

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Г. В. Шаталов, А. С. Шестаков

**МОНОМЕРЫ ПРОМЫШЛЕННОГО  
ПРОИЗВОДСТВА КАУЧУКОВ**

**Часть 2**

Учебно-методическое пособие для вузов

Воронеж  
Издательский дом ВГУ  
2016

## Содержание

Введение.....	5
1. Фторсодержащие мономеры.....	6
1.1. Винилиденфторид.....	6
1.2. Трифторхлорэтилен.....	6
1.3. Перфторпропилен.....	7
2. Акриловые мономеры.....	7
2.1. Акрилонитрил.....	7
2.1.1. Получение из этилена через этиленоксид и этиленциангидрин.....	7
2.1.2. Окислительный аммонолиз пропилена.....	8
2.1.3. Получение из ацетилен и синильной кислоты.....	9
2.1.4. Синтез через ацетальдегид и гидроксинитрил.....	10
2.1.5. Получение из пропилена и оксида азота.....	10
2.1.6. Синтез прямым взаимодействием этилена, синильной кислоты и кислорода.....	10
2.1.7. Получение окислительным аммонолизом пропана.....	11
2.2. Акриловая кислота.....	11
2.2.1. Получение гидролизом акрилонитрила.....	11
2.2.2. Получение гидрокарбоксилированием ацетилен .....	12
2.2.3. Синтез парофазным окислением пропилен.....	13
2.2.4. Получение гидролизом $\beta$ -пропиолактона.....	13
2.2.5. Синтез окислительным карбонилированием этилена.....	14
2.3. Эфиры акриловой кислоты.....	14
2.3.1. Получение этерификацией акриловой и метакриловой кислот.....	15
2.3.2. Получение переэтерификацией акриловой и метакриловой кислот.....	16
2.3.3. Синтез из этиленциангидрина.....	17
2.3.4. Получение из ацетилен по Реппе.....	18
2.3.5. Получение из акрилонитрила.....	18
2.4. Акриламид.....	19
3. Мономеры для полиуретанов.....	20
4. Мономеры для силоксановых каучуков.....	23
4.1. Промышленные методы гидролиза диорганодихлорсиланов.....	25
4.1.1. Получение мономеров термической перегруппировкой линейных полисилоксанов.....	26
4.1.2. Каталитическая перегруппировка линейных полисилоксанов.....	26

## 1. ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ МОНОМЕРЫ

Мономеры, содержащие атомы фтора, применяют в синтезе каучуков специального назначения. Такие каучуки используют в производстве материалов и изделий, в которых сочетается высокая теплостойкость со стойкостью к действию агрессивных сред, масел, а также микроорганизмов.

### 1.1. Винилиденфторид

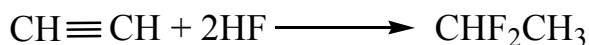
Винилиденфторид (1,1-дифторэтилен) – бесцветный газ без запаха с  $T_{\text{кип}} = 189 \text{ К}$  и  $T_{\text{пл}} = 129 \text{ К}$ ,  $d_4^{20} = 0,580 \text{ г/см}^3$  при  $298 \text{ К}$ .

В промышленности этот мономер синтезируют дегидрохлорированием 1,1-дифто-1-хлорэтана при  $873\text{--}973 \text{ К}$ . Последний образуется в процессе фотохимического хлорирования 1,1-дифторэтана при  $293\text{--}343 \text{ К}$  в течение  $20\text{--}90$  секунд. Процесс проводят в присутствии теплопроводящего материала (например, опилок никеля) под давлением. Получение протекает по схеме



Выход винилиденфторида на прореагировавший исходный продукт составляет более  $98 \%$ .

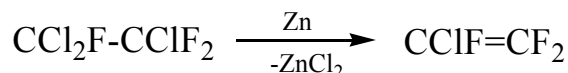
Используемый в синтезе 1,1-дифторэтан может быть получен гидрофторированием ацетилена без выделения в чистом виде согласно схеме



В этом случае применяют катализатор, который получают пропиткой  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  раствором соли висмута с добавкой марганца.

### 1.2. Трифторхлорэтилен

Трифторхлорэтилен (перфторвинилхлорид)  $\text{CClF}=\text{CF}_2$  представляет газ с  $T_{\text{кип}} = 246,2 \text{ К}$ ,  $T_{\text{пл}} = 115,8 \text{ К}$ ,  $n_D^{20} = 1,3960$ ,  $d_4^{20} = 0,934 \text{ г/см}^3$ . Синтез осуществляют жидкофазным дехлорированием в среде метанола при  $323\text{--}423 \text{ К}$ ,  $2 \text{ МПа}$  в присутствии цинка в качестве катализатора по схеме



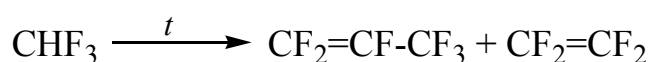
Газофазное дехлорирование протекает в среде водорода при  $763\text{--}823 \text{ К}$  и  $0,1 \text{ МПа}$ .

