕРЫ СТИРОЛА И БУТАДИЕНА

При увеличении соотношения «стирол : бутадиен» свойства сополимера приближаются к свойствам смолы и становятся все меньше похожими на свойства каучука.

Большое число таких полимеров выпущено в продажу в виде твердых смол, и их производят в промышленном масштабе. Их

применение быстро расширяется в различных областях; некоторые из них могут быть упомянуты только поверхностно.

Одной из важных областей применения является смешивание с натуральным и различными синтетическими каучуками для изменения механических свойств продуктов. Было установлено, что 35% «кожаных» подошв, произведенных в 1939 г., вероятно, состояли из смеси синтетического каучука и особых типов стирол-бутадиеновых смол [202].

Смолы, полученные при высоком содержании стирола в смеси мономеров, пластифицируются относительно небольшими количествами каучука и дают продукты, применяющиеся для производства пластиков, прочных на удар.

Быстро расширяется применение сополимеров стирола для покрытий, от которых требуется исключительная стойкость к действию щелочей, например для окраски вагонов, штукатурки и изоляции гипсовой штукатурки [204]. При применении таких сополимеров в качестве изолятора для гипсовой штукатурки можно сразу применять масляно-смоляные краски по свежей штукатурке. Так как пленки из сополимеров этого типа получают без применения высыхающего масла, а смола не способна к омылению, то естественно, что их стойкость к действию щелочей очень высока.

СОПОЛИМЕРЫ СТИРОЛА И ИЗОПРЕНА

Изопрен может заменить бутадиен в любом случае эмульсионной полимеризации, как в обычной, так и в окислительно-восстановительной системе; необходимо только внести некоторые поправки в рецептуру из-за меньшей скорости полимеризации. Могут быть применены те же активаторы, что в окислительно-восстановительных системах, например соли железосинеродистой кислоты и акрилонитрил, чем достигаются хорошие скорости превращения.

На качество сополимеров стирола с изопреном температура полимеризации, повидимому, влияет меньше, чем в случае бутадиеновых каучуков. Виллис с сотрудниками [205] при изучении влияния повышения содержания стирола в смеси мономеров от 0 до 40% получили результаты, которые согласуются с предсказаниями, основанными на результатах синтеза бутадиеновых каучуков: при повышении содержания стирола прочность на разрыв и упругость при ударе улучшаются; при понижении содержания стирола улучшаются упругость при ударе и морозостойкость.

В табл. 15 приведены максимальные скорости превращения, полученные этими авторами при постоянном соотношении «стирол:изопрен», равном 25:75, и с различными активаторами при 50°.

Таблица 15

Активирование	Время, часы	Степень превращения, %
Контроль (обычная рецептура в которой бутадиен заменен изопреном)	16,0	71
$K_3Fe(CN)_6$	16,0	84
Акрилонитрил	15,3	82
Окислительно-восстановительная система	1,5	68
<i>p</i> -Метоксифенилдиазотио- β -нафтиловый эфир	4,0	77

Хотя объем производства стирол-изопреновых каучуков значительно меньше, чем сополимеров стирола и бутадиена, но изопреновые каучуки в некоторых отношениях, повидимому, их превосходят [194].

Обсуждалось влияние изменений в рецептурах и изменений соотношения мономеров [205, 206]. Изучено влияние примесей и подробности получения сополимеров стирола в лабораторных условиях [207].

ЛИТЕРАТУРА

1. Англ. пат. 16278.
2. *Остромысленский*, ам. пат. 1541175 (1925).
3. Chem. Eng. News, **28**, 3093, 1950.
4. Синтезы органических препаратов, вып. 1, Издательский центр, М. (1949).
5. Органические реакции, вып. 3, Издательский центр, М. (1951).
6. *Gauthier, Gauthier*, Bull. soc. chim., **53**, 323 (1933).
7. *Klages, Allendorff*, Ber., 1898, **31**, 1003 (1898).
8. *Adams, Weeks*, J. Am. Chem. Soc., **38**, 2514 (1916).
9. Франц. пат. 682569 (1930).
10. *Ваншейдт, Зельцер*, ЖПХ, **14**, 521 (1941).
11. *Mowry, Renoll, Huber*, J. Am. Chem. Soc., **68**, 1105 (1946).
12. *Sabetay*, Bull. soc. chim. [4], **45**, 69 (1929).
13. *Quattlebaum, Toussaint, Dunn*, J. Am. Chem. Soc., **69**, 593 (1947).
14. *Hibbert, Burt*, J. Am. Chem. Soc., **47**, 2240 (1925).
15. *Smith*, ам. пат. 1687903 (1928).
16. *Braun, Moldanke*, Ber., **54**, 618 (1921).
17. *Hagemeyer*, Ind. Eng. Chem., **41**, 765 (1949).
18. *De Bell, Goggin, Gloor*, „German Plastics Practice“, *De Bell and Richardson*, Springfield, Mass., 1946.
19. *Mitchel*, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., **42**, 299 (1946).
20. Petroleum Refiner, Process Handbook Ed., **27**, No 9, раздел 2, 346 (1948).
21. *Wenner, Dybdal*, Chem. Eng. Progress, **44**, 275 (1948).
22. *Chaney, Hall, Skeen, Smoker*, Chem. Eng. Progress, **45**, 71 (1949).
23. Dow. Chemical Co., „Standard Practice in Handling Styrene Monomer“, Plastics Technical Service, Midland, Mich.

24. *Williams*, J. Chem. Soc., 1938, 1046.
25. Staudinger, „Faraday Society Symposium on Polymerization“, 1935, p. 323.
26. Dow Chemical Co., „Analytical Techniques for Styrene Monomer“, Midland, Mich., 1946.
27. *MacFarlane, Wright*, J. Chem. Soc., 1933, 114.
28. *Glasgow, Krouskop, Beadle, Axilrod, Rossini*, Anal. Chem., 20, 410 (1948).
29. *Masi, Cheney*, Anal. Chem., 20, 321 (1948).
30. *Stull*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 18, 234 (1946).
31. *Stull*, Rev. Sci. Instruments, 16, 318 (1945).
32. *Marquardt, Luce*, Anal. Chem., 20, 751 (1948).
33. *Martin*, Anal. Chem., 21, 921 (1949).
34. *Koppeschaar*, Z. anal. Chem., 15, 233 (1876).
35. *Kolthoff, Bovey*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 19, 498 (1947).
36. *Bond*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 19, 390 (1947).
37. *Fischer*, Angew. Chem., 48, 394 (1935).
38. *McKinney, Hall*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 15, 460 (1943).
39. *Smith, Bryant, Mitchell*, J. Am. Chem. Soc., 61, 2407 (1939).
40. *Lane*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 18, 295 (1946).
41. *Ferguson, Snyder*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 14, 135 (1942).
42. *McGovern, Grim, Teach*, Anal. Chem., 20, 312 (1948).
43. Am. Soc. Testing Materials, A. S. I. M. Standards, Part 5, p. 1102 Designation D. 941—949 (1949).
44. Am. Soc. Testing Materials, там же, Part 5, p. 785, Designation D 156—49 (1949).
45. *Rowe, Atchison, Luce, Adams*, Ind. Hygiene Toxicology, 25, 348 (1943).
46. *Laitinen, Wawzonek*, J. Am. Chem. Soc., 64, 1765 (1942).
47. *Brandt*, Heating and Ventilating, 43, No 3, 67 (1946).
48. *Spencer, Irsch, Adams, Rowe*, J. Ind. Hygiene Toxicology, 24, 295 (1942).
49. *Frank, Adams*, J. Am. Chem. Soc., 68, 908 (1946).
50. *Foord*, J. Chem. Soc., 1940, 48.
51. *Bovey, Kolthoff*, Chem. Revs, 42, 491 (1948).
52. *Jones, Scott, Miller*, U. S. Bureau of Mines Reports Invests., 3630 (1942).
53. „Selected Values of Properties of Hydrocarbons“, Circular of the National Bureau of Standards, C461 (1947).
54. Dow Chemical Co., „Physical Properties of Styrene Monomer“, Midland, Mich.
55. *Pitzer, Guttman, Westrum*, J. Am. Chem. Soc., 68, 2209 (1946).
56. *Wood, Higgins*, India Rubber World, 107, 475 (1943).
57. *Patnode, Schreiber*, J. Am. Chem. Soc., 61, 3449 (1939).
58. *Soday*, ам. пат. 2295612 (1942).
59. *Dolliver* и др., J. Am. Chem. Soc., 59, 831 (1937).
60. *Roberts, Walton, Jessup*, J. Research Natl. Bur. Standards, 38, 627 (1947).
61. *Bamford, Dewar*, Proc. Royal Society, London, A 192, 309 (1948).
62. *Williams*, J. Chem. Soc., 1938, 246.
63. *Kilpatrick, Beckett, Prosen, Pitzer, Rossini*, J. Research Natl. Bur. Standards, 42, 225 (1949).
64. *Roberts, Johnsen*, Anal. Chem., 20, 1225 (1948).
65. *Kern, Shriner, Adams*, J. Am. Chem. Soc., 47, 1147 (1925).
66. *Sabatier, Senderens*, C. r., 132, 1254 (1901).
67. *Willstätter, King*, Ber., 46, 527 (1913).
68. *Zartman, Adkins*, J. Am. Chem. Soc., 54, 1668 (1932).
69. *Stoermer, Kippe*, Ber., 36, 3992 (1903).
70. *Klages, Keil*, Ber., 36, 1632 (1903).
71. *Wooster, Ryan*, J. Am. Chem. Soc., 56, 1133 (1934).
72. *Dijkstra*, J. Am. Chem. Soc., 56, 1625 (1934).
73. *Медведев, Цейтлин*, ЖФХ, 18, 13 (1944).
74. *Орлов, Шалыгин*, ДАН, 14, 341 (1937).

75. *Tanaka*, Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ., **A22**, 97 (1939); C. A., **34**, 403 (1940).
76. *Golumbic, Cottle*, J. Am. Chem. Soc., **61**, 996 (1939).
77. *Milas, Sussmann*, J. Am. Chem. Soc., **59**, 2345 (1937).
78. *Hurd, McNamee, Green*, J. Am. Chem. Soc., **61**, 2979 (1939).
79. *Briner, Gilbert*, Helv. chim. Acta, **22**, 1483 (1939).
80. *Briner, Gilbert, Perrottet*, там же, **22**, 1491 (1939).
81. *Brus, Peyresblanques*, C. r., **190**, 685 (1930).
82. *Kawamura*, J. Chem. Soc., Japan, **62**, 259 (1941); C. A., **37**, 4372 (1943).
83. *Biltz*, Ann., **296**, 263 (1897).
84. Франц. пат. 729730 (1932).
85. *Emerson, Agnew*, J. Am. Chem. Soc., **67**, 518 (1945).
86. *Evans, Morgan*, там же, **35**, 54, 913.
87. *Гальперн, Виноградова*, Нефр. Хоз., № 1, 59 (1936).
88. *Ross, Percy, Brandt, Gebhart, Mitchell, Jolles*, Ind. Eng. Chem., **34**, 924 (1942).
89. *Urton, Namlas*, Bull. soc.chim. [5], **3**, 2333 (1936).
90. *Ingold, Smith*, J. Chem. Soc., **1931**, 2742.
91. *Ingle*, J. Soc. Chem. Ind., **23**, 422 (1904).
92. Герм. пат. 646479 (1935).
93. *Walling, Kharasch, Mayo*, J. Am. Chem. Soc., **61**, 2693 (1939).
94. *Hanby, Rydon*, J. Chem. Soc., **1946**, 114.
95. *Emerson*, J. Am. Chem. Soc., **67**, 516 (1945).
96. *Read, Reid*, J. Chem. Soc., **1930**, 2682.
97. *Pace*, Gazz. chim. Ital., **59**, 578 (1929); C. A., **24**, 338 (1930).
98. *Langlois*, C. r., **168**, 1052 (1919).
99. *Venkataraman*, J. Indian Chem. Soc., **7**, 157 (1930); C. A., **24**, 4516 (1930).
100. *Ralston, Vanderwal*, ам. пат. 2197709 (1940).
101. *Fourneau, Benoit, Firminich*, Bull. soc. chim. [4], **47**, 858, 894 (1930).
102. *Emerson*, J. Org. Chem., **10**, 464 (1945).
103. *Staudinger, Rheiner*, Helv. chim. Acta, **7**, 8 (1924).
104. *Staudinger, Suter*, Ber., **53**, 1092 (1920).
105. *Carr, Johnson*, Ind. Eng. Chem., **41**, 1588 (1949).
106. *Coleman, Campbell*, J. Am. Chem. Soc., **50**, 2754 (1928).
107. *Kharash, Priestley*, J. Am. Chem. Soc., **61**, 3425 (1939).
108. *Perrot*, C. r., **203**, 329 (1936).
109. *Ingold, Weaver*, J. Am. Chem. Soc., **1924**, 1456.
110. *Sommer*, Ber., **28**, 1328 (1895); **29**, 356 (1896).
111. *Wieland*, Ber., **36**, 2558 (1903).
112. *Simon*, Ann., **31**, 265 (1839).
113. *Priebs*, Ann., **225**, 319 (1884).
114. Герм. пат. 669961 (1939).
115. *Moore, Greensfelder*, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2008 (1947).
116. *Schonberg*, Trans. Faraday Soc., **30**, 18 (1934).
117. *Holmberg*, J. prakt. Chem., **141**, 93 (1934).
118. *Holmberg*, Arkiv kemi, Mineral Geol., **12B**, No 47 (1938); C. A., **32**, 4151 (1938).
119. *Holmberg*, там же, **13B**, No 14 (1939); C. A., **34**, 2341 (1940).
120. *Pope, Smith*, J. Chem. Soc., **1922**, 1166.
121. *King, McMillan*, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2335 (1946).
122. *Ryden, Glavis, Marvel*, J. Am. Chem. Soc., **59**, 1014 (1937).
123. *Alder, Rickert*, Ber., **71**, 379 (1938).
124. *Spilker, Schade*, Ber., **65**, 1686 (1932).
125. *Koenigs, Carl*, **24**, 3889 (1891).
126. *Hickinbottom*, J. Chem. Soc., **1934**, 319.
127. *Kharasch, Jensen Urry*, J. Am. Chem. Soc., **69**, 110 (1947).

128. *Stanley, Minkoff, Jouell*, ам. пат. 2248518 (1941).
129. *Harnist, Ber.*, **63**, 2307 (1930).
130. *Schulz, Huseman*, Z. physik. Chem., **B24**, 187 (1936); **B39**, 246 (1939).
131. Dow Chemical Co., „Polymerization of Styrene“, Midland, Mich. (1946).
132. *Unidad Gas Improvement Co. Research Laboratory*, неопубликованные данные.
133. *Fieser, Fieser*, Organic Chemistry, D. C. Heath and Co., Boston, p. 917 1 (1944).
134. *Pfann, Smalley, Mark*, J. Am. Chem. Soc., **66**, 983 (1944).
135. *Price, Kell, Krebs*, J. Am. Chem. Soc., **64**, 1103, 2508 (1942).
136. *Flory*, J. Am. Chem. Soc., **59**, 241 (1937).
137. *Mayo*, J. Am. Chem. Soc., **65**, 2324 (1943).
138. *Schulz, Dinglinger, Husemann*, Z. physik. Chem., **B43**, 47, 385 (1939).
139. *Suess, Pilch, Rudorfer*, Z. physik. Chem., **A179**, 361 (1937).
140. *Suess, Springer*, там же, **181**, 81 (1937).
141. *Ali, Mark, Mesrobian*, Ind. Eng. Chem., **42**, 484 (1950).
142. *Alfrcy, Bohrer, Zaldi, Phila.* Regional Meeting Am. Chem. Soc., январь 1951.
143. *Sen. Palit*, Nature, **166**, 603 (1950).
144. *Kolthoff, Dale*, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1672 (1945).
145. *Williams*, J. Chem. Soc., **1938**, 246.
146. *Pepper*, Trans. Faraday Soc., **45**, 397 (1949).
147. *Pepper*, там же, **45**, 404 (1949).
148. *Corrin*, J. Polymer Sci., **2**, 257 (1947).
149. *Smith*, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3695 (1948).
150. *Staudinger, Huseman*, Ber., **68B**, 1695 (1935).
151. *Hohenstein, Vingiello, Mark*, India Rubber World, **110**, 291, 300 (1944).
152. *Simha, Wall*, J. Research Nat. Bur. Standards, **41**, 521 (1948).
153. *Alfrey, Harrison*, J. Am. Chem. Soc., **68**, 299 (1946).
154. *Staudinger* и др., Trans. Far. Soc., **32**, 323 (1936).
155. *Breitenbach, Frank*, Monatsh., **78**, 293 (1948).
156. *Reinhart*, Chem. Ind., **62**, 235 (1938).
157. *Cunningham*, Rubber Age, **62**, 187 (1947).
158. *Munster, Hanner*, Chem. Eng. News, **29**, 20 (1951).
159. *Peterson*, Off. Digest Federation Paint and Varnish Production Clubs, No **283**, 596 (1948).
160. *Norris*, Off. Digest Federation Point and Varnish Production Clubs, No **291**, 173 (1949).
161. Dow Chemical Co., „Styrenated Oils and Alkylds“, Midland, Mich. 1948.
162. *Young*, Off. Digest Federation Paint and Varnish Production Clubs, No **296**, 610 (1949).
163. *Hoagsteen, Young, Smith*, Ind. Eng. Chem., **42**, 1581 (1950).
164. *Powers*, Ind. Eng. Chem., **42**, 2096 (1950).
165. *Bhow, Payne*, Ind. Eng. Chem., **42**, 700 (1950).
166. *Marvel, Bailey, Inskip*, J. Polymer Sci., **1**, 275 (1946).
167. *Juve, Goff, Schroeder*, Ind. Eng. Chem., **39**, 1490 (1947).
168. *Armitage, Hewitt, Sleightholme*, J. Oil and Colour Assoc., **31**, 437 (1948).
169. *Erwit, Armitage*, Am. Paint. J., **32**, 32 (1948).
170. *Matlack*, Off. Digest Federation Paint and Varnish Production Clubs, No **303**, 282 (1950).
171. *Brunner, Tucker*, Research (London), **2**, 42 (1949).
172. *Pett, Fowisner*, Off. Digest Federation Paint and Varnish Production Clubs, No **307**, 609 (1950).
173. *Alfrey, Wechsler*, J. Am. Chem. Soc., **70**, 4266 (1948).
174. *Alfrey, Mayo, Wall*, J. Polymer Sci., **1**, 1581 (1946).
175. *Foster*, J. Polymer Sci., **5**, 369 (1950).
176. *Shearon, McKenzie, Samuels*, Ind. Eng. Chem., **40**, 769 (1948).

177. *Haron*, Rubber Age, **62**, 291 (1947).
178. Office of Rubber Reserve, Bibliography DRP2 and DRP2Sp; 1950. Office of Rubber Reserve, Laboratory Manual 2.1.0.1 (Distribution Restricted).
179. *Dunbrook*, India Rubber World, **117**, 203, 355 (1947); **117**, 486, 522 и 617 (1948).
180. *Hobson, D'Janni*, Ind. Eng. Chem., **42**, 1573 (1950).
181. *Freyling*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **6**, 1 (1944).
182. *Harrison, Meineke*, Anal. Chem., **20**, 47 (1948).
183. *Kluchesky, Wakefield*, Ind. Eng. Chem., **41**, 1768 (1949).
184. *Wakefield, Webb*, Ind. Eng. Chem., **42**, 839 (1950).
185. *Francis, Sontag*, Rubber Age, **64**, 183 (1948).
186. *Gracia*, Chem. Ind., **57**, 628 (1948).
187. *Howland*, Rubber Age, **64**, 459 (1949).
188. *Zwicher*, India Rubber World, **121**, 413 (1950).
189. *Fulding*, Ind. Eng. Chem. **41**, 1561 (1949).
190. *Johnson, Brown, Bebb*, Ind. Eng. Chem., **41**, 1617 (1949).
191. *White*, Ind. Eng. Chem., **41**, 1554 (1949).
192. *Sjothun, Cole*, Ind. Eng. Chem., **41**, 1564 (1949).
193. *Vanderburg, Hulse*, Ind. Eng. Chem., **40**, 932 (1948).
194. *Troyan, Tucker*, India Rubber World, **121**, 67 (1949).
195. *Whitby, Wellman, Flouts, Stephens*, Ind. Eng. Chem., **42**, 444 (1950).
196. *Spotsky, Williams*, Ind. Eng. Chem., **42**, 1849 (1950).
197. *Freyling*, Ind. Eng. Chem., **41**, 986 (1949).
198. *Mitchell, Spolsky, Williams*, Ind. Eng. Chem., **41**, 1592 (1949).
199. *Freyling, St. John*, Ind. Eng. Chem., **42**, 2164 (1950).
200. *Laundrie*, Ind. Eng. Chem., **41**, 1569 (1949); **42**, 1438 (1950).
201. *Larsen*, Chem. Eng. Progress, **47**, 270 (1951).
202. *D'Janni, Hess, Mast*, Ind. Eng. Chem., **43**, 319 (1951).
203. *Ryden*, Off. Digest Federation Paint and Varnish Production Clubs, No **303**, 292 (1950).
204. *Workman*, Off. Digest Federation Paint and Varnish Production Clubs, No **291**, 177 (1949).
205. *Willis, Wakefield, Poirier, Glymph*, Ind. Eng. Chem., **40**, 2210 (1948).
206. *Johnson, Goldblatt*, Ind. Eng. Chem., **40**, 2086 (1948).
207. *Frank, Adams*, J. Am. Chem. Soc., **68**, 908 (1946).

О Г Л А В Л Е Н И Е

Предисловие	3
Д ж. К л а р к, А к р и л о в а я к и с л о т а	5
Введение	5
Синтез	5
Из метилакрилата	5
Из этиленциангидрина	5
Окисление акролеина	6
Из β -галоидпропионовых кислот	6
Из α , β -дигалоидпропионовой кислоты	7
Пиролизом акриловых эфиров	7
Из ацетилена	7
Из этилена	7
Из β -алкоксипропионовых кислот	7
Другие методы получения	7
Физические свойства акриловой кислоты	8
Токсичность	8
Анализ	9
Полимеризация акриловой кислоты	9
Химические свойства	10
<i>Л и т е р а т у р а</i>	<i>10</i>
Д ж. К л а р к, Э ф и р ы а к р и л о в о й к и с л о т ы	12
Введение	12
Получение	12
Из эфиров α , β -дигалоидпропионовой кислоты	12
Этерификацией акриловой кислоты	12
Из эфиров β -галоидпропионовой кислоты	13
Из эфиров β -оксипропионовой кислоты	13
Из эфиров β -алкоксипропионовой кислоты	13
Из этиленциангидрина	13
Из хлорангидрида акриловой кислоты	14
Из солей акриловой кислоты	14
Из ацетилена	14
Из β -пропиолактона	14
Из эфиров α -ацетоксипропионовой кислоты	15
Перезтерификация метилакрилата	15
Другие методы получения	16
Технические условия и анализ эфиров акриловой кислоты	16
Физические свойства	17

Токсичность	17
Полимеризация	17
<i>Литература</i>	30
Р. Корли, Эфиры метакриловой кислоты (кроме метилметакрилата)	33
Введение	33
Лабораторные методы получения	33
Реакции этерификации	34
Взаимодействие соли метакриловой кислоты и алкилгалогенида	34
Взаимодействие галоидангидрида или ангидрида метакриловой кислоты со спиртом	35
Реакции расщепления эфиров замещенной изомазляной кислоты	38
Отщепление воды	38
Отщепление галоидоводорода	39
Отщепление уксусной кислоты	39
Отщепление аммиака	40
Перэтерификация	40
Другие методы получения	41
Технические методы получения	41
Реакция этерификации	42
Взаимодействие соли метакриловой кислоты и алкилгалогенида	42
Взаимодействие ангидрида или галоидангидрида метакриловой кислоты со спиртом	43
Взаимодействие метакриловой кислоты и алкилгалогенида	44
Прямая этерификация	44
Реакции расщепления эфиров замещенной изомазляной кислоты	45
Отщепление воды	45
Отщепление галоидоводорода	47
Отщепление уксусной кислоты	47
Отщепление серной кислоты	48
Отщепление спирта	48
Отщепление гидратированного ангидрида кремневой кислоты	49
Перэтерификация	49
Синтезы из ацетонциангидрина	51
Другие методы синтеза	52
Методы анализа	57
Физические свойства	57
Токсикология	78
Методы полимеризации	79
Сополимеры	82
Химические свойства эфиров метакриловой кислоты	85
Присоединение к углерод-углеродной двойной связи	85
Конденсация с эфирами	86
Другие реакции	88
<i>Литература</i>	89
К. Фриш, N-Винилкарбазол	93
Введение	93
Получение	93

Лабораторные методы получения	93
Метод Клемо и Перкина	93
Получение с помощью окиси этилена	94
Методика	94
Получение с помощью этиленхлоргидрина	95
Промышленные методы получения	95
Очистка и анализ	98
Методы очистки	98
Методы анализа	98
Обращение и меры предосторожности	99
Токсичность	99
Стабилизация	100
Физические свойства	100
Температура плавления	100
Температура кипения	101
Плотность	101
Вязкость	102
Химические свойства	102
Гидрирование	102
Присоединение сероводорода и меркаптанов	102
Полнмеризация	102
Методы полнмеризации	103
Катализаторы	105
Сополнмеризация	106
<i>Литература</i>	107
Г. Ф р и ш, Винилпиридины	108
Введение	108
Лабораторные методы получения	108
2-Винилпиридин	108
3-Винилпиридин	109
4-Винилпиридин	111
Очистка, анализ, меры предосторожности и обращение	112
Очистка	112
Анализ	112
Меры предосторожности и обращение	112
Физические свойства	113
Растворимость	114
2-Винилпиридин	114
3- и 4-Винилпиридины	115
Спектральный анализ (спектры поглощения в ультрафиолетовой области)	115
2-Винилпиридин	115
3-Винилпиридин	115
Химические свойства	115
Реакционная способность	115
Поведение при полимеризации	116
Полимеризация	116
Сополнмеризация	122
<i>Литература</i>	124

К. Шильдкнехт, Простые виниловые эфиры	126
Введение	126
Получение	127
Лабораторные методы получения	127
Промышленные методы получения	129
Другие методы получения	131
Очистка	132
Удаление примесей и загрязнений	132
Влияние примесей	133
Анализ мономеров	134
Меры предосторожности и обращение с мономерами	135
Токсичность	135
Стабилизация	136
Воспламеняемость	136
Физические свойства	137
Растворимость	140
Проницаемость для инфракрасного излучения	142
Химические свойства	144
Гидролиз и гидрирование	144
Образование ацеталей	145
Присоединение галоидов и галоидоводородов	146
Присоединение карбоновых кислот и сиильной кислоты	147
Прочие химические реакции	148
Полимеризация	150
Полимеризация в блоке и растворе	150
Ионная полимеризация при низких температурах	152
Ионная сополимеризация	153
Сополимеризация свободно-радикального типа	154
Сополимеризация с производными акриловой кислоты	155
Сополимеризация с хлористым винилом и хлористым винилиденом	157
Сополимеризация с малеиновым ангидридом и его производными	158
Сополимеризация с винилацетатом и другими мономерами по свободно-радикальному механизму	160
<i>Литература</i>	<i>161</i>
А. Уорд, У. Робертс, Стирол	165
Введение	165
Получение	166
Лабораторные методы получения	167
Промышленные методы получения	169
Получение из этилбензола	169
Получение из продуктов пиролиза нефти	172
Получение из побочных продуктов	173
Очистка	174
Удаление загрязнений	174
Удаление ингибитора	174
Удаление влаги	175
Удаление твердых частиц	175
Удаление полимера	175

Вакуум-перегонка	175
Материал аппаратуры	176
Перегонный куб и кипятильник	176
Колона	176
Дефлегматор	177
Ловушка	177
Вакуум-система	177
Вода для охлаждения конденсатора	177
Сборник	177
Давление	177
Техника перегонки	178
Кристаллизация	178
Удаление фенилацетилена	179
Растворенные газы	179
Влияние примесей и загрязнений	179
Вода	180
Альдегиды	180
Перекиси	180
Этилбензол	180
Фенилацетилен	181
Сера	181
Полимер	181
Воздух	181
Другие газы	182
Хлориды	182
Дивинилбензол	182
Общие замечания	182
Анализ мономерного стирола	183
Содержание стирола	183
Показатель преломления	183
Температура замерзания	183
Точное определение степени чистоты	185
Возвратный стирол	185
Стандартный метод с применением термометра	186
Метод с применением автоматического самопишущего плати- нового термометра сопротивления	186
Объемный метод с применением уксусноокислой ртути	186
Аппаратура	187
Методика	187
Титрование бромид-броматным раствором	188
Амперометрическое определение небольших количеств стирола в воде	188
Весовой метод определения в виде нитрозида стирола	189
Определение третичного бутилпирокатехина	189
Аппаратура	189
Методика	189
Другая методика	190
Определение воды в стироле	190
Метод К. Фишера	190
Метод определения точки помутнения	190
Определение фенилацетилена	191
Метод определения при низкой концентрации фенилацетилена	191
Метод определения при высокой концентрации фенилацети- лена	192
Определение полистирола в мономерном стироле	192
Качественная проба	192

Количественное определение небольших количеств полимера . . .	192
Количественное определение больших количеств полимера . . .	192
Определение альдегидов	193
Методика определения	193
Определение остаточного мономера в полистироле	193
Плотность	194
Окраска мономерного стирола	194
Содержание перекиси в мономерном стироле	194
Другие определения	195
Определение мономерного стирола в воздухе	195
Полярографическое определение стирола	195
Определение вязкости, скорости полимеризации, присутствия дивинилбензола, хлорпроизводных, серы	195
Меры предосторожности и обращение с мономером	195
Токсичность	195
Стабилизация	196
Горючесть	199
Физические и термодинамические свойства	200
Важнейшие физические свойства	200
Зависимость физических свойств от температуры	201
Важнейшие физические свойства	201
Упругость пара	202
Плотность	202
Показатель преломления	202
Растворимость	203
Теплота гидрирования	205
Теплота полимеризации	205
Энергия активации полимеризации	205
Термодинамические свойства	207
Спектральные свойства	207
Химические свойства	207
Гидрирование	210
Окисление стирола	210
Галогидирование	211
Присоединение галоидоводородов	212
Присоединение галоидных кислородсодержащих кислот	212
Реакции с кислородсодержащими соединениями	213
Реакция с азотсодержащими соединениями	214
Присоединение соединений серы	215
Реакции с углеводородами	216
Другие реакции присоединения к двойной связи	217
Полимеризация и сополимеризация стирола	218
Полимеризация	219
Полимеризация в блоке при нагревании	219
Общие замечания	219
Механизм	225
Полимеризация в лабораторных масштабах	225
Полимеризация в промышленных масштабах	226
Непрерывная полимеризация в блоке	227
Литье полистирола в лаборатории	227
Полимеризация в растворе	228
Термическая	228
Каталитическая полимеризация в растворе	231
Полимеризация в эмульсии	235
Полимеризация в суспензии	235

Сополимеризация	236
Полимеризация в блоке	236
Чистые мономеры	236
Сополимеры с дивинилбензолом	238
Сополимеры стирола с изобутиленом	239
Сополимеры стирола, α -метилстирола и высыхающих масел	239
Стирированные алкидные смолы	243
Сополимеризация стирола и жирных кислот для получения алкидных смол	244
Сополимеры стирола и бутадиена	245
Полимеризация в растворе	246
Стирированные высыхающие масла	246
Сополимеризация стирола с хлоропреном	247
Сополимеризация в эмульсии	248
Каучуки GR-S	248
«Холодный» каучук и окислительно-восстановительные системы	252
Покрытия, получаемые эмульсионной сополимеризацией сти-	
рола и бутадиена	256
Твердые сополимеры стирола и бутадиена	257
Сополимеры стирола и изопрена	258
<i>Литература</i>	259

Редактор А. М. ЦУКЕРМАН
Технический редактор В. И. Шаповалов
Корректор А. Ф. Хлебодарова

Сдано в производство 7/1 1953 г.
Подписано к печати 25/III 1953 г.
А 02107. Бумага $60 \times 92 \frac{2}{10} = 8,5$ бум. л.
17 печ. л. Уч.-изд. л. 18,5
Изд. №. 3/1824. Цена 14 р. 95 к. Зак. 33.

4-я типография им. Евг. Соколовой
Союзполиграфпрома Главиздата
Министерства Культуры СССР.
Ленинград, Измайловский пр., 29.

**КНИГИ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ,
ВЫПУЩЕННЫЕ
ИЗДАТЕЛЬСТВОМ ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

- Вейга н д К. Методы эксперимента в органической химии. Часть I. Перевод с немецкого, 232 стр., ц. 11 р. 10 к.
- Вейга н д К. Методы эксперимента в органической химии. Часть II. Перевод с немецкого, 736 стр., ц. 37 р. 50 к.
- Вейга н д К. Методы эксперимента в органической химии. Часть III. Перевод с немецкого, 200 стр., ц. 10 р. 00 к.
- Дженкинс Г. и Хартунг У. Химия органических лекарственных препаратов. Перевод с английского, 740 стр., ц. 39 р. 20 к.
- Мономеры. Сборник статей 1. Перевод с английского, 240 стр., ц. 14 р. 80 к.
- Органические реакции. Сборник 1. Перевод с английского, 528 стр., ц. 23 р. 70 к.
- Органические реакции. Сборник 2. Перевод с английского, 532 стр., ц. 24 р. 00 к.
- Органические реакции. Сборник 3. Перевод с английского, 472 стр., ц. 24 р. 60 к.
- Органические реакции. Сборник 4. Перевод с английского, 368 стр., ц. 16 р. 20 к.
- Органические реакции. Сборник 5. Перевод с английского, 456 стр., ц. 20 р. 80 к.
- Синтез моторного топлива. Сборник 1. Перевод с английского, 180 стр., ц. 8 р. 00 к.
- Синтез моторного топлива. Сборник 2. Перевод с английского и французского, 264 стр., ц. 10 р. 30 к.
- Синтезы органических препаратов. Сборник 1. Перевод с английского, 604 стр., ц. 31 р. 15 к.
- Синтезы органических препаратов. Сборник 2. Перевод с английского, 656 стр., ц. 34 р. 40 к.
- Синтезы органических препаратов. Сборник 3. Перевод с английского, 584 стр., ц. 27 р. 50 к.
- Словарь органических соединений. В трех томах. Перевод с английского, I том — 1072 стр., II том — 892 стр., III том — 978 стр., ц. 120 р. 00.
- Сьютер Ч. Химия органических соединений серы. Часть I. Перевод с английского, 220 стр., ц. 11 р. 15 к.
- Сьютер Ч. Химия органических соединений серы. Часть II. Перевод с английского, 440 стр., ц. 21 р. 05 к.
- Сьютер Ч. Химия органических соединений серы. Часть III. Перевод с английского, 236 стр., ц. 11 р. 85 к.
- Физические методы органической химии. Под редакцией А. Вайсбергера. Том I. Перевод с английского, 584 стр., ц. 26 р. 25 к.
- Физические методы органической химии. Под редакцией А. Вайсбергера. Том II. Перевод с английского, 588 стр., ц. 31 р. 10 к.
- Химия фтора. Сборник 1. Перевод с английского, 248 стр., ц. 10 р. 60 к.
- Химия фтора. Сборник 2. Перевод с английского, 400 стр., ц. 14 р. 05 к.
- Химия фтора. Сборник 3. Перевод с английского, 342 стр., ц. 13 р. 95 к.

Книги продаются в книжных магазинах и киосках Книготорга и других книготорговых организациях, высылаются почтой наложенным платежом без задатка всеми отделами «Книга—почтой» областных, краевых и республиканских отделений Книготорга.

О П Е Ч А Т К И

<i>Страница</i>	<i>Строка</i>	<i>Напечатано</i>	<i>Следует читать</i>
120	2 сн.	диарилформамида	диарилформамидина
120	4 сн.	диарилформамида [HC(-NH)NHR]	диарилформамидина [HC(-NR)NHR]
120	табл. 5, 4 графа 7 св.	14	21
120	табл. 5, 4 графа 9, 10 и 11 св.	15	8
120	табл. 5, 4 графа 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22 и 23 св.	19	27
120	табл. 5, 4 графа 24 св.	22	3
120	табл. 5 4 графа 25 св.	30	4

Зак. 33. Мономеры.

