

丁 二 烯

SYLVIA POLSTEIN 原著

科 学 出 版 社

丁 二 烯

Sylvia Polstein 著

刘达夫 閔君秀 楊希言 譯
刘达夫 高国經 校

*

科学出版社出版 (北京朝陽門大街117号)
北京市書刊出版業營業許可証出字第061号

中国科学院印刷厂印刷 新华書店总經售

*

1958年7月第一版	书号:1251 印张:15/16
1958年7月第一次印刷	开本:850×1168 1/32
(京)0001-4,055	字数:24,000

定价: (10) 0.22 元

SYLVIA POLSTEIN

BUTADIENE

Interscience Publishers, Inc.

1949

內 容 介 紹

本書系“單體(Monomers)”叢書的中譯本十四種單行本之一(單行本出齊後合成一冊叢書)。這些單體是用於製造塑料及合成橡膠等工業的原料。本書扼要地敘述了二烯單體各種合成和精制方法,並介紹了它的儲運方法、物理性質、化學反應及聚合方法。

丁 二 烯

目 錄

一、 导言	1
二、 制造	1
I. 烴类的热解	1
1. 由环己烯合成的实验室法	1
2. 由丁烷, 丁烯脱氢法	3
3. 热解环己烷法	4
II. 由炔系化合物制造法	4
III. 由醇类、醛类和酮类化合物制造法	5
1. 乙醇	5
2. 乙醛	5
IV. 由卤化烴类化合物制造法	6
V. 由氨类化合物制造法	6
三、 精制	7
I. 分餾	7
II. 溶剂提取	8
III. 氯化亞銅处理	8
IV. 硫化物处理	9
V. 純度的分析	9
1. 应用順丁烯二酸酐的縮合反应	9
2. 用硝酸汞吸收和氫化	10
3. 紅外線測定	10
4. 炔系雜質的測定	11
5. 水分的測定	11

四、储运及注意事项	11
I. 爆炸的危险	11
II. 毒性	12
III. 稳定处理	12
IV. 储运容器	12
五、物理性质	13
I. 一般物理常数	13
II. 液体丁二烯在饱和压力时的粘度和密度	14
III. 蒸气压	14
IV. 溶解度	15
V. 液体丁二烯的比重	16
VI. 潜热和比热	17
VII. 液体丁二烯的聚合速率	18
六、化学反应	18
I. 卤化氢的加成	18
II. 卤素的加成	19
III. 和二氧化硫的反应	20
IV. 氢化	20
V. 氧化	20
VI. 臭氧化	20
VII. 和芳香族烃的缩合反应	20
VIII. 提尔斯-阿尔德加成反应	21
七、聚合反应	21
I. 乳液聚合	22
II. 应用金属钠的聚合	23
八、文献	24

丁 二 烯

S. 波尔斯泰(Sylvia Polstein)原著

一、导 言

丁二烯是一种双烯，具有 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 的结构，这样的结构对于它的反应性能和缩合能力来说是非常重要的。在室温时为气体，当和溴作用时，则生成固体的四溴衍生物（熔点 $116-118^\circ\text{C}$ ）。第一次在实验室将丁二烯制备成功的是白塞罗 (Berthelot)^[1]，他于 1867 年混合乙炔和乙烯通过赤热的铁管，制得丁二烯。烃类化合物热解的生成物中含有丁二烯，所以石油是这种单体的重要来源之一。

二、制 造

因直链饱和烃和含一个烯键的烃，以及环烃在高温加热时，都可裂解成丁二烯和其他烃类化合物。在美国，一大部分的丁二烯得自石油的热裂。液相热裂法和气相热裂法所发生的气体都可应用；尤以其中丁烷和丁烯的馏分是最好的原料。

除利用石油产物以外，用碳化钙所生成的乙炔，和醇类、醛类、酮类等化合物作为丁二烯的来源，都已在工业上广泛地应用着。关于上述丁二烯的制造方法和其他有历史意义的制法，将——论述于后。

1. 烃类的热解

1. 由环己烯合成的实验室法

热解环己烯是实验室中制备丁二烯最适当的方法，因所得产品基本上是纯净的。此项热裂装置载见“有机合成合订本第二卷”^[8]。

进行热解是使环己烯沸腾所發生的蒸气通过一热裂裝置,此項裝置如圖 1 所示,悬有一可上下伸縮的小架,以鎳鉄鉻合金帶 (Chromel

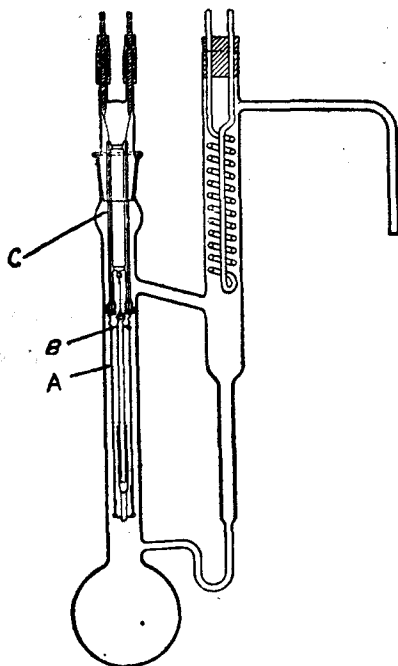


圖 1

C) 或鎳鉻合金線 A 和支持玻架 C 內安放的銅線相連接,並通过鎢制小環 B 以支持之。

500 毫升蒸餾瓶系用 250 瓦特的圓底瓶電熱器加熱,以可變電阻器調節電流。熱裂裝置使用 115 伏特的電源,也要用一可變電阻器以調節電流。通过蛇管冷凝裝置仍有可能逸出的環己烯則捕集在 500 毫升蒸餾瓶的瓶底。此蒸餾瓶置於一個德瓦深冷瓶 (Dewar Flask) 之內使餾出物深冷。冷劑採用等量的三氯甲烷和四氯化碳並摻有干冰的混合物。裝置須備有出氣管導入通風櫃內,以除去乙烯 (已被丁二烯飽和)。

沸騰度和電流強弱應加調節,使 A 帶全部都能保持光亮的赤熱狀態。為避免在帶上發生不適當的碳化作用和防止在玻壁上生成焦油,務須使回流迅速。每小時使用 500 瓦特的電能時,此項熱裂裝置約可產生 25—30 克的丁二烯,電流強度為 8.7 安培。

由接受器所收集的丁二烯,應用溫差蒸餾法^[註]使得初步提純。如將接受器取出,使和另一同樣的浸入冷劑的接受器相連接,則液體的溫度上升揮發,再冷凝於第二個接受器中。此項成品仍含有 C_2 , C_3 及 C_6 等餾分,其純丁二烯的含量大約是 82—88%。丁二烯可進一步純化,用溴化的方法製成四溴化物,經結晶精製後,加鋅和乙醇

[註] 原文為“bulb to bulb distillation”,系利用容器的溫差使易揮發的物質經一次或多次的簡單蒸餾以達到純化的目的(譯者註)。

处理,仍成丁二烯^[48]。以环己烯的消耗量和二次蒸馏成品量来估计,此法产率可达理论值的65—75%。

2. 由丁烷, 丁烯脱氢法

由丁烯脱氢成二烯烃,最好是在500—700°C时使丁烯和适当的催化剂作短时间的接触。铬、钼、钨和铀等氧化物^[30]承托于二氧化硅、硅藻土、氧化铝和氧化镁等物上,都有催化效能。丁烯-[1]和丁烯-[2]的混合物于610°C时通过承托于活性氧化铝的二氧化钍催化剂,经0.85秒的接触时间即可生成17%的丁二烯。

丁烷与氯和铝、钾、钠、铁、铋或锌等金属的氯化物在175—500°C时共同作用^[44],可生成丁二烯。

更有效的方法是使丁烷经过两个步骤的脱氢作用^[86],第一步骤可得丁烯、未经反应的丁烷和一些不易凝缩的气体。立即将不易凝缩的气体除去,并使用一蒸气回收系统使丁烷和丁烯浓缩以供第二步骤脱氢之用。丁烯的高温低压脱氢^[註一],可以获得高产率的丁二烯。通常用于脱氢的催化剂是以活性氧化铝渗入铬或镁的氧化物^[29,32]。在常压和初温为600°C时,使丁烷通过催化剂2.1秒钟,可使多量的丁烷转化成丁烯。使用这样高的初温可使催化剂在再生时因由吸收水气而中毒的现象减少到最低限度。当催化剂的活性减退时,常使温度降低。将丁烯气体在每平方吋100磅压力下压缩时,可除去反应中所生成的氢;继续使丁烯在573°C和50毫米压力下通过同样的催化剂0.35秒钟,则脱氢成丁二烯;经此项操作,丁烯的转化率为35.4%。除去不易凝缩的气体后,得浓度为18%的丁二烯。

丁烯常与水蒸气混合在500—700°C时进行脱氢。此反应以氧化锌加入少量(约为10%)的铬、钼、钨等氧化物为催化剂^[31]。

干燥的氯化氢^[註二]也可使丁烯转化成丁二烯。这两种气体的混合物,于625—650°C时在铸铁管内慢慢地作用。当氢发生时立刻和直接加入反应区中部的氯相结合,可以得到高产率的丁二烯。反

【註一】 第二步骤即丁烯脱氢(译者註)。

【註二】 可能为干燥的氯之液,未附原文献,无法订正。

反应器發生的气体可於 -80°C 冷凝之。

3. 热解环己烷法:

任何环烷系的环烷於高温热解时,都生成丁二烯,夹杂於其他生成物中。高加索区产的石油含这些化合物極为丰富,尤其是环己烷,甲基环己烷和1,3-二甲甲基环己烷。已有人採用过許多方法由此項原料中提高丁二烯的产率。这个过程的催化剂包括鹼金屬和鹼土金屬的鋁酸鹽、鉻酸鹽、鎢酸鹽、钒酸鹽、鉍酸鹽、磷酸鹽以及鈣、鋇和鎂的氧化物。施米特(Schmidt)等人^[72] 建議以环己烷的蒸气於 625°C 时通过黏土反应爐中的氧化鈣,分解所得的气体含有丁二烯,丁烯和丙烯,以冷凝法凝縮之。鋁酸鈣在 600°C 时可使环己烷轉化成乙烯和丁二烯的混合物。

另一專利方法是以环己烷的蒸气和不活泼的稀釋剂如水蒸气於 $640-660^{\circ}\text{C}$ 时与承托在载体上的光亮碳粒相接触,主要的生成物是丁二烯和乙烯,可以分餾法分离之^[73]。

II. 由炔系化合物制造法

乙炔化合物,例如乙烯基乙炔, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ 在水介質中加鋅和氨基化合物处理时,可得丁二烯^[81]。鋅粉經在銅鹽溶液或鎘鹽溶液中活化后,可於 $40-70^{\circ}\text{C}$ 使乙烯基乙炔催化轉变成丁二烯^[82]。潤湿剂的应用對於上列二法都似乎可以增加产率。还有其他專利於 55°C 时用鹼金屬的汞齐作为此項反应的催化剂^[1]。

用鈀作催化剂可以促进乙烯基乙炔的氫化^[6]。此項催化剂可分佈於由乙烯基乙炔加氫^[註]所回收的油狀副产物中。古川(Hurakawa),中口(Nakaguti)和塚本(Tukamoto)等人^[37]的實驗,發現用鈀黑和鈀-硅藻土在乙酸乙酯中於 $5-20^{\circ}\text{C}$ 时进行氫化,較在汽相氫化的結果为好。此項反应的主要副产物为丁烯,可依本文第六項(化学反应)的方法分离之。

乙炔和等克分子比的乙烯相結合可生成丁二烯。此項反应可在 450°C 並有氧化鈣存在时进行^[35]。不用催化剂,使反应物以水气稀

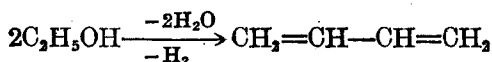
[註] 原文为 Dehydrogenation, 誤;按所附文獻改正(譯者註)。

釋,在 600°C 和無氧存在的情況下及在已除氧的气体中,可在几秒鐘內發生縮合作用。

III. 由醇类,醛类和酮类化合物制造法

1. 乙醇

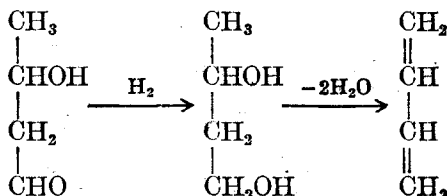
苏联制造丁二烯最主要的方法是由苏联列別傑夫(Лебедев)所首創的^[49],由兩個乙醇分子同时經脫氫作用和脫水作用,可生成丁二烯。



預热的乙醇於 400°C 和 0.25 大气压时通过一石英管中的催化剂,接触時間約为 10 秒鐘;以氧化鋁作脫水剂,氧化鋅作脫氫剂,氧化鋁和氧化鋅的配合比則为 25:75。如將分解所得的气体於生成后立即移去,則純丁二烯的产率較高;未經轉化的乙醇与乙醛和乙烯等副产物,可於 0°C 下冷凝除去。至於如何分离含有少量丁烯和乙烯的丁二烯,將於本文精制章节內述及之。应用此法於丁二烯的工業生产,塔拉来(Talalay)和塔拉来(Talalay)^[55],以及塔拉来(Talalay)和馬加特(Magat)^[54]已有詳尽的敘述。

2. 乙醛

在德国,制造丁二烯的主要来源是乙醛。乙醛經稀氯酸鉀溶液处理成中間物丁醇醛;再用还原剂还原,則轉化成丁二醇-[1,3]。



上項丁二醇可採用几种不同的处理方法制成丁二烯。鹽酸处理成 1,3-二氯丁烷,更以碱石灰处理,則成丁二烯。工業上由丁二醇-[1,3]轉化成丁二烯的方法是混合水蒸气於 250—400°C 和 2—20 气

压下,直接通过脱水剂^[58,68],含磷化合物如磷酸一鈉,赤磷或磷酸三乙酯,都是有效的催化剂。不含矿質酸的有机磺酸,如苯磺酸或萘磺酸^[60]和液体的丁二醇-[1,3]於150—240°C在一蒸餾器中共热时,也發生脱水作用。

俄斯特罗密斯楞斯基(Ostromislensky)^[65]法是混合乙醛和乙醇於680—710毫米压力下,通过一置有氧化鋁黏土(Aluminium oxide clay)的反应管,反应温度为360—460°C。反应器中的生成物於生成后应立即移出並冷凝以除去氢,一氧化碳和乙烯等物。鋅、鈮和鈾的氧化物可用作此項反应的催化剂^[87]。

IV. 由鹵化烴类化合物制造法

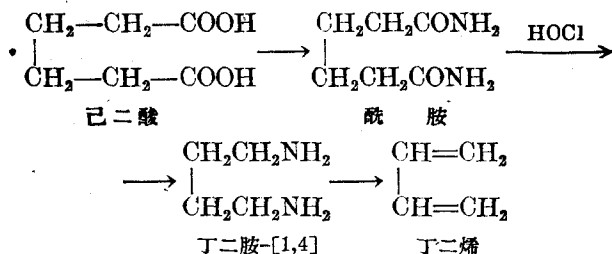
在高温时二鹵代丁烷能轉化成丁二烯。在实验室中制备高产率的丁二烯时,可用由正丁醇制出的二氯代丁烷脫去氯化氢^[61]。1-氯丁烷可由正丁醇,濃鹽酸和全干的金属鋅共热得之。在光線照射下,进一步氯化,則生成二氯化物。二氯代丁烷通过一置有碱石灰並加热至70—730°C的鋼管,可脫除两个分子的氯化氢。丁二烯通过适当裝置除去水分、二氯代丁烷和树脂狀物后,可用冰鹽浴收集之。

由二鹵代丁烷脫除鹵化氢的工業方法中,最好混入水蒸气,或加入各种金属的氯化物。氯化鋇於340—360°C可使2,3-二溴丁烷的蒸气轉化成丁二烯,若用石灰代替氯化鋇时,則温度須升到430—450°C^[42]。熔融的金属氯化物可使二氯代丁烷在400—600°C时脫除鹵化氢。鋅、鋁、鉀、鈉、鉄和铋的氯化物,都曾經用於此項作用^[62]。改进的方法是以正丁烷和氯於175—300°C同时通过熔融的金属氯化物而生成丁二烯^[44]。水蒸气和磷酸或稀鹽酸可使二氯代丁烷在500—650°C和常压下脫除鹵化氢^[57,69]。

其他鹵化烴类也可用於丁二烯的制造。異戊烷及溴代环丁烷經氢氧化鉀的醇溶液处理可轉化成丁二烯^[56]。熔融的金属錫或他种重金属可使氯乙烯轉化成丁二烯^[51]。

V. 由氮类化合物制造法

由己二酸的酰胺經次氯酸鹽处理所制出的丁二胺-[1,4],如充分甲基化,可生成丁二烯。



此項二胺化合物在有氫氧化鉀存在時用碘化甲基進行氫化，生成季銨鹼化合物，此化合物和氧化銀加熱，則分解成丁二烯^[5]。

三、精 制

丁二烯用於共聚使成為合成彈料 (elastomer) 時須有 98.5% 的純度。關於各種雜質存在於丁二烯中的影響^[25]，由研究證明：0.1 至 1.0% 的乙醛、丙烯、丙二烯、異戊二烯和丁炔-[1] 對丁二烯的聚合並無影響，但這些化合物的濃度較高時可使轉化率顯著降低。丁烯和直鏈戊烯雖僅在 1% 濃度的情況下也有妨礙。戊二烯-[1,4] 可使聚合速率顯著地下降。其次有影響的是 1-乙烯基環己烯-[3]。多於 1% 的乙烯基乙炔不致影響聚合的速率，但能使聚合物發生交聯，因而使產物中含有不溶於苯的凝膠。

丁二烯中常含的丁烷和丁烯的同系物，因而有用蒸餾法不易精制的困難，這就是丁二烯在工業應用中的一種障礙。蒸餾法可使丁二烯從這些混合物濃縮並可除去一些其他雜質；但在常壓時存在的丁烯-[1] 及異丁烯的沸點和丁二烯的沸點，相差僅 1.7°C 和 2.2°C，因此採用此法製造高純度的產品是有困難的。另一些方法是根據除沸點差別以外的其他差別，如吸附、提取、共沸蒸餾、提取蒸餾和化學反應等等。由於丁二烯的軀合雙鍵所賦予的特殊性質^[註]，使其在反應行為上和單烯烴有顯著的差別。

I. 分餾

在一分餾塔中分離含有丁二烯和其他烴類的混合物，塔中含有

[註] 此處已修改了原文；若按原文則譯為“由於丁二烯的軀合雙鍵所具有的共振”（譯者註）。

悬浮着微粒狀金屬鈉的二甲苯，並加入聚合阻化剂，於 50°C 和每平方吋 50 磅的压力下进行分餾，可使丁二烯得到初步的精制^[80]。若欲得一高純度产品，可再以下列其他方法之一进行处理。

加入一种化合物使之与烯烴混合物組份中的一种或数种構成其沸液，这是通过分餾来精制丁二烯所常用的方法。亞硝基烷烴^[54]可与丁烯構成低沸点的共沸液，因此丁二烯得以分餾移出。丁烷的共沸液於 -20°C 餾出，亞硝基甲烷配合丁烯-[1]和異丁烯則於 -16°C 餾出，丁二烯的沸点是 -4.7°C ，遺留未餾出部分为丁烯-[2]、乙醛^[63]和氨^[64]也可在低於丁二烯沸点的温度除去丁烯。

II. 溶剂提取

由混合物中提取純丁二烯，須選擇一种溶剂，此种溶剂對於混合物的每一个組份，須有不同的溶解度。用於丁二烯提取的溶剂有乙二醇和甘油的衍生物、乳酸酯、酒石酸二乙酯、糠醛和芳香族鹼类化合物^[21]。此外，斯密斯(Smith)和布朗(Braun)^[79]曾試驗採用哪兩種溶剂相配合才能在 $20^{\circ}\text{F}(-6.67^{\circ}\text{C})$ 下得到最好的分离，他們發現採用三羥乙基胺和甲醇的混合物作溶剂时，以較低比例的溶剂可得到最好的分佈。並曾用兩種不能互溶的溶剂，得到了相同的烯的分佈，但所需溶剂的数量較多。

III. 氯化亞銅处理

氯化亞銅应用於丁二烯的精制是古老方法之一，此項鹵化物無論为固体，或为悬浮状态，或在溶液中，都和烯类化合物構成黃色結晶形的鹽类。但在同一温度时，丁二烯的絡合物的分解压力較高於烯烴的絡合物，因此可能予以分离。

最經濟的工業法是以气体混合物通过一內置銅網層的鉄罐，銅網層上置有干燥的氯化亞銅。丁二烯和銅的絡合物在 90°C 时分解，所得产品含有 98.3% 的純丁二烯。粉末氯化亞銅的表面面积愈大，則效率愈高^[55]。

因氯化亞銅在水中的低溶度，故常於氨溶液或酸性溶液中使用之。胺类化合物也常用作氯化亞銅的溶剂^[43]。这些溶液常用於吸收法，因为液狀的 C_4 烴类化合物在其中的溶解度較小。为增加液体

的溶解度，也可組合不同溶剂使氯化亞銅和丁二烯溶解。一种有效混合物的組成含有乙二醇 61.5%，甲醇 26.4%，氰化鈉 6.6% 和氯化亞銅 5.5%，使用温度为 10°C [79]。

IV. 硫化物处理

磷酸催化剂承托於一不活潑的载体可在汽相中用硫化氫处理，使含有丁二烯的混合物中的異丁烯得以分离。在 $70-80^{\circ}\text{C}$ ，異丁烯可轉化成叔硫醇。叔硫醇和过量的硫化氫經苛性鈉处理，則成可溶性的碱金屬硫醇鹽和碱金屬硫化物或氫硫化物，未受作用的丁二烯可經一通氣口移出 [17]。和二氧化硫在压热器加热至 $120-140^{\circ}\text{C}$ ，可从混合物中分离出丁二烯。逐漸使温度降至 80°C ，消除压力則生成丁二烯的氟化物結晶，未反应的烴类化合物和二氧化硫，則汽化逸出 [86]。加热至 120°C 或以上时，此項氟化物即分解成丁二烯及二氧化硫。碱处理或水洗可脫除丁二烯中的 SO_2 蒸气。

V. 純度的分析

丁二烯与其他饱和及不饱和的气体烴並存时，可以用几种特定的方法进行分析。迅速分析丁二烯的化学方法有兩種：即利用它和順丁烯二酸酐的反应，和利用硝酸汞吸收，並接着氫化。后一方法較好，但不能应用於含有炔系烴的样品。精制的丁二烯其純度达 90% 以上时，应用紅外線測定法是准确的。丁二烯和丁烯的介电常数較其他許多物理常数有特別悬殊的差別。

1. 应用順丁烯二酸酐的縮合反应

托布斯 (Tropsch) 和馬脫克斯 (Mattox) 分析丁二烯的方法 [88] 是依据熔融順丁烯二酸酐和丁二烯生成四氫化苯二甲酸酐的定量反应。气体吸收量的測定，是使定量的气体通过一个加热的吸收器，吸收器中含 2—2.5 克的順丁烯二酸酐，温度为 100°C ，吸收前后气体容积的差額即表示丁二烯的含量。为避免順丁烯二酸酐對於烴的物理溶解，在进行吸收測定前須通入气体使熔融的順丁烯二酸酐先行飽和。如異丁烯的濃度达 10% 以上时，順丁烯二酸酐中須加入 2—3% 的高沸点伯胺或仲胺以制止異丁烯的溶解。乙炔或其他烯烴的存在，不致影响此項分析的精确度。

2. 用硝酸汞吸收和氫化

不含乙炔的丁二烯，庫內俄(Cuneo)和斯維澤(Switzer)^[10]用硝酸汞溶液吸收全部不飽和烴和氫化的方法進行測定。

吸收裝置是採用 Orsat 氣體分析器裝入硝酸汞溶液，此溶液是由 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 600 克， NaNO_3 1250 克，70% HgNO_3 38 毫升和蒸餾水 2100 毫升組合而成。每次測定均使用新鮮溶液，使氣體通過此溶液 5 次或 6 次時，全部烯烴和二烯烴都被吸收。設有相當量的異丁烯存在時，則由溶液中析出黃色的烴與高汞鹽的沉淀物，因此須重新換入新的吸收劑溶液。全部吸收完畢後，剩餘的氣體以氣泡的方式通過 Orsat 裝置中的苛性鹼液，從而清除痕跡的 HNO_3 。設分析的氣體全部或幾乎全部在溶液中溶解，則須加惰性氣體稀釋之。

氫化時所用的氫，須充分乾燥並不得含 O_2 、 CO 和 H_2S 。試樣混合物和過量的氫通過盛有鎳催化劑的還原器直至此試樣達到一定不變的容積為止。容積減量經校正與理想氣體定律所發生的偏差後，可計出氫化百分率。

計算法：

丁二烯克分子百分率等於由氫化法所計出的不飽和度的克分子百分率減去由硝酸汞吸收法所計出的不飽和度的克分子百分率。

3. 紅外線測定

精制的丁二烯樣品中雜質含量的測定可在 6.9 微米 (1450cm^{-1}) 時，觀察此樣品的透射 (transmission) 能力。在此情況下，丁二烯中所常存在的雜質吸收力頗強，而丁二烯則較易透過。且主要雜質丁烯-[1] 和丁烯-[2] 的光密度是在同一數量級。因此如雜質的總濃度保持不變時，此試樣的光密度不致因雜質相互間比例的不同而有所變更。丁二烯的存在量可用差數決定之。此法在低濃度時^[註]最為準確，而可用以直接測定丁二烯。由此法所得的結果和順丁烯二酸酐重量法相比較，其數值吻合程度在 0.21% 以內^[11]。

[註] 指測定時所採用的溶液濃度(譯者註)。

4. 炔系雜質的測定

丁二烯中的炔系雜質含量可以形成炔化銅的有色膠態分散體經比色法測定之。此法系採用 Ilosvay 試劑^[39]，其配合比為 0.75 克 $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，1.5 克 NH_4Cl ，3 毫升氨水 (20%) 和 2.5 克羥基胺鹽酸鹽。

5. 水分的測定

李文 (Levin) 等人^[50]用化學方法測定丁二烯中水分的依據如下：當含有水氣的气体 and 冷並經脫水的丙酮接觸時，水分即為丙酮所吸收。此中水分可經乙酰氯處理所發生的酸量滴定之。另一 Fischer 法^[33]系應用含有碘、二氧化硫和氮苯的甲醇溶液。水與此溶液作用則生成硫酸和碘化氫。試樣中水分的全量可以直接滴定法測定碘的消耗量，用碘的顏色指示終點。

四、儲運及注意事項

丁二烯的物理、化學及生理性質，使儲運和處理此產物時，遇到一些特殊問題。在低溫和低壓下並儲入個別隔離的容器中大概是存儲大量丁二烯最安全和最經濟的方法。彼茲堡·得莫埃斯鋼鐵公司 (Pittsburgh des Moines Steel Co.)^[28,66]的研究結果，主張在 32°F 和每平方吋 3 磅壓力下儲藏。在此情況下由於二聚作用或聚合作用所引起丁二烯的損失量極微，可略而不計。

I. 爆炸的危險

丁二烯和空氣或氧接觸時，易生成猛烈爆炸的過氧化物。美國礦業局 (U. S. Bureau of Mines) 的報告^[42]，說明易燃限度為空氣中含有 2.00 至 11.50 % 容積的丁二烯。其上限可由加入惰性氣體而縮減。爆炸範圍依加入惰性氣體的多寡成比例地向下限的方向縮小。於 1 容積的丁二烯中至少須加入 19.6 容積的氮或 12.1 容積的二氧化碳，才能使此氣體在空氣中不致着火。高壓和高溫可使爆炸限度擴大，固體的丁二烯在低於大氣壓力時可吸收多量的氧，設微熱至其熔點以上時，即猛烈爆炸。加入阻化劑可防止此項作用。氫氧化鈉的濃溶液 (47%)，可安全地消除過氧化物^[70]。

II. 毒性

曝露於丁二烯的蒸气中,虽感不适,对人体尚無严重的生理伤害。丁二烯的蒸气足以引致反胃和視覚模糊。在不同濃度的丁二烯中試驗对小动物的影响,發現仅使其生長微受阻碍,並在肝臟發生模糊而輕微的腫脹現象^[11]。較高濃度的丁二烯具有麻醉性,但其麻醉性不及苯和甲苯的強烈。

III. 穩定处理

丁二烯在儲藏中的聚合主要是由於容器中存在空气以致生成过氧化物。須要避免此項聚合作用的理由不只是固体的殘余物不易由容器內清除,其最严重的影响是經这样聚合后的單体在許多用途上不能适用。此种自發聚合的生成物不似橡膠,並且妨碍此后的聚合作用。避免此現象的方法是保証容器的清潔和干燥,並在导入丁二烯之先,用一种惰性气体清洗之。天然气、丙烷、氮或二氧化碳都可用以排除容器中的空气^[66]。加入少量(在1%以下)不同的化学藥品如4-叔丁基磷苯二酚、对苯二酚、混合甲酚^[註]、苯替萘胺-[2]、二芳基胺类化合物和萘二胺-[1,8]等也可以防止聚合。酸溶性胺类化合物的水溶液当其存在的重量为0.001—1.0%时,對於防止聚合,極為有效^[75]。丁二烯在使用前,以無机酸的水溶液約含鹽酸或硫酸1—10%洗滌,可將阻化剂清除。另一种阻化剂是1%的脂肪族硫醇,可防止儲藏期中的聚合,且在乳液聚合时,無庸清除^[27]。能溶於丁二烯的脂肪酸的銅鹽如环烷酸銅和油酸銅,都是效果优良的阻化剂^[70]。

IV. 儲运容器

儲藏丁二烯可用个别隔离和軟鋼制就的夾層直立圓筒。水分和影响聚合反应的某些雜質,对容器有侵蝕作用,因而容器內壁宜加一層保护塗料以減少此項侵蝕至最低限度。鉄屑和鉄銹不致使聚合受到影响,但鉄的化合物對於碱性乳液聚合是有妨碍的,故必須於聚合前过滤除去^[66]。在美国国内运输丁二烯是裝入鋼制圓筒和具有隔离層的鋼制运油鉄路貨車。

〔註〕 原文为 Tricresol, 系磷-, 間-和对-甲酚混合物的商業名称(譯者註)。