### 1.3. Перфторпропилен

Перфторпропилен (гексафторпропилен)  $\text{CF}_3\text{--CF=CF}_2$  – бесцветный газ без запаха с  $T_{\text{кип}} = 243,6 \text{ К}$  и  $T_{\text{пл}} = 156,2 \text{ К}$ , нерастворим в воде. Благодаря наличию группы  $\text{--CF}_3$ , проявляющей большое электроакцепторное действие и эффект сопряжения, мономер является одним из реакционноспособных по отношению к нуклеофильным реагентам фторолефинов.

Мономер получают гидролизом фторуглеродов. Для этого используют дифторхлорметан (фреон-22), тетрафторэтилен и др. Процесс проводят при 873–973 К.

Перфторпропилен может быть синтезирован совместно с перфторэтиленом при пиролизе фтороформа:



Продукт выделяют экстракцией.

## 2. АКРИЛОВЫЕ МОНОМЕРЫ

Акриловые мономеры широко используют в синтезе акрилатных каучуков, характеризующихся тепло-, озono- и кислородостойкостью, устойчивостью к действию УФ-излучения, а также низкой газопроницаемостью.

### 2.1. Акрилонитрил

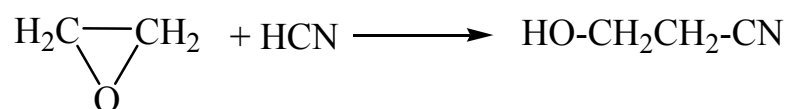
Акрилонитрил (нитрил акриловой кислоты, цианистый винил) – бесцветная жидкость с характерным запахом;  $T_{\text{пл}} = 190 \text{ К}$ ;  $T_{\text{кип}} = 350,3 \text{ К}$ ;  $d_4^{20} = 0,8064 \text{ г/см}^3$ ;  $n_D^{20} = 1,3914$ .

Смеси с воздухом от 3,05 до 17,0 об. % взрывчаты, токсичны. Со многими органическими растворителями смешивается в любых соотношениях.

В промышленности применяют в основном шесть методов получения акрилонитрила.

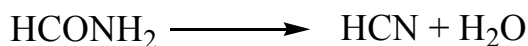
#### *2.1.1. Получение из этилена через этиленоксид и этиленциангидрин*

Этот метод является одним из первых, применяемых в промышленности. Вначале синтезируют этиленциангидрин из этиленоксида и синильной кислоты:



Процесс проводят при 323–343 К в присутствии основных катализаторов (например, триэтанолamina) и давлении 0,20–0,25 МПа. Продукт-сырец содержит до 91 % основного вещества.

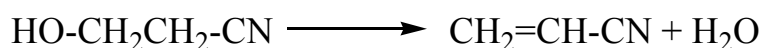
Используемую при синтезе синильную кислоту можно получать взаимодействием  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (90 %) с 25%-м раствором цианида натрия. Дешевле и проще получать синильную кислоту дегидратацией формамида:



Наряду с основной реакцией синтеза акрилонитрила из этиленоксида и синильной кислоты, протекают побочные превращения, связанные с гидролизом, взаимодействием этиленциангидрина с акрилонитрилом. Возможно образование высокомолекулярных соединений.

С целью очистки от побочных продуктов основного характера сырец промывают 13–17%-м раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Избыток кислоты далее нейтрализуют водным раствором соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

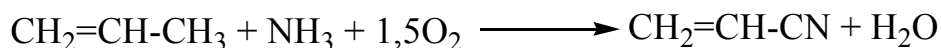
Процесс дегидратации этиленциангидрина осуществляют в жидкой фазе при 443–483 К по схеме



на оксиде магния или в газовой фазе на активном оксиде алюминия в качестве катализаторов.

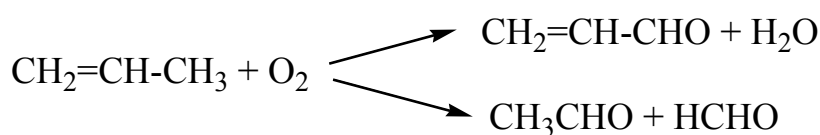
### 2.1.2. Окислительный аммонолиз пропилена

Процесс основан на превращении пропилена, аммиака и кислорода:



Эта реакция лежит в основном промышленном методе получения акрилонитрила. Смесь исходных веществ пропускают через твердый висмут-фосформолибденовый катализатор при 673–773 К и давлении не выше 0,4 МПа. Катализаторная смесь может быть нанесена на различные инертные сорбенты. Это так называемые триггерные катализаторы. Последние отличаются повышенной механической и термической стойкостью, а кроме того, они могут содержать низкое количество ценных металлов – висмута и молибдена.

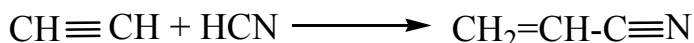
Процесс получения акрилонитрила окислительным аммонолизом пропилена протекает с образованием побочных реакций, таких как



и ряда других. Для уменьшения образования побочных продуктов, которые затрудняют очистку акрилонитрила, аммиак подают в небольшом избытке.

### 2.1.3. Получение из ацетилена и синильной кислоты

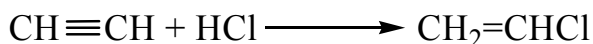
Способ, основанный на жидкофазном гидроцианировании ацетилена, осуществляют в присутствии катализаторов, способных образовывать комплексные соединения как с ацетиленом, так и с синильной кислотой:



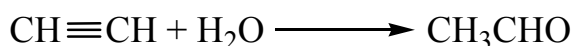
Катализаторами могут быть кислые водные растворы  $\text{CuCl}$ , которые содержат хлорид аммония и хлориды щелочных металлов ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ). Процесс протекает с образованием ряда побочных продуктов. Проходит димеризация и тримеризация ацетилена с моновинилацетиленом и с дивинилацетиленом:



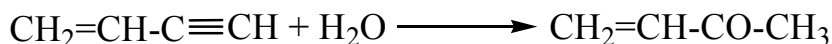
Гидрохлорирование ацетилена приводит к образованию винилхлорида:



Наблюдается гидратация ацетилена в ацетальдегид:



Возможны дальнейшие превращения образующихся побочных продуктов, как, например, гидратация моновинилацетилена в метилвинилкетон:



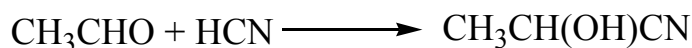
Протекают и другие превращения.

Процесс синтеза акрилонитрила включает ряд основных стадий. Вначале проводят компримирование свежего и циркулирующего ацетилена до избыточного давления 0,10–0,15 МПа. Затем осуществляют синтез акрилонитрила из ацетилена и  $\text{HCN}$ . После этого проводят выделения акрилонитрила-сырца из реакционных газов.

Далее осуществляют очистку циркулирующего ацетилен из примесей. В дальнейшем ведут очистку акрилонитрила-сырца и тонкую его очистку. Катализаторный раствор подвергается регенерации.

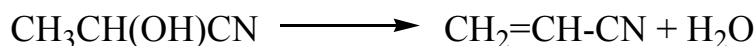
#### ***2.1.4. Синтез через ацетальдегид и гидроксинитрил***

На первой стадии взаимодействием ацетальдегида и синильной кислоты получают гидроксинитрил:



Процесс ведут при 283–293 К и рН 7,0–7,5. Выход гидроксинитрила достигает 98 %.

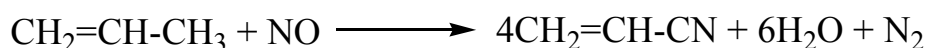
Вторая стадия предусматривает дегидратацию гидроксинитрила с образованием акрилонитрила:



С целью предотвращения обратного разложения акрилонитрила на ацетальдегид и HCN процесс ведут при 600–700 К и времени контакта менее 3 секунд. Выход акрилонитрила в расчете на ацетальдегид достигает 90 %.

#### ***2.1.5. Получение из пропилена и оксида азота***

Промышленное получение акрилонитрила осуществляют по схеме



Процесс протекает при атмосферном давлении и температурном интервале 723–823 К. В качестве катализатора используют оксид серебра, нанесенный на оксид кремния. Могут применяться оксиды таллия и щелочно-земельных металлов. Выход целевого продукта в расчете на пропилен составляет около 79 %.

#### ***2.1.6. Синтез прямым взаимодействием этилена, синильной кислоты и кислорода***

Синтез акрилонитрила проводят при 603–633 К над катализаторами. Их получают на основе никеля или палладия, нанесенными на оксид алюминия: