

異 戊 二 烯

PNINA SPITNIK 原著

科 学 出 版 社

異 戊 二 烯

目 錄

一、導言	1
二、製造	1
I. 製備方法	1
1. 由萜類化合物制取	2
2. 由乙炔制取	3
3. 由醇類化合物制取	4
4. 由醛類和酮類化合物制取	5
5. 由鹵化烴類化合物制取	6
6. 由甲基氮戊圓制取	6
II. 由石油熱裂餾分的工業制法	6
1. 處理	6
2. 由混合物中提取異戊二烯	7
III. 精制	8
1. 雜質的影響	8
2. 蒸餾	9
3. 用二氧化硫精制	9
4. 乙炔和醛類等雜質的除去	9
5. 分析	9
IV. 儲運及注意事項	10
1. 穩定處理	10
2. 易燃性	10
三、物理性質	10
I. 一般物理性質	11

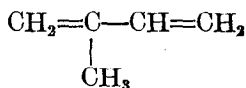
II. 容积膨胀率	11
III. 折光率与温度的关系	11
IV. 热容熔化热与熵	12
V. 燃烧热	13
四、化学性质	14
I. 卤素的加成	14
II. 卤化氢的加成	14
III. 次卤酸的加成	15
IV. 与硫酸的反应	15
V. 还原反应	15
VI. 热解	15
VII. 与二氧化硫的反应	16
VIII. 与硫化氢的反应	16
IX. 缩合反应	16
五、聚合反应	17
I. 热聚合	17
II. 高压聚合	18
III. 催化聚合	18
IV. 乳液聚合	19
六、文献	20

異 戊 二 烯

普宁納·斯宾脫尼克(Pnina Spitnik)

一、导 言

自从發現異戊二烯(2-甲基丁二烯-[1,3])是橡膠經的基本構造單位以來,異戊二烯曾引起人們很大的重視。在十九世紀的許多化學家中,格列魏利·威廉斯(Greville Williams)^[81]首先从分解蒸餾橡膠所得的一些主要产物中分离出異戊二烯。威廉·梯尔登(William Tilden)^[74]又从分解蒸餾橡膠和热解松节油蒸汽得到異戊二烯,並在 1184 年确定異戊二烯的構造式为:



后来他又用濃鹽酸使異戊二烯聚合,得到一种坚韧的橡膠狀化合物。这种聚合物要比已知的其他一些合成产物对天然橡膠更有化学方面的近似性。現在已广泛地採用異戊二烯以制造異丁橡膠、某些氯丁橡膠、丁苯橡膠等类型的合成彈料。此外在萜类化合物的天然合成和植物細胞形成的过程中,異戊二烯可能也起着一定的作用。

二、制 造

I. 制备方法

迄目前为止,在美国大部分的異戊二烯是从裂解石油餾分中得来。其他重要的工業方法和實驗室法制备異戊二烯的来源为:

- a. 萜类化合物
- b. 乙炔
- c. 醇类化合物

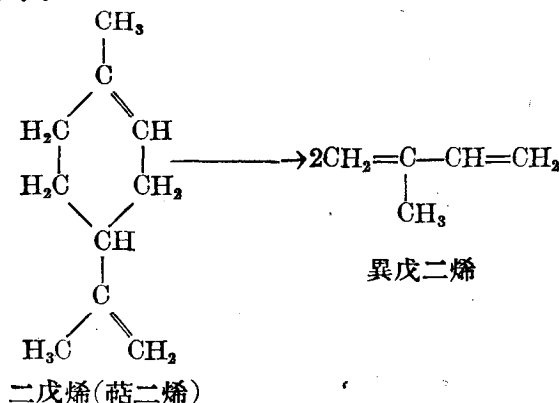
d. 醛类和酮类化合物

e. 卤化烃类化合物

f. 甲基氮戊环

1. 由萜类化合物制取：

大多数的萜类化合物，都是异戊二烯的二聚物，加热时裂为两个异戊二烯分子。



很多的研究工作者从萜类化合物的分解中得到高产率的纯异戊二烯。哈利斯(Harries)和哥特罗勃(Gottlob)^[30,33]用白热的硅碳刚石浸入含有松节油或二戊烯的烧瓶中使分解成异戊二烯。斯道丁格(Staudinger)和克列渥(Klever)^[70,71]建议在20—30毫米或更低的压力下，将萜类化合物用氮稀释通过赤热的铂线圈。但就一般情形而论，萜类化合物中要以二戊烯(*d,l*-萜二烯)所产的异戊二烯产率最高，但在工业上生产异戊二烯对于采用何种萜类化合物並無详细报导^[59]。

得维希(Davis)等人^[18]曾用如图1的装置使萜类化合物解聚。以电热的铂线圈或镍铬电阻线作为热解线圈。虽然线圈是浸入于液体萜中，但热解实际是在蒸汽状态下进行，因线圈的温度为750°C，已使其周围的液体气化。当异戊二烯生成时，即被其周围沸腾的液体所冷却，并迅速从反应介质中移出。热解时最好将电压适当地调整使热解产物生成的速度大约为每分钟5毫升。在这种情况下，电

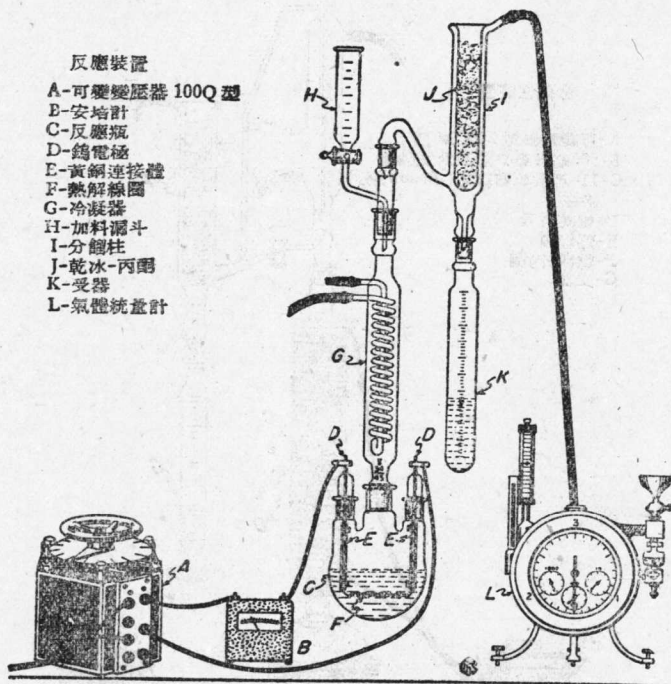


圖 1

能消耗量大約為 750 瓦特，生成 1 克的異戊二烯電能消耗量小於 5 瓦特-小時。熱解產物可用如圖 2 中的短的玻璃布律恩 (Bruun) 蒸餾柱分餾。

倘若將這反應在 75 毫米減壓下或存在有聯苯或苯作稀釋劑時進行，則所得異戊二烯的產率最好。例如反應在 75 毫米減壓下進行，其最好總產率為 61%，而在常壓時則僅約 54% 的產率。在此反應中主要的雜質為三甲基乙烯。

2. 由乙炔制取：

在工業上都採用乙炔以制备異戊二烯及其他的一些二烯類化合物。有一種合成方法是使乙炔和丙酮鈉縮合。生成的甲基丁炔醇於鋅存在下進行氫化可得甲基丁烯醇，經脫水則得異戊二烯^[7]。

分馏柱装置

- A-可變變壓器 200CM 型
B-500毫升磨口燒瓶及加熱器
C-11-理論板布律恩 (Bruun) 分
 餾柱
D-電熱外套
E-蒸餾頭
F-乾冰-丙酮
G-受器

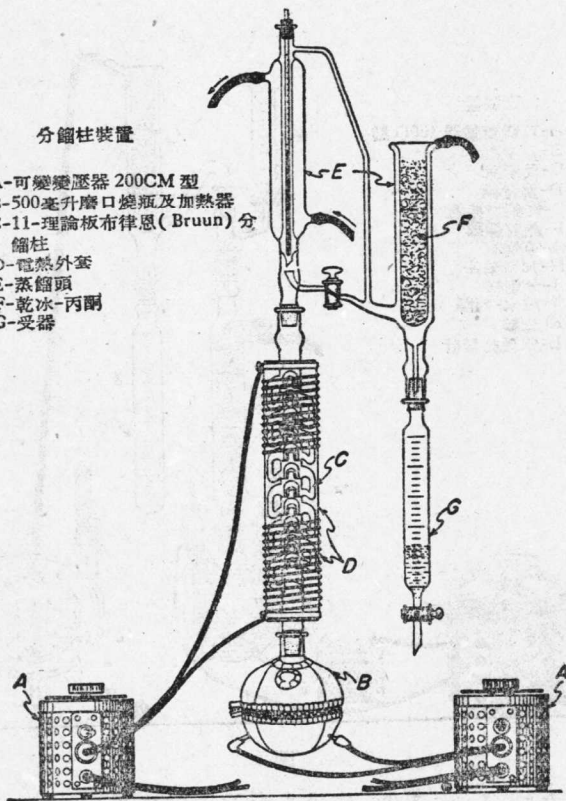
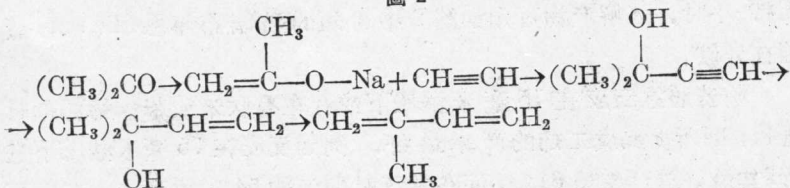


圖 2



在文献上还有由乙炔制备异戊二烯的其他方法^[42]。

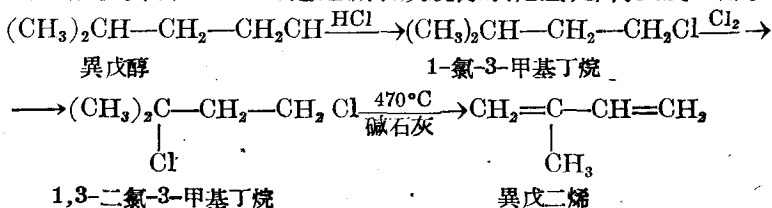
偏二甲丙二烯或 3-甲丁炔-[1]^[43]，在温度 300°C 和 20—30 毫米汞柱压力下，並以氯化鋁作催化剂时，可使轉变为异戊二烯。

3. 由醇类化合物制取：

从异戊烷衍生而来的四种同分异构戊醇，用氢氯酸、氢溴酸、鹵

化磷或鹵氧化磷处理,使羟基为氯或溴所代替后,可使转变为異戊二烯。

另一种方法^[60,64]系以異戊醇与干燥的氯化氢共热得出1-氯-3-甲基丁烷;再以氯与1-氯-3-甲基丁烷起反应得到相应的二氯3-甲基丁烷;最后使其於470°C时通过碱石灰脫除氯化氢,即得異戊二烯。



其他一种方法,系先将戊醇类脱水而成戊烯类,再通过赤热管即得異戊二烯^[61]。

霍夫曼(Hoffman)和卡特列(Coutelle)^[18]曾从对甲酚中制得純異戊二烯,其法系先将对甲酚氯化成甲基环己醇,再氧化为甲基己二酸,然后把甲基己二酸轉化为二酰胺,再轉化为二胺化合物,最后將二胺化合物如同制造丁二烯时一样地徹底甲基化,蒸馏生成的二季鹼則得純異戊二烯。異戊二烯也可在500—600°C的高温下並有鉄或無水氧化鋁存在时^[9],从热解甲基环己醇蒸气而得。

甲基丁二醇也可用来制造異戊二烯,其制造法与从異戊醇制备異戊二烯的方法同。先使甲基丁二醇鹵化,再將此二溴化物和叔胺化合物一同处理即得純異戊二烯。2-甲基丁二醇-[1,3]於磷酸、磷酸三鈉或赤磷等存在下加高热也可轉变为異戊二烯^[43]。

最近有一專利,系以一种芳香族含氮鹼与一强酸所構成的鹽化合物,如苯胺氫溴酸鹽或苯胺苯磺酸鹽^[32],使不飽和醇脫水而得異戊二烯。其他一些能使不飽和醇脫水的物質有無水硫酸鎂^[76],硫酸,無水草酸^{[3][註]}或硫酸氫鉀。

4. 由醛类和酮类化合物制取:

关于从醛类化合物合成異戊二烯的方法累有文獻記載。当戊醛

[註]原文 oxalic sulfate 誤,按所引英国專利改正为硫酸,無水草酸——(譯者註)。

蒸气在减压情况下於500—600°C通过硅酸鋁时可轉变为異戊二烯^[35]。当丙酮与溴乙烯和鋅於150°C共热4小时,产生丁二烯、異戊二烯与聚萘类的混合物^[49]。

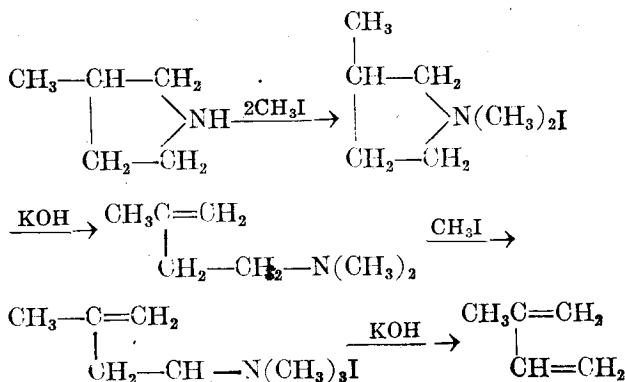
甲醛与戊烯縮合生成三甲基二氧六圓,於250°C用酸性磷酸鹽催化剂使其脫水則得異戊二烯^[25]。

5. 由鹵化烴类化合物制取:

異戊烷的二鹵衍生物当存在有鹼性催化剂如苯胺^[6,52],加热时即裂解为異戊二烯和二氯化氫分子。美列季考斯基(Merejkowsky)提供了从3-溴-2-甲基丙烯-[1]制备異戊二烯的實驗室方法^[54]。其他飽和与不飽和烴的鹵化物已在本文其他节內提到,它們是作为从石油烴或煤餾油烴来合成異戊二烯时的中間产物。

6. 由甲基氮戊圓制取:

以往實驗室制备異戊二烯的古典方法,是將甲基氮戊圓徹底甲基化^[28],其法如下:



II. 由石油热裂餾分的工業制法

1. 处理:

热裂石油时所得液体产物是一种复杂的混合烴,其成分視热裂时所用的方法而有所不同。虽然可从上述混合物中直接提出小量的異戊二烯,但工業方法一般都先將該混合物經過热处理或催化处理以增加此項二烯烴的濃度。

从石油分餾出来的非純淨的戊烷与丁烷的餾分可用适当的方法处理,如經基化和脫水,脫氫,氯化 and 脫除氯化氫等等,即能生成異戊二烯。異戊烷的蒸气用紫外線照射可使氯化成一氯異戊烷的兩種異構物。用氫氧化鈣在 450°C 下处理使脫除氯化氫而成三甲基乙烯。后者經繼續氯化並裂出氯化氫,即得異戊二烯^[2,41]。倘若先將異戊烷鹵化成二氯異戊烷,再与氯化鋇在高温下加热可直接得到異戊二烯和氯化氫^[5]。

三甲基乙烯(2-甲基丁烯-[2])在温度 $900-100^{\circ}\text{C}$ 間与压力 $30-60$ 毫米汞柱下,作用 $0.03-0.5$ 秒即能脫氫成戊二烯,且無需催化剂。然后以蒸餾法使異戊二烯与副产物甲烷和丁烯分离^[27]。

哥林(Gorin)与阿布納得(Oblard)最近建議熱解2-甲基戊烯^[註1]丙烯的二聚物,来制造異戊二烯^[29]。將丙烯於 360°C 与每平方吋 40 磅压力下通过鋁硅膠催化剂可以进行二聚作用。此項二聚物可於 800°C 与常压下並有氮存在时熱解之。

另外一个制造異戊二烯的方法,是以水蒸汽作稀釋剂使环烯熱解。1-甲基环己烯於 690°C 与常压下並有 $1.5-4$ 容积的水蒸汽存在时可轉化为乙烯和異戊二烯^[86]。

2. 由混合物中提取異戊二烯:

因为五碳烯烴和二烯烴的沸点很相近,实用上採取分餾的方法很难將它們有效地完全分开。有些水溶性的含碳、氫、氧的物質,其沸点在 $20-65^{\circ}\text{C}$ 之間者可適合於烯烴选择提取之用。高沸点的石臘系油,例如紐濟油(Nujol)^[註2]与煤油时常用來加入於混合物中,使选择提取能在較為便利的温度下进行,無需昂貴的冷却处理。值得推荐的具有选择性的溶剂有乙醛、丙醛、氧化丙烯、甲酸甲酯、甲醇、檸檬酸三乙酯与磷苯二甲酸二甲酯等^[68,84]。

这些溶剂非但適合於用来选择提取烯烴,同时也能用作共沸分餾法除去混合物中戊烯时的歛集剂^[83]。例如碳氫化合物的混合物中約含有 71% 的異戊二烯而主要的雜質为2-甲基丁烯^[1]时,可於

[註1] 原文为2-甲基戊烷,譯者据原文所引文献改正——(譯者註)。

[註2] 紐濟油 Nujol 是一种藥用重油的商業名称——(譯者註)。

一容积中加入 1.3 容积的甲酸甲酯即能产生 97—100% 純度的蒸餾产品。如分餾此混合物时不加甲酸甲酯就很难得到大於 91% 純度的異戊二烯。

通常环戊間二烯雜質变成二聚物时即易於除去。此項二聚物可在 40—170°C 和加压下形成, 且最好不要有氧气存在。若要把茂环戊二烯全部除去, 可能必需这样重复处理数次, 再用蒸餾法除去此項二聚物。剩下的異戊二烯与戊二烯-[1,3] 可用分餾法分离之。

一种优良的从五碳烴类混合物中来回收異戊二烯的方法, 是用液体二氧化硫处理並随后將生成的二烯烴的碲类化合物分解^[26,62,78]。在加压下用液体二氧化硫处理烴类混合物, 使戊二烯类变为單碲化合物, 环戊間二烯变为聚碲化合物。急驟蒸發以除去过量的二氧化硫和未經作用的烯烴与烷烴, 可以选择地收集二烯烴。环戊間二烯的聚碲化合物在 180°C 以下为固体, 只需用机械方法就能把它們从液体碲里除去。戊二烯-[1,3] 与異戊二烯的碲化物在 120°C 时同时分解, 这样就造成了利用它們的熔点进行分离上的困难。但戊二烯-[1,3] 的碲分解速度非常快, 倘若这分解作用在較低的温度下, 70—115°C 进行, 並將分解生成物立刻除去, 这样就能將戊二烯-[1,3] 全部除去, 並不影响異戊二烯的碲化物。

III. 精制

1. 雜質的影响:

商品異戊二烯中, 可能含有小量的雜質, 这些雜質對於由異戊二烯生成的聚合物的分子量及其性質有很大的影响。饱和烴类倘若其濃度小於 1%, 对聚合速率無影响。烯烴, 特別是二烯烴, 可能常存在从石油而来的異戊二烯中, 則妨碍其在乳濁液中进行聚合^[24]。这类雜質为戊二烯-[1,3] 和乙烯基乙炔。戊二烯-[1,4] 与环戊間二烯對於聚合的阻滯作用更为显著。同样地, 利用其他原料例如乙炔和醛类化合物制出的異戊二烯, 为防止对聚合有干扰起見, 在使用前必須加以提純。还有一些防止單体早期自行聚合的稳定剂, 在聚合前也須除去。从制造过程中帶來的其他一些可能含有的雜質, 是一些硫化物, 例如低級硫醇和二硫化碳, 这些也能阻止聚合作用到頗大的

程度，因而必須除去。

2. 蒸餾：

弗來林(Fryling)^[28]敘述的方法，系採用效率達 35 個理論版的分餾柱來分餾大量的商品規格異戊二烯(96%純度)。所得的異戊二烯用叔丁基隣苯二酚 0.05% 使之穩定，其純度以克分子百分率計可增至 99.8%。蒸餾鍋和餾頭的溫度分別保持在 82°C 和 71°C，所用蒸汽的壓力則為每平方吋 40 磅。

3. 用二氧化硫精制：

通過晶體的**氫**類化合物和亞**氫**類化合物的生成，可以得到高純度的異戊二烯。弗朗克(Frank)等^[24]敘述一個方法從環狀**氫**收集異戊二烯。在處理之先分別以 5% 氫氧化鈉、2% 硫酸氫鈉、5% 乙酸鉍鎢和水洗滌異戊二烯數次，然後將液體二氧化硫、異戊二烯、甲醇和對苯二酚一同置入封閉罐內，於 50°C 加熱，即得**氫**的沉淀物。將**氫**的晶体加熱至 135—140°C 使異戊二烯再生，再用氮流使其通過洗滌和干燥器，並在 200 毫米壓力下用于冰使異戊二烯冷凝。

从晶体亞**氫**使異戊二烯純化，晶体亞**氫**的生成，是將異戊二烯、鹽酸的酒精溶液和二氧化硫封入玻璃管中在 42°C 的水浴上加熱一短時間，其生成物利用蒸餾法除去二氧化硫和未化合的**氫**，待冷卻后，能溶於熱水的亞**氫**即從蒸餾后殘留液中結晶而出，加熱分解即得純異戊二烯^[53]。

4. 乙炔和醛类等雜質的除去：

利用乙炔或醛類化合物制成的異戊二烯，可用鈉處理使異戊二烯與乙炔或醛類化合物分開。在低於 100°C 的溫度下，將異戊二烯迅速通過懸浮有分散得很細的鈉的二甲苯。經過此項處理后除去乙炔和醛类等雜質的效果可使遺留在產物中的乙炔只有 0.0144%，而醛類則只有 0.001%^[67]。

5. 分析：

用溴或碘測定不飽和**氫**的分析方法來分析二烯**氫**是不適當的，因為二烯**氫**在試驗條件下有如烯**氫**，只能加入兩個鹵素原子，不能加入四個鹵素原子。但二烯**氫**在低溫催化加**氫**時，很容易添加四個**氫**

原子,所以瓦特門(Waterman)和范威士頓(van Westen)^[80]建議從此項氫的加成值確定異戊二烯的純度。

含有大量異戊二烯的混合物中,異戊二烯的分析法是將試樣與濃鹽酸振盪 6 小時使成異戊二烯和二分子氯化氫的加成物(2,4-二氯-2-甲基丁烷),於 130—140°C 分餾可得此項純產物。

異戊二烯的純度,可用質譜儀和紅外線方法來進行可靠的分析。

IV. 儲運及注意事項

1. 穩定處理:

提純的異戊二烯在運輸和儲藏時,須加入少量的穩定劑以防止聚合以及單體的變質。為此目的,通常系加入 0.05—0.06% 叔丁基磷苯二酚於異戊二烯中。這些穩定劑很容易除去,當應用時可先用 5% 氫氧化鈉溶液洗滌數次繼用蒸餾水洗即可。若利用魏氏蒸餾柱(Vigreux column)進行分餾,則清除更為完全。

將 1—5 個碳原子的脂族伯、仲和叔胺類化合物,溶解於酸的水溶液中,當其用量以重量計為 0.001%—1.0% 時,適合作為防止異戊二烯聚合的阻化劑。通常應用的阻化劑有氨、苯胺、氨基酚、環己胺和 2-氨基氮苯^[63]。當單體應用時,這些胺類化合物可用含 1—10% 重量計的鹽酸或硫酸的水溶液使從烯烴中洗掉。

2. 易燃性:

異戊二烯具有易燃性,因之儲運和使用时其注意事項同於其他易燃性液体和气体。運輸時須放入鋼筒或鋼制運油鐵路貨車。異戊二烯的小量運輸以不超過 10 加侖為佳^[48]。

三、物理性質

異戊二烯在常溫下為無色揮發性的油狀液体。在液体空氣溫度時,X射線分析的結果表現其為玻璃狀結構^[15]。異戊二烯不溶於水但易溶於醇、醚和其他有機溶劑。

很多的研究工作者所發表的異戊二烯的物理常數有很大的分歧。這種不同的數值散見於各種文獻中的原因是由於試樣的不純以及操作技術的不精確。美國國家標準局的報告中有關於異戊二烯物

理性質非常精確的測定^[10]。該測定所用異戊二烯系從二戊烯(萘二烯)蒸汽制備並經過三次蒸餾，其法系根據哈里斯(Harries)與哥特羅勃(Gottlob)的異戊二烯燈法(isoprene lamp method)^[33]，並經惠特培(Whitby)與克羅齊(Crozier)予以改良^[85]。除凝固點反膨脹性外，所有測定均在蒸餾後5小時內進行。凝固點和膨脹性測定所用的樣品系分別在8°C的溫度下冷卻兩天和幾星期。樣品的純度證明為當以標準尺寸的微分沸點計測定沸騰液和冷凝蒸汽的溫度時，其溫度差為 $\pm 0.003^\circ\text{C}$ 。此項測定的結果如表I。

I. 一般物理性質

表I 一般物理性質

沸點, °C, 壓力 760 毫米	34.076 $\pm$ 0.003
壓力改變對於沸點的影響, $\frac{dt}{dp}, ^\circ\text{C}$	0.0382
凝固點, °C	-146.8 $\pm$ 0.2
(實驗數據作圖如圖3)	
密度, D_4^{20} , 克/毫升	0.6805 $\pm$ 0.0001
折光指數, n_D^{20}	1.42160 $\pm$ 0.00005
20°C 時克分子折光率, 毫升/克分子	25.39 $\pm$ 0.3
氣化潛熱, 在沸點時, 千卡/克分子	6.7
氣化潛熱, 在沸點時, 千焦耳/克分子	25.9

II. 容積膨脹率

美國國家標準局測定了異戊二烯的容積膨脹率或容積膨脹的溫度系數, $\frac{1}{V} \frac{dV}{dt}$ 。V 表示在攝氏溫度 t 時的容積, 系用膨脹計測定的值, 測定的範圍從接近凝固點起一直到將近沸點。每次測定的溫度範圍為 20°C, 並以高度對溫度作成曲線, 從曲線的斜率計算出每次測定的平均溫度的膨脹, 並繪成圖 4, 圖中每一點均代表一單獨系列的測定結果^[10]。

III. 折光率與溫度的關係

用水套式阿俾(Abbe)折光計測定從 9—30°C 的折光率, 並以

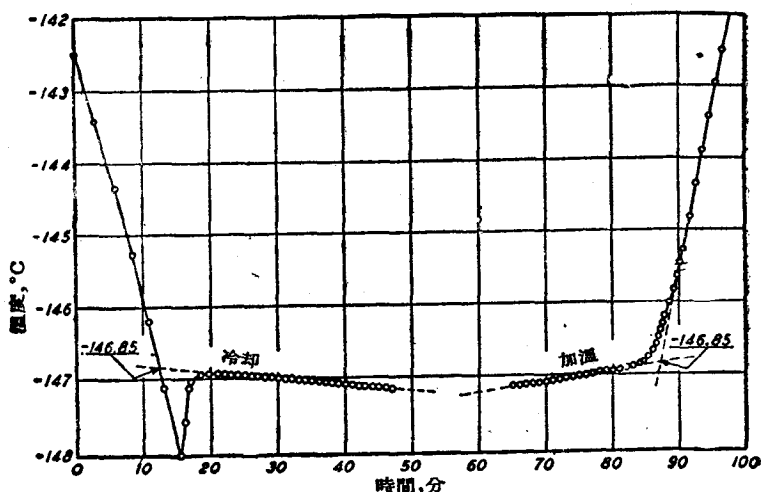


圖 3. 冷却法和加温法異戊二烯之液态-固态转变温度的测定

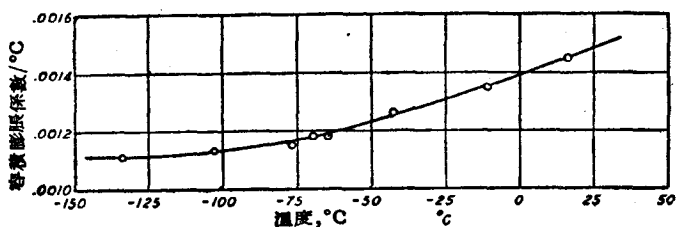


圖 4. 液体異戊二烯的容积膨胀率 $\frac{1}{V} \frac{dV}{dt}$ 与温度的关系

蒸馏水作为标准进行校正，將測定結果作圖如圖 5。根据这些測定的結果，任何温度的折光率 n_D 可按下式計算之：

$$n_D = 1.43472 - 0.656 \times 10^{-3}t.$$

IV. 热容熔化热与嫡

后来美国国家标准局又在 20—300°K 間进行热容的測定^[11]，異戊二烯热容的測定結果如下：

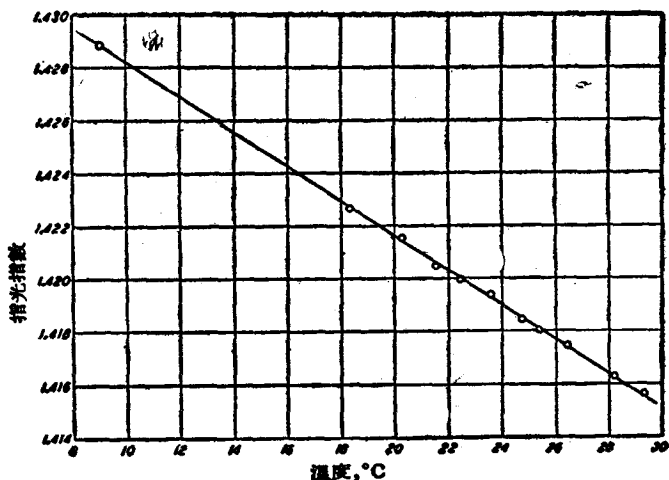


圖 5. 異戊二烯的折光指数与温度的关系

热容, 20°K	11.8 焦耳/克分子-度
热容, 100°K	64.7 焦耳/克分子-度
热容, 298.2°K(25°C)	152.6 焦耳/克分子-度

在熔点 126.4°K (-146.8°C) 时的熔化热测定为 4830 ± 15 焦耳/克分子。由热容的数据算出在 25°C 时熵的数值为 229.3 ± 1.0 焦耳/克分子-度。

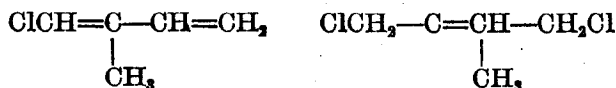
V. 燃烧热

液体異戊二烯在 25°C 和一大气压下, 从彈式量热器中所得 CO_2 的量所算出的燃烧热为 3156.9 ± 1.6 国际千焦耳/克分子^[46]。由異戊二烯的气化潜热为 25.9 国际千焦耳/克分子計算气体異戊二烯的燃烧为 3182.9 ± 1.7 国际千焦耳/克分子。

四、化学性質

I. 卤素的加成

異戊二烯和氯在四氯化碳溶液中攪拌数小时,能使異戊二烯氯化。瓊斯(Jones)与威廉斯(Williams)^[42]提出氯化異戊二烯所得的混合物其主要产物如下:

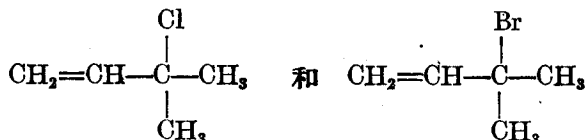


沸点=50.4°C(压力 100 毫米) 沸点=93°C(压力 50 毫米)

在上述操作过程中还有小量的其他的低沸点的氯化物也同时产生。在 0°C 时於異戊二烯的三氯甲烷溶液中加入溴时,所得为两种二溴化合物,但以 1,4 加成物佔优势^[72]。倘若加过量的卤素,可得到異戊二烯的四卤化合物。

II. 卤化氢的加成

一分子的氯化氢或溴化氢在 -20°C 时与異戊二烯分別構成



克来孙(Claisen)等^[14]发现倘若加入过量的溴化氢,或使生成物放置較長時間,上列产物則異構化为 1,4 加成物。产物不是 3-溴-3-甲基丁烯-[1],(其沸点在 40 毫米时低於 50°C),而是 2-甲基-4-溴丁烯-[2],其沸点在 40 毫米时为 50—51°C。

阿斯琴(Aschan)^[12]用已經过干燥氯化氢饱和了的濃鹽酸处理異戊二烯的一分子鹽酸的加成物,制得異戊二烯的二分子鹽酸加成物。溶解於冰醋酸中的異戊二烯可直接加入二分子卤化氢。各种脂类化合物可由異戊二烯的二分子鹽酸的加成物和所需的酸的金属衍生物相作用得之。这些化合物广泛用於香料、肥皂和藥物中,並可用作溶剂和增塑剂^[66]。

⁴⁰ 卤化氢的各种加成产物可表示如下: