

РАЗВИТИЕ МНОГООБРАЗИЯ МОНОМЕРОВ

Э.Х. КАРИМОВ,

аспирант

ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный
нефтяной технический университет»,
г. Уфа**Р.Р. ДАМИНЕВ**д-р техн. наук, проф., директор филиала
ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный
нефтяной технический университет»,
в г. Стерлитамак

E-mail: khasanich@mail.ru

В статье представлена краткая история появления и путей изучения наиболее распространенных мономеров, начиная от первого появления изопрена из натурального каучука, его синтеза и открытий новых мономеров. В статье рассматривается многообразие мономеров и систематизируется в группы согласно с поведением двойных связей в реакциях присоединения.

Ключевые слова: мономер, полимеризация, этилен, изобутилен, стирол, инден, кумарон, виниламины, галогенпроизводные этилена, виниловый спирт, винилкетоны, акриловая и метакриловая кислоты, бутадиев, изопрен, хлоропрен, этиленгликоль-диметакрилат, диаллилфталат.

This article provides a brief presentation of the history of occurrence and development of the most common ways of monomers from the first appearance of isoprene from natural rubber, its synthesis and discovery of new monomers. In this paper the diversity of monomers systematized into groups according to the behavior of the double bonds in reactions.

Keywords: monomer, polymerization, ethylene, isobutylene, styrene, indene, derivatives of ethylene, derivatives of vinyl alcohol, acrylic and methacrylic acid, styrene, isoprene, chloroprene, diallyl phthalate

Развитие химии мономеров неразрывно связано с получением полимерных материалов, имеющих широкие возможности применения. Но первоначальные исследования продуктов, способных создавать макромолекулы, носят прикладной характер.

От первых опытов изучения мономеров натурального каучука до наших дней прошло уже почти два столетия. Однако интерес к ним как у химиков, так и у промышленников не угас. Исследования мономеров и их полимеризации, которыми занимались целые поколения и школы химиков, буквально за несколько десятилетий разрослись с необычайной быстротой и послужили началом эры современных синтетических высокомолекулярных соединений, способных заменять и во многих случаях превосходить природный каучук.

Первые исследования мономеров

С первыми достижениями в этой области связаны имена великих основоположников современной химии, таких, как *Фарадей*, *Либих*, *Дальтон* и *Дюма*. Основные работы этих ученых и их менее известных современников касались изучения продуктов сухой перегонки природного каучука. *Фарадей* на основании этих исследований сделал заключение, что каучук состоит из большого числа молекул основного вещества, состав которого определяется эмпирической формулой C_5H_8 . Углеводород, отвечающий приведенной формуле, впервые в чистом состоянии был выделен *Вильямсом* в 1860 г. *Вильямс* изолировал его из продуктов термического разложения природного каучука и назвал его изопреном. Он также нашел, что со временем изопрен переходит в вязкую жидкость [1]. 15 лет спустя изопрен точно таким же способом получил *Бушарда*. Он выделил изопрен наряду с его изомерами и полимерами и главным образом димером — дипентеном. *Бушарда* удалось также провести обратный процесс и получить из изопрена при действии на него концентрированной соляной кислоты вещество, обладающее упругими свойствами и напоминающее каучук, которое при нагревании вело себя точно так же, как и природный каучук, и разлагалось на те же продукты.

Следующим, кто занимался химией каучука, был *Тильден*. Он нашёл, что изопрен является основным продуктом сухой перегонки природного каучука наряду с другими более сложными соединениями и что изопрен получается также при разложении других видов природного сырья, например терпентина. *Тильден* подтвердил открытие *Бушарда* — полимеризацию изопрена в упругую каучукообразную массу — и определил структурную формулу изопрена (2-метилбутадиен-1,3).

Приблизительно в это же самое время были опубликованы работы других авторов, посвященные исследованиям природного каучука, изопрена и некоторых углеводов, которые своим поведением походили на изопрен и которые можно было превращать в вещества, напоминающие природный каучук. Так, немецкий ученый *О. Валлах* (рис. 1) указывал, что дипентен является димером изопрена, а немецкие химики *Гофман* (рис. 2) и одновременно с ним *Шоттен* синтезировали углеводород пиперилен, который оказался способным к полимеризации. Физические, химические и механические

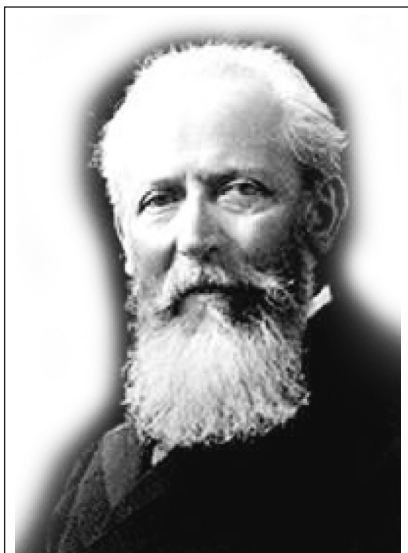


Рис. 1. Отто Валлах
(1847-1931)

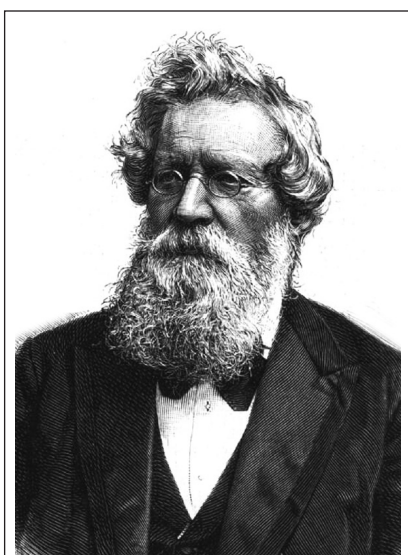


Рис. 2. Август Вильгельм Гофман
(1818-1892)

свойства полимерного пиперилена почти не отличались от соответствующих свойств природного каучука.

В первые годы двадцатого столетия с исчерпывающей точностью была доказана структура природного каучука путем его озонлиза, приводящего к образованию альдегида левулиновой кислоты. Эта работа была проведена немецким ученым *К.Д. Гарриесом*.

Затем русский химик *И.Л. Кондаков* опубликовал свое открытие, касающееся полимеризации 2,3-диметилбутадиена-1,3 при помощи спиртового раствора щелочи, а в 1910 г. *С.В. Лебедев* опубликовал работы, касающиеся полимеризации самого бутадиена под влиянием тепла. В 1912 г. *И.И. Остроумов* был выдан первый патент на способ производства полимеров на основе винильных соединений. Казалось, скоро сбудется предсказание *Тильде-*

на о том, что можно будет получать искусственный каучук из простых соединений. И действительно, реализация этой проблемы, до тех пор встречавшая на своем пути технологически неразрешенную задачу производства дешевых исходных материалов, не заставила себя долго ждать.

Непосредственно перед первой мировой войной с развитием автомобильной промышленности сильно возросла потребность в природном каучуке, и на мировом рынке стал остро ощущаться его недостаток. Этот период характеризуется интенсивными поисками заменителей каучука. Искали удовлетворительный и доступный по стоимости источник сырья для производства изопреновых каучуков. В различных странах были разработаны разнообразные технологические методы, наиболее выгодные в смысле использования местных сырьевых ресурсов. Целый ряд соединений, которые вырабатывались в большом количестве, нашел новое применение, и их производство было во много раз увеличено. Это в первую очередь относится к карбиду кальция и получающемуся из него ацетилену и ацетальдегиду, а кроме того, к этиловому спирту, спиртам вообще, ацетону, фенолу, крезолом и другим соединениям. Одновременно с этим проводились поисковые работы и вместе с ними дальнейшие технологические разработки. Были приложены большие усилия в направлении улучшения свойств некоторых видов вырабатываемых синтетических заменителей каучука.

Одновременно усовершенствовались и удешевлялись способы производств исходных веществ, изыскивались как новые пути их получения, так и новые способы полимеризации, позволяющие получать из уже известных соединений полимеры, обладающие ценными свойствами. Некоторые из этих соединений явились основой широкой отрасли химической промышленности гораздо раньше, чем появился интерес исследователей в области пластических масс. Другие же соединения являлись более или менее редкими и необходимо было найти дешевые способы их производства. В исследовательских лабораториях в довольно короткий срок удалось получить несколько десятков новых соединений, которые можно было превращать в новые высокомолекулярные вещества. Поскольку в ряде случаев свойства этих веществ, главным образом химические и механические, оказались превосходными, то результаты лабораторных исследований, касающиеся технологии получения этих веществ, были быстро использованы, и началось их производство. На новые полимерные материалы появился большой спрос вследствие ценности технических изделий из них, и их производство и применение в технике начало развиваться быстрыми темпами. Таким образом, в короткое время возникла одна из наиболее важных отраслей промышленности — промышленность пластических масс, значение которой в нашей жизни столь очевидно [2-4].

В 1956 г. *П. Вацулик* публикует монографию «Химия мономеров», посвященную полимеризующимся мономерам. В ней автор собрал итоги исследований мономеров, опубликованных до конца 1953 г. *Вацулик* ввёл классификацию полимеризующихся мономеров в соответствии с поведением двойных связей в реакциях присоединения, протекающих по ионному механизму. К первой группе введенной классификации он отнес мономеры, в молекуле которых в качестве заместителей при атомах углерода (связанных двойной связью) находятся группы с высокой электронной плотностью. Ко второй — мономеры, атомы углерода которых (связанные между собой двойной связью) обладают заместителем с высоким сродством к электрону. Первые две группы часто объединяют, называя виниловыми мономерами. Ещё одну самостоятельную группу образовали мономеры, в молекуле которых имеются две этиленовые двойные связи [2].

Виниловые мономеры

К первой группе виниловых мономеров относятся этилен, изобутилен, стирол, виниламины, галогенпроизводные этилена, производные винилового спирта.

Этилен (рис. 3а) был известен еще алхимикам. *Базилиус Валентинус* в XV веке указывал об определенном свойстве этилена [5]. В конце XVIII века группа голландских химиков изучила и описала некоторые его химические реакции [2], а *Дальтон* установил его структуру [6]. Этилен долгое время считали бирадикалом, и он сыграл большую роль в развитии структурного учения, главным образом теории радикалов.



В 30-х годах XX века *А. Райс* и *К. Райс* для случая термического разложения обычных парафинов предложили механизм образования радикалов и отрыва атомов водорода. Реакция разложения может протекать как по сложному механизму, так и представлять собой простую дегидрогенизацию. Примером последнего служит реакция получения этилена из этана с использованием платинового катализатора [7, 8] или медного катализатора при 930-1000°C [9]. Кроме этого к образованию этилена ведут пиролизическая или высокотемпературная каталитическая дегидрогенизация этана (этановой фракции), высших парафинов [10,11]. В качестве катализатора может быть использован диабаз и корунд [12], активированная или плавленая окись алюминия [13] и окись хрома [14].

Свою известность как мономер этилен приобрел непосредственно перед Второй мировой войной, ког-

да некоторые страны стали перед задачей наладить для отечественной электротехнической промышленности производство высококачественного изоляционного материала, способного заменить поливинилхлорид, вывоз которого из Германии по известным причинам был прекращен [2].

После того как был разработан способ полимеризации этилена под высоким давлением и установлены диэлектрические свойства и изолирующая способность полиэтилена, началось его производство в промышленном масштабе с 1938 г. в Германии фирмой BASF (Людвигсхафен) и в США — фирма Chemirad Corporation [15]. За годы войны это производство значительно расширилось. За последние годы был разработан способ получения полиэтилена без применения высокого давления с помощью гидрида алюминия. Получающийся таким образом полимер превосходит по своим свойствам политен, который получается путем полимеризации этилена под высоким давлением [2]. В настоящее время полиэтилен, кроме того, что он является неоценимым электротехническим изоляционным материалом, приобрел широкую известность и в других областях промышленности.

Изобутилен (см. рис. 3б) впервые был описан в 1825 г. *Фарадеем*, который выделил его из продуктов высокотемпературного разложения животных жиров [16]. В 1875 г. изобутилен был получен *Вюрцем* (рис. 4) при пиролизе сивушных масел [17].

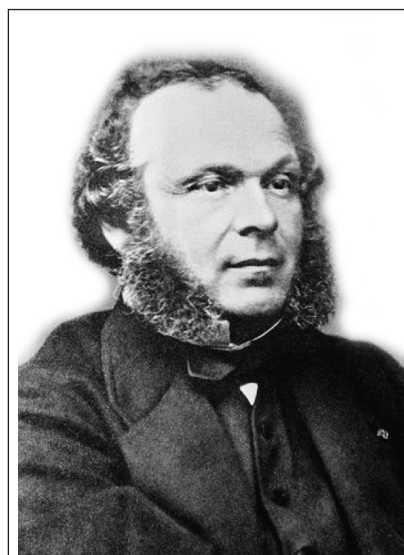


Рис. 4. Шарль Адольф Вюрц (1817-1884)

Чистый изобутилен получен *А.М. Бутлеровым* в 1868 г. по реакции дегидратации третбутилового спирта разбавленной серной кислотой. *Бутлеров* исследовал также некоторые реакции изобутилена, главным образом его гидратацию и полимеризацию. С развитием промышленного получения изобутилена процессы его синтеза стали разделять на две группы: специализированные процессы с максимальным выходом изобутилена и процессы, в которых он

является побочным продуктом [18-20]. Важнейший промышленный метод получения изобутилена крекированием фракций нефти основан на крекинге лигироиновой фракции, приведенном впервые *Прунье* в 1875 г. Было найдено, что для промышленного получения изобутилена наиболее пригодны бутан-бутиленовые фракции, считавшиеся в середине XX века отходами крекинг-газов. К 1944 г. для снабжения США изобутиленом, из которого получалось приблизительно 132000 т бутилкаучука, использовались почти исключительно фракции нефти [21]. Изобутилен в небольших количествах получается в числе других газообразных продуктов при нагревании циклогексана в кварцевых трубках при 650°C [22]; он может быть также получен из неопентана. Согласно исследованиям [23], реакция образования метана и изобутилена должна быть единственной цепной реакцией, возможной при разложении неопентана. В качестве другого источника изобутилена был предложен хлористый изобутил. При пропускании его над глиноземом получается изобутилен с выходом 95% [24]. *А.Д. Петров* открыл способность ацетилен в смеси с водородом образовывать изобутилен и на этой основе разработал способ получения изобутилена из ацетилено-водородных смесей [25].

Способность изобутилена к полимеризации впервые была использована для производства жидких топлив с высоким октановым числом. Авторство же полимеризации изобутилена принадлежит *А.М. Бутлерову*, который нашел, что под действием серной кислоты и фтористого бора изобутилен способен образовывать димеры, тримеры и высшие полимеры. Впоследствии *С.В. Лебедев* обнаружил, что изобутилен легко полимеризуется под действием активной глины [21]. Твердые полимеры, получаемые из изобутилена и обладающие высоким молекулярным весом, являются основой для производства так называемого бутилкаучука.

Точно таким же путём, как и при получении этилена при дегидрогенизации изобутана получается изобутилен. Если каталитическая дегидрогенизация изобутана проводится при пониженных температурах (350-450°C), то образующийся при этом продукт не содержит примесей изомеров с прямой цепью, от которых трудно отделяется. Катализатором служит окись хрома, нанесенная на окись алюминия (двуокись кремния) [2]. При отсутствии катализатора дегидрогенизация изобутана, возможно, требует использования высоких температур (650°C) и имеет недостаток в виде образования легкой фракции [26].

С использованием этилбензола в качестве сырья *Марселен Бертло* (рис. 5) именно дегидрогенизацией получил *стирол* (см. рис. 3в).

Он пропустил пары сырья через фарфоровую трубку, нагретую до умеренно красного каления. В качестве побочных продуктов *Бертло* наблюдал другие ароматические углеводороды (бензол, толуол, нафталин). Способ *Бертло* является наиболее важным



Рис. 5. Пьер Эжен Марселен Бертло (1827-1907)

технологическим способом производства стирола. Проводится как без катализатора (500-750°C), так и с катализатором (600°C) [2].

«Стирол» — тривиальное название винилбензола (фенилэтилена), происшедшее от смолы стиракса, из которой он был впервые получен. Благодаря генетической связи с коричной кислотой (*acidum cinnamylisum*) и некоторыми её производными, стирол называли также «цинаммолом», «циннаменом» и «циннамомином». Впервые же стирол получил в 1831 г. *Бонастр* [27] сухой перегонкой стиракса; при этом стирол образовался в результате термического разложения циннамина — бензильного эфира коричной кислоты. В 1839 г. *Э. Симон* доказал, что из некоторых растительных смол можно получить летучее масло, представляющее собой углеводород стирол. *Ш. Жерар* и *А. Каур* также получили стирол разложением коричной кислоты и определили его состав. В 1845 г. *Г. Конн* показал, что вещества, выделенные *Э. Симоном*, *Ш. Жераром* и *А. Кауром*, тождественны. *Э. Симон*, нагревая стирол, обнаружил, что он образует смолообразную массу, которую назвал метастиролом [28]. *Гленар* и *Будоль* [29] обнаружили стирол среди продуктов перегонки смолы (из плодов пальм семейства *Daemonorops*, растущих на Малайском архипелаге, о. Борнео), известной под названием «драконова кровь». Позднее стирол был получен путем термического разложения медной соли коричной кислоты и осторожным декарбоксованием самой коричной кислоты [30,31]. В 1866-1868 гг. помимо пиролиза этилбензола *Бертло* получил стирол другими путями: высокотемпературным синтезом из смеси бензола с этиленом либо ацетиленом и наконец полимеризацией ацетиленов [2]. В настоящее время технический стирол получают путем дегидрогенизации этилбензола.

Первый патент на производство полистирола посредством термической или каталитической полимеризации был выдан в 1911 г. *Маттеусу* [32]. Хотя

стирол и его полимеры знали ещё с середины XIX века, однако они не получили широкого промышленного применения до Второй мировой войны. Впервые на промышленное значение стирола было указано в 1911 г. [33].

В промышленном масштабе стирол впервые был получен в Германии в 1930 г. под названием «тролитул». Получение стирола в промышленном масштабе в США (1933 г.) было неудачным и дало продукт низкого качества, стоимость полистирола была высока. 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 разрешены проблемы повышения стойкости полимера и полистирол со временем мутнел, окрашивался и изменял форму при сравнительно невысоких температурах — этот продукт был достаточно хорошего качества. К концу военных действий многие правительственные предприятия по производству синтетического каучука прекратили свою деятельность, что повлекло за собой огромное перепроизводство мономерного стирола [21]. В настоящее время стирол относится к наиболее распространенным мономерам.

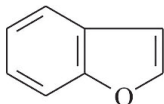


Рис. 6. Кумарон

Впервые кумарон (рис. 6) был получен Фиттингом (рис. 7) и Эбертом в 1883 г. при перегонке кумариловой кислоты над накаливаемой известью. В 1890 г. Кремер и Шпилькер выделили его из легкого дегтя вместе с инденом (рис. 8).



Рис. 7. Вильгельм Рудольф Фиттинг (1835-1910)

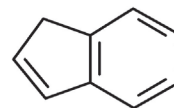


Рис. 8. Инден

Позднее они же выделили кумарон из других фракций, полученных в результате переработки жидких продуктов сухой перегонки угля [34]. Кремеру и Шпилькеру принадлежит открытие свойства индена и кумарона совместно с другими веществами образовывать окрашенные, темные до черного цвета смолы, которые выпадают при кислотной очистке фракции ароматических углеводородов, а также они описали полимеризацию индена и кумарона при действии серной кислоты. Начало обстоятельнейшего изучения полимеризации индена и кумарона совпадает с периодом Первой мировой войны и послевоенным периодом, когда в Германии ощущался острый недостаток в природном сырье для производства лаков. Именно в этот период у полииндена и поликумарона были обнаружены подходящие для этой цели свойства. Производство так называемых кумароновых смол сначала было налажено в Германии, а позднее в США и других странах [2]. К 1986 г. мировое производство инден-кумариновых смол составило более 200 тыс. т в год.

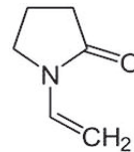


Рис. 9. Винилпирролидон

За короткое время доступным и широко известным мономером стал 1-винилпирролидон-2 (рис. 9), или N-винилпирролидон, благодаря необычайно быстрому развитию химии ацетилена, в чем большая



Рис. 10. Вальтер Юлиус Реппе (1892-1969)

заслуга принадлежит *B. Penne* (рис. 10) с сотрудниками [2]. Он впервые синтезировал поли-N-винилпирролидон в Германии в 1939-1940 гг.

Если принять во внимание исключительные физиологические свойства полимерного винилпирролидона, которые аналогичны свойствам природного кровяного альбумина, то сразу становится понятным весьма быстрое развитие производства этого мономера и его полимера. Производство винилпирролидона было начато в Германии в 1942 г., а несколько позднее во Франции и в США. С тех же времен начинается применение поли-N-винилпирролидона в медицине как основе кровезаменителя с дезинтоксикационными свойствами, для пролонгации действия некоторых лекарственных средств, как связующее и стабилизатор при изготовлении лекарств [35]. Поливинилпирролидоновую фольгу в годы войны применяли в хирургических операциях при ранении головы в качестве прекрасного заменителя мозговой оболочки. В настоящее время поливинилпирролидон в особых случаях применяют также и как пластическую массу, главным образом в смесях с некоторыми полимерами [2].

Точно так же, как и предыдущее соединение, N-винилкарбазол (рис. 11) как мономер является одним из самых последних, нашедших практическое применение продуктов.

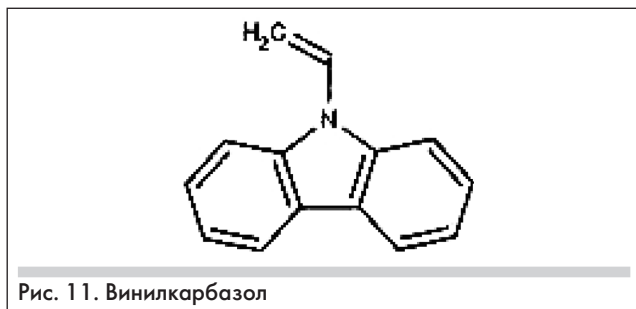


Рис. 11. Винилкарбазол

Впервые N-винилкарбазол был синтезирован *Клемо* и *Перкином* в 1924 г. [36]. Технически доступным продуктом для производства полимера он стал только тогда, когда овладели способами винилирования при помощи ацетилена при более высоких температурах и давлении [2,21]. В 1935 г. был опубликован синтез винилкарбазола методом винилирования [37], и после этого интенсивно развивавшиеся в Германии исследования привели к промышленному синтезу и применению винилкарбазола. Первое промышленное производство данного мономера и его полимеризация осуществил завод концерна ИГ «Фарбениндустри» в Людвигсгафене во период начала Второй мировой войны. В США изучение винилкарбазола было начато за несколько лет до строительства завода в Людвигсгафене. 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 используется в относительно ограниченных масштабах как отличный изоляционный материал в электротехнической промышленности, особенно в области высокочастотной техники. Как изолятор, благодаря высокой температуре размягчения и вообще устойчивости к повышенной температуре, он превосходит полистирол, на который в то же время похож во многих отношениях. Высокая температура размягчения полимера до недавнего времени служила препятствием для более широкого проникновения поливинилкарбазола в другие области техники из-за трудности, вызываемой этой особенностью его переработки. Большое значение имеют смешанные полимеры винилкарбазола, например со стиролом. Такие сополимеры, сохраняя почти неизменными свойства самого поливинилкарбазола, обладают более низкой температурой плавления и поэтому легче перерабатываются [2,21].

Видными мономерами галогенпроизводными этилена являются хлористый и фтористый винил, хлористый и фтористый винилиден. По мнению издания *The 100 Most Important Chemical Compounds* (Greenwood Press, 2007) [38] *винилхлорид* (рис. 12) входит в сотню самых важных химических соединений.



Рис. 12. Галогенпроизводные этилена:

а — хлористый винил; б — фтористый винил; в — хлористый винилиден; г — фтористый винилиден

Впервые винилхлорид был получен профессором химии Гиссенского университета *Юстусом Либихом* в 30-х годах XIX века действием на дихлорэтан спиртового раствора гидроксида калия. Ученик Либиха французский химик *Анри Виктор Реньо* в 1835 г. подтвердил открытие *Либиха*, впервые опубликовав об этом статью в издании *Annales de chimie et de physique* [39]. Он же впервые обнаружил, что под действием света вещество превращается в белый порошок. Однако, приоритет изобретения поливинилхлорида признают за немецким химиком *Эугеном Бауманном* (рис. 13), который в 1872 г. открыл и описал процесс фотополимеризации винилхлорида [40].

В 1912 г. немецкий химик *Фриц Клатте* получил винилхлорид по реакции ацетилена с хлороводородом [41]. Компания *Greisheim Electron*, где работал учёный, запатентовала в Германии этот метод и материал, получавшийся в результате полимеризации, однако не смогла найти ему практическое

Рис. 13. Эйген Бауман
(1846-1896)

применение. Только в 1933 г. после исследований американского учёного *Уолдо Симона* (1926 г.) компанией B.F. Goodrich был получен патент [42] и разработано первое промышленное производство винилхлорида [39].

До середины XIX века учёные ошибочно считали, что структура винилхлорида описывается формулой C_4H_3Cl (этилену тогда приписывалась формула C_4H_4). Только после работ *Эмиля Эрленмейера* (1862 г.), предположившего наличие в этилене двойной связи, учёные пришли к современному представлению о строении винилхлорида. Из русских ученых исследованием полимеризации винилхлорида и возможностей его коммерческого использования занимался *Иван Остромысленский* (начало XX века) [43-44]. Первый патент на промышленное использование винилгалогенидов для получения полимеров был выдан *Остромысленскому* в 1912 г. Однако товарным продуктом для производства полимеров хлористый винил стал лишь в тридцатых годах этого столетия. С той поры появились многочисленные патенты на способы производства мономера и его полимеризации. В настоящее время сам полихлорвинил и особенно некоторые сополимеры хлорвинила, например игелиты или винилиты, относятся к наиболее известным и широко применяемым пластическим массам [2].

Фтористый винил (см. рис. 12б) получил в 1901 г. *Свартс* (рис. 14) при действии цинка на 1,1-дифтор-2-бромэтан, однако его полимеризацию впервые осуществили 45 лет спустя. Сам поливинилфторид вырабатывается лишь в ограниченном масштабе, поскольку его ценность не соответствует относительно высокой стоимости. В последнее время для специальных целей получают его сополимеры и с другими галогенированными мономерами [2].

Хлористый винилиден (см. рис. 12в), или 1,1-дихлорэтилен, несимметричный дихлорэтилен, или а,а-дихлорэтилен, впервые получен в 1834 г. *Реньо*

Рис. 14. Фредерик Жан Эдмонд Свартс
(1866-1940)

дегидрохлорированием трихлорэтана, В 1899 г. хлористый винилиден получил *Фаворский* обработкой цинковой пыли трихлорэтилацетата [2]. Уже тогда было обнаружено, что при стоянии он образует трудно растворимую белую массу, выпадающую из мономера. Однако работы по изучению процесса полимеризации хлористого винилидена были проведены лишь в 30-е годы XX века; они привели в 1939-1940 гг. к промышленному освоению нового весьма ценного пластика — полихлорвинилидена [45]. *М. Ральф* из лаборатории Dow Chemical случайно открыл поливинилиденхлорид в 1933 г. Во время чистки лабораторной посуды он не смог отмыть один флакон. Dow выпустила этот материал в грязном виде, в форме темно-зеленой пленки под торговыми названиями Eonite, а позднее Saran. Позже Dow Chemical выпустила его в более чистом виде — бесцветной прозрачной пленки без запаха. Поливинилиденхлорид широко использовался под торговым названием Saran Wrap для упаковки пищевых продуктов, но позднее 2004 г. был вытеснен полиэтиленом [43].

Фтористый винилиден (см. рис. 12г) был обнаружен в 1901 г. *Свартсом* при действии спиртового раствора щелочи на 1,1-дифтор-2-бромэтан [46]. Фтористый винилиден получается аналогично реакциям получения хлористого винилидена также из соответствующих дифтормоногогалогенэтанов [47], дифтордигалогенэтанов [48], трифтормоногогалогенэтанов [49] или 1,1,1-трифторэтана [50] методами, которые приводят к отщеплению молекулы галогеноводорода или двух атомов галогена.

Отдельным подклассом виниловых мономеров являются *производные винилового спирта*. Хотя поливиниловый спирт и его ацетали являются хорошо известными полимерами, однако сам виниловый спирт не является мономером в точном смысле этого слова. Это объясняется тем, что последний в свободном состоянии не существует и тотчас же при сво-



Рис. 15. Михаил Федорович Шостаковский

ем возникновении изомеризуется в ацетальдегид, а его полимер – поливиниловый спирт получается косвенным путем — омылением поливинилацетата. Наоборот, простые и сложные эфиры винилового спирта являются относительно устойчивыми соединениями. В определенных условиях их можно полимеризовать точно так же, как и другие виниловые соединения, и, следовательно, в отличие от винилового спирта они представляет собой истинные мономеры [2]. 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 в своей монографии «Простые виниловые эфиры» показал М.Ф. Шостаковский (рис. 15) в 1952 г. [51].

Выдающийся вклад в разработку химии простых виниловых эфиров был внесен химиками нашей страны. Великий русский химик А.М. Бутлеров еще в 1870 г. получил β, β -диметилвинилэтиловый эфир (рис. 16), первый представитель этого класса соединений, названный им этилизокротильным эфиром, по реакции между бромистым изокротилом и этилатом натрия [52].

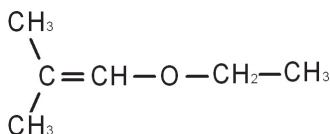


Рис. 16. Диметилвинилэтиловый эфир

Вскоре А.П. Эльтеков распространил этот способ на другие соединения и получил этим путем два новых представителя простых виниловых эфиров — изокротилметилэтиловый 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 [53].

Выдающийся русский химик А.Е. Фаворский открыл в 1887 г., что ацетиленовые углеводороды способны присоединять спирты в присутствии едкого калия и, исходя из метилацетилена, получил *изопропенилэтиловый эфир*. Эта реакция присоединения спиртов к ацетилену была впоследствии разработана Фаворским и Шостаковским, и на ее основе создан общий способ получения простых виниловых эфиров, исходя из ацетилена и различных спиртов и фенолов [54].

Непосредственно винилэтиловый эфир был описан впервые в 1878 г. Вислиценусом. Он получил его в результате реакции металлического натрия с диэтилацеталем хлорацетальдегида, исследовал его химические превращения и нашёл, что винилэтиловый эфир полимеризуется при действии йода. В последующие годы разработкой синтеза винилэтилового эфира, а также виниловых эфиров других спиртов, занимался ряд химиков, однако эти работы носили более или менее случайный характер. Только после первой мировой войны, когда с целью применения и производства новых синтетических материалов начали интенсивно изучать полимеризационную способность ненасыщенных соединений, то обратили внимание на виниловые соединения, и в том числе на виниловые эфиры. После того как обнаружили ценные свойства у соответствующих виниловых полимеров, были найдены пути простого и дешевого производства мономеров. К этому времени относится разработка первого технически доступного процесса производства виниловых эфиров из спиртов и хлористого этила, а несколько позже был разработан широко-применяемый до сих пор способ прямого винилирования ацетиленом спиртов, фенолов или карбоновых кислот. В первом случае получаются простые, а во втором — сложные эфиры винилового спирта.

Известность пластических масс, полученных на основе простых виниловых эфиров, или *винилацетата* (рис. 17), с той поры неизменно возрастала. Впервые винилацетат был получен в 1860 г. Мясниковым.

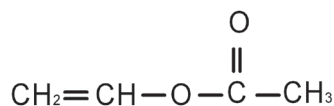


Рис. 17. Винилацетат

В 1912 г. Клатте выделил винилацетат как побочный продукт реакции ацетилена с уксусной кислотой. Промышленный способ получения винилацетата, а также винилформиата был разработан С.Н. Ушаковым с сотрудниками в конце первой половины XX века [21, 55]. Не только поливиниловые эфиры, в том числе и поливинилацетат, но также и смешанные полимеры, полученные из мономерных

соединений этого класса относятся в настоящее время к наиболее обширной группе высокомолекулярных соединений, применяющихся в производстве пластических масс [2].

Ко второй группе виниловых мономеров относятся производные этилена с карбонильной, карбоксильной и нитрильной группами в качестве заместителей. Эти заместители определяют поляризацию по двойной связи, типичную для данной группы мономеров.

Винилметилкетон (метиленацетон), по женевской номенклатуре бутен-1-он-3, впервые получили в 1908 г. *Блес* и *Мэр* путём отщепления молекулы хлористого водорода от метил-β-хлорэтилкетона. Они также описали его способность легко превращаться в полимер, особенно под влиянием сильнощелочных агентов. В настоящее время винилметилкетон служит главным образом в качестве исходного продукта для получения некоторых смешанных полимеров, например с бутадиеном или изопреном.

Изопропенилметилкетон, называемый также метиленэтилметилкетон, или метилметакрилатом, по женевской номенклатуре 2-метилбутен-1-он-3, был впервые получен в 1891 г. *Валлахом* путем гидролиза оксима этого соединения кислотами. Способность ненасыщенного кетона переходить в прозрачный твердый полимер была описана в 1910 г.; в промышленности его начали применять с 1935 г. В настоящее время изопропенилметилкетон, главным образом в виде смешанных полимеров, является основой для производства нескольких ценных пластических масс. В 1906 г. *Шефер* и *Толленс* получили ненасыщенный кетон — *винилфенилкетон* и описали его полимеризацию. В качестве мономера его начали применять в ограниченных масштабах приблизительно с 1936 г., и то лишь главным образом для производства смешанных полимеров [2].

Весьма важное положение в химии винильных мономеров занимает *акриловая кислота*, так как она является простейшей ненасыщенной карбоновой кислотой, способной к полимеризации [21]. Первые акриловую кислоту получил в 1860 г. *Бутлеров* путем сложно протекающей реакции йодоформа с этилатом натрия. Вслед за *Бутлеровым* в 1862 г. эту кислоту получил *Бейльштейн* дегидро-йодированием β-йодпропионовой и дегидратированием β-оксипропионовой кислот [2]. В 1895 г. *А.Е. Фаворский* описал способ получения акриловой кислоты из несимметричного дихлорэтана [21]. Полимеризация акриловой кислоты была описана лишь десять лет спустя *Линнеманом*. Изучением акриловой кислоты в годы после первой мировой войны занимался *Мурё* со своими сотрудниками. В тридцатых годах *Штаудингер* со своей школой в рамках обширной работы, касающейся высокомолекулярных соединений, исследовал полимеризацию акриловой кислоты. Гомолог акриловой кислоты *α-метилакриловая кислота*, названная позже *Рёмом* метакриловой кислотой, была получе-

на в 1865 г. *Франкландом* и *Дюппа* омылением эфира, получающегося в результате отщепления воды от этилового эфира α-оксиизомасляной кислоты. *Фиттиг* и его ученики, которые обратили внимание на способность метакриловой кислоты полимеризоваться, получили её в 1880 г. из α-бромизомасляной кислоты действием гидроокиси бария. Получение метакриловой кислоты из ацетонциангидрина было описано в 1932 г. Свободные акриловая и метакриловая кислоты как мономеры имеют гораздо меньшее значение, чем их эфиры и нитрилы [2].

Из эфиров метакриловой кислоты наиболее важным с технической точки зрения является метиловый эфир (*метилметакрилат*). Впервые его получили в 1924 г. *Барбье* и *Скиниер* из метилового эфира α-аминоизомасляной кислоты. Этиловый эфир получен в 1865 г. *Франкландом* и *Дюппа* из соответствующего эфира α-оксиизомасляной кислоты путем дегидратации. С 1933 г. начинаются исследования для промышленного метода получения дегидратацией метилового эфира α-оксиизомасляной кислоты с помощью дегидратирующего вещества (фосфорного ангидрида) [56]. Полимеризацию метилакрилатов описали *Фиттиг* и *Пауль* в конце XIX века, а заслуга применения этих мономеров для получения пластиков принадлежит *Рёму*. Полимеризация метилметакрилата под давлением 2000 атм была изучена *Вережагиным*, *Роговиным* и *Деревицкой*, которые показали, что реакция протекает очень быстро и дает высокомолекулярный полимер [21]. *С.В. Лебедев* в 1909-1910 гг. исследовал кинетику полимеризации метилового, этилового, пропилового, аллилового и изобутилового эфиров акриловой кислоты [57]. В настоящее время полиметилметакрилат и полимеры некоторых других метакрилатов служат исходным сырьем для производства небьющихся стекол, лаков и многих других изделий [2,21].

Мономеры с двумя двойными связями

Данную группу мономеров *П. Вацулик* в своей монографии «Химия мономеров» предлагает разделять на три подгруппы в зависимости от расположения двойных связей относительно друг друга. В соединениях первого типа обе двойные связи принадлежат одному и тому же атому углерода, и по названию простейшего углеводорода этого типа — аллена ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$) все остальные углеводороды называют алленовыми, или углеводородами с кумулированными двойными связями. Как сам аллен, так и некоторые его гомологи способны полимеризоваться [58]. Во втором типе обе пары связанных двойной связью атомов углерода соединены простой связью и образуют довольно активную сопряженную систему. Кроме простейшего представителя этого типа — бутадиена-1,3, или просто бутадиена, к нему также относится циклический углеводород циклопентадиен. Поскольку здесь не сказываются другие структурные влияния, соединения бутадиенового типа очень легко переходят в полимеры.

В противоположность этому, углеводороды третьего типа полимеризуются плохо. У этих углеводородов двойные связи более удалены одна от другой (например, гексадиен-1,5, или диаллил [21]), тогда как другие соединения, двойные связи которых довольно сильно удалены одна от другой, как, например, в этиленгликольдиметакрилате и диаллилфталате, полимеризуются очень легко. Из соединений трех упомянутых типов для производства полимеров имеют значение, с одной стороны, некоторые мономеры с сопряженными двойными связями, с другой, два названных эфира.

Из группы диенов *бутадиен* (рис. 18а), называемый также эритреном, винилэтиленом, или дивинилом, наряду с хлоропреном, является наиболее известным мономером.

Впервые его получил в 1867 г. *Бертло* пиролизом

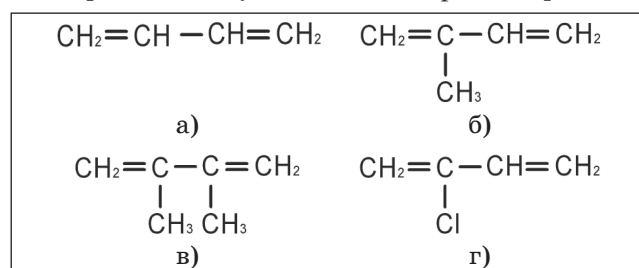


Рис. 18. Мономеры, имеющие две двойные связи:

а — дивинил; б — изопрен; в — диметилбутадиен; г — хлоропрен

смеси этилена с ацетиленом [2]. Однако некоторые источники признают первенство получения дивинила за *Кавенту* (1863 г.) [59]. Термическую полимеризацию бутадиена, приводящую к образованию каучукоподобного полимера, впервые в 1910 г. провел *С.В. Лебедев*. Годом позже к тем же результатам пришел *Гарриес*. Исследования полимеризации дивинила основывались на способности металлического натрия вызывать полимеризацию непредельных соединений, которую первым обнаружил в 1878 г.

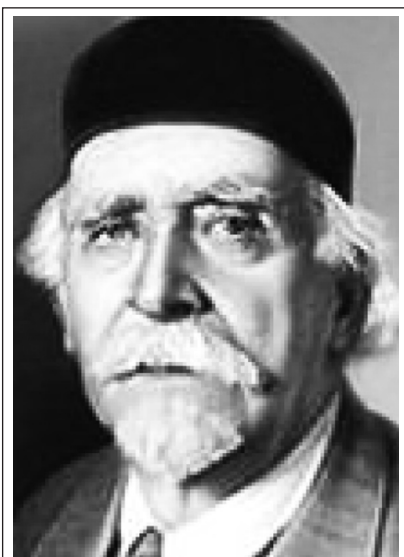


Рис. 19. Зелинский Николай Дмитриевич (1861-1953)



Рис. 20. Баландин Алексей Александрович (1898-1967)

русский учёный *Кракау* [60]. Открытие *Лебедева* дало толчок к интенсивным исследованиям, связанным с разработкой промышленных способов синтеза бутадиена [2,21]. Впоследствии были разработаны новые, более экономичные способы получения дивинила. Двухстадийное и одностадийное дегидрирование бутана и *n*-бутиленов позволило резко снизить затраты на производство этилового спирта и использовать продукты перегонки нефти. Большую роль в этом деле сыграли исследования *Н.Д. Зелинского* (рис. 19) и *А.А. Баландина* (рис. 20) с сотрудниками, а также работы химиков Азербайджана, разработавших способ получения дивинила дегидрированием бутан-бутиленовой фракции в сквозном потоке [59]. К основным направлениям, которые положены в основу современных промышленных способов, также относится синтез бутадиена из ацетальдегида, вернее из ацетилена.

Нет необходимости говорить о значении бутадиена для производства синтетических каучуков. Дивинил имеет важное значение не только как мономер для получения синтетических каучуков, но и как полупродукт в производстве синтетических волокон, в частности — нейлона [2,59].

Углеводород 2-метилбутадиен-1,3, называемый обычно *изопреном* (см. рис. 18б), неразрывно связан с «богатырским веком» органической химии и с историей химии высокомолекулярных соединений. В литературе ранее его называли также β-метил-α,γ-бутадиен, β-метилдивинил, или гемитерпен. Этот углеводород впервые получил английский химик *Вилльямс*, который в 1860 г. выделил его из продуктов разложения, получающихся при перегонке природного каучука, и дал название «изопрен». В 1884 г. *Тильден* получил изопрен пиролизом терпентинового масла и определил его структуру. Позднее *Тильден* полимеризовал изопрен в присутствии концентрированной соляной кислоты в каучукоподобное соединение [21]. Как только обнаружили, что

изопрен является основной структурной единицей каучука, особенно когда *Бушарда* в 1879 г. удалось превратить изопрен в полимер, весьма близкий по свойствам к натуральному каучуку, изопрен и его реакции стали предметом интенсивного изучения. Благодаря этому на примере изопрена, который являлся в то, время наиболее известным после этилена мономером, было установлено много фактических данных. Эти данные открыли путь к созданию все новых и новых соединений, способных превращаться в аналогичные высокомолекулярные вещества [2]. На основании этих исследований возникла новая область химии, химия высокомолекулярных соединений, и новая отрасль промышленности, промышленность синтетических каучуков. Изопрен является не только основой макромолекулы каучука, но и основным соединением, от которого происходят почти все термены, как это следует из работ *Ружички* [61]. На сегодняшний день существует более 100 способов получения изопрена.

2,3-Диметилбутадиен-1,3 (см. рис. 18в), называемый также диизопропенилом, впервые был получен *Кутюрье* в 1880 г. дегидратацией пинакона. В 1900 г. полимеризацию диметилбутадиена описал *Кондаков*. Как исходный продукт для производства синтетических каучуков, так называемых «метилкаучуков», которые заметили природный каучук, он стал применяться в годы Первой мировой войны в Германии [2].

2-Хлорбутадиен-1,3 впервые был получен в 1931 г. *Карозерсом*, *Вилльямсом*, *Коллинзом* и *Кирби* [62] путем присоединения хлористого водорода к винилацетилену и назван ими *хлоропреном* (см. рис. 18г). Эти ученые обнаружили также, что хлоропрен самопроизвольно и притом очень быстро полимеризуется в массу, похожую на каучук. Благодаря замечательным свойствам полимера хлоропрен давно стал предметом внимания работников промышленности синтетических каучуков. Производство его натолкнулось сначала на значительные трудности, однако в течение относительно короткого времени был разработан непрерывный промышленный способ, по которому хлоропрен получают и в настоящее время. Каучуки на основе хлоропрена известны под названием неопрен и совпрен.

Кислородные производные бутадиена иногда представляют как эфиры фенольной формы винилметилкетона. Соединения этого типа получил *Дикстра* [63]. Благодаря структуре, сходной со структурой изопрена, эти соединения были объединены под общим названием — оксипрены. Их получают из 2-алкокси-1-галогенобутенов-3 путем отщепления молекулы галогеноводорода [64]. Галогеноводород отщепляется щелочами при нагревании, исходный галогенированный эфир можно получить из бутадиена.

Из мономеров, двойные этиленовые связи которых занимают положения, удаленные одна от дру-



гой, самыми известными являются этиленгликольдиметакрилат и диаллилфталат. Если эти момеры в небольших количествах прибавить к другим виниловым мономерам, то они оказывают заметное благоприятное влияние на свойства получающихся полимеров. Эта способность положительно модифицировать свойства других виниловых полимеров присуща, впрочем, в большей или меньшей степени большинству полимеризующихся соединений, в молекуле которых имеется не менее двух двойных этиленовых связей. Такие диолефиновые момеры способны также образовывать трехмерные макромолекулы [65,66].

Мономер *этиленгликольдиметакрилат* был получен в 1935 г. путём этерификации метакриловой кислоты этиленгликолем. Полимеризация этого мономера ведёт к образованию твёрдых нерастворимых и термостойких полимеров. Мономер нашел применение исключительно для производства смешанных полимеров, чаще всего с метилметакрилатом. В середине XX века обнаружено улучшение свойств сополимера, содержащего лишь весьма незначительное количество этиленгликольдиметакрилата, по сравнению с полиметилметакрилатом из-за возникновения поперечных мостиков и, как следствие, образования трехмерных молекул. Такое пространственное сцепление оказывает благоприятное влияние на механические свойства полимеров (твёрдость, прочность, устойчивость к действию растворителей и высокой температуры) [2].

Диаллиловый эфир фталевой кислоты, или *диаллилфталат*, как мономер стал известен ближе ко второй половине XX века. Его описали только в 1942 г., когда он был получен из аллилхлорида и натриевой соли моноаллилового эфира фталевой кислоты. Через десять лет разработали способ получения диаллилфталата в результате азеотропной перегонки фталевого ангидрида с аллиловым спиртом. При полимеризации его получают сильно разветвленные полимеры. По своим свойствам эти полимеры аналогичны полиэтиленгликольдиметакрилату [2,21].

Развитие химии мономеров продолжается и по настоящий день. Это и исследования действующих мономеров, методов их получения, удешевление промышленных способов синтеза, и разработка использования других соединений в качестве мономеров. Одним из перспективных являются элементоорганические момеры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Платэ Н.А., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров. — М.: Наука, 2002.
2. Вацулик П. Химия мономеров. — М.: Иностр. литер., 1960. — 736 с.
3. Азингер Ф. Введение в нефтехимию. — М.: ГНТ Изд. НГТЛ, 1961. — 287 с.
4. Черный И.Р. Производство мономеров и сырья для нефтехимического синтеза. — М.: Химия, 1973. — 264 с.
5. Валентиниус Базилиус // Энциклопедический словарь Ф.А. Брокгауза и И.А. Ефрона: www.dic.academic.ru/contents.nsf/brokgauz_efron/.
6. Джон Дальтон // Википедия — свободная энциклопедия: www.wikipedia.org.
7. Rice F.O., Dooley M.D. // Journal Am. Chem. Soc. — 1933. — V. 55. — P. 4245.
8. Robertson A.J. Proc. Roy. Soc. (London). — 1949. — A199. — P. 394.
9. Hepp H.J., Spessard E.P., Randall J.H. // Ind. Eng. Chem. — 1949. — V. 41. — P. 2531.
10. Buell C.K., Weber L.J. // Petroleum Processing. — 1950. — V. 5. — P. 266.
11. Пат. 2511206 США, 1950.
12. Лавровский К.П., Бродский А.М. ДАН СССР. — 1950. — № 72. — С. 745.
13. Пат. 2448257 США, 1948.
14. Grosse A.V., Ipatieff V.N. // Ind. Eng. Chem. — 1940. — V. 32. — P. 268.
15. Жук Д.С., Гембицкий П.А., Каргин В.А. // Успехи химии. — 1965. — Т. 34. — С. 1249.
16. Майкл Фарадей // Википедия — свободная энциклопедия: www.wikipedia.org.
17. Wurtz A. // Ann. — 1857. — V. 104. — P. 249.
18. Сангалов Ю.А., Минскер К.С. Полимеры и сополимеры изобутилена. — Уфа: Гилем, 2001. — 384 с.
19. Бутлеров А. // Ann. — 1877. — V. 189. — P. 48.
20. Бутлеров А. // Ann. — 1876. — V. 180. — P. 246-252; Ber., 1879. — V. 12. — P. 1482-1486.
21. Мономеры: Сборник статей / Под ред. проф. Коршака В.В. в 2-х томах. — М.: Изд. Иностр. литер., 1953.
22. Казанский // Платэ. Ber. — 1934. — V. 67. — P. 1023.
23. Райс Ф., Райс К. Свободные алифатический радикалы. — Химтеорет, 1937.
24. Senderens. // Compt. Rend. — 1904. — V. 138. — P. 407; 1905. — V. 141. — P. 238.
25. Петров А.Д. // Журнал прикладной химии. — 1933. — № 6. — С. 1445; Журнал физической химии. — 1940. — № 9. — С. 10.
26. Hurd C.D., Pilgrim F.D. // Journal Am. Chem. Soc. — 1933. — V. 55. — P. 4902.
27. Bonastre // Journal pharm. chim. — 1831. — V. 17. — P. 325.
28. Химия полимеров // www.djht.ru.
29. Glenard A., Boudalt C. // Journal prakt. chem., — 1844. — V. 33. — P. 466.
30. Эботт Т.В., Джонсон Дж.Р. Органический синтез. — 1941. — P. 430-432.
31. Howard // Journal Chem. Soc. — 1861. — V. 13. — P. 318.
32. Пат. 16278 США, 1911.
33. Пат. 16278 США, 1911.
34. Кумарон // Энциклопедический словарь Ф.А. Брокгауза и И.А. Ефрона: www.dic.academic.ru/contents.nsf/brokgauz_efron/.
35. Сидельковская Ф.П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. — М., 1970.
36. Cleto, Perkin // Journal Chem.Soc. — 1924. — V. 125. — P. 1804.
37. Пат. 618120 Германии, 1935.
38. Myers, Rusty L., Myers, Richard L. The 100 most important chemical compounds: a reference guide. — Westport, Conn: Greenwood Press, 2007.
39. Cowfer J.A. Part 2. Vinyl Chloride Monomer // PVC Handbook / Wilkes C.E., Summers J.W., Daniels C.A. — 1st ed. — Munich: Carl Hanser Verlag, 2005. — P. 19-56.
40. History of PVC // PVC Awareness Project: www.pvcawareness.com.
41. Polyvinyl chloride // Polymer science learning center: www.pslc.ws/russian.
42. Пат. 1929453 США, 1933.
43. Поливинилденхлорид // Википедия — свободная энциклопедия: www.wikipedia.org.
44. История поливинилхлорида // Historicus: www.historicus.ru/istoriya_polivinilhlorida/.
45. Барз Э.И. Технология синтетических пластических масс / Под ред. чл.-корр. АН СССР проф. С.Н. Ушакова. — Л.: Гос. научн.-техн. изд. хим. литер. — 1954.
46. Swarts F. // Bull. acad. roy. Belg. — 1901. — P. 383-414; Chem. Zentr. — 1901. — V. II. — P. 804.
47. Пат. 2551573 США, 1951; пат. 262752 США, 1953.
48. Пат. 2401897 США, 1946.
49. Gilman H., Jones R.G. // Journal Am. Chem. Soc. — 1943 — V. 65 — P. 2038.
50. Пат. 2480560 США, 1949.
51. Шостаковский М.Ф. Простые виниловые эфиры. — М.: Изд. АН СССР, 1952.
52. Бутлеров А.М. // Журнал русского физико-химического общества. — 1870. — № 2. — С. 192.
53. Эльтеков А.П. // Журнал русского физико-химического общества. — 1877. — № 9. — С. 163.
54. Фаворский А.Е., Шостаковский М.Ф. // Журнал общей химии. — 1943. — № 13.
55. Ушаков С.Н., Гавурина Р.К., Черновская В. // Изв. АН СССР, ОХН. — 1947. — № 1. — С. 71.
56. Пат. 745085 Франции, 1933.
57. Лебедев С.В. // Журнал русского физико-химического общества. — 1909. — № 41. — С. 1818; 1910. — № 42. — С. 949.
58. Лебедев С.В., Мережковский Б.К. // Журнал русского физико-химического общества. — 1913. — № 45. — С. 1249-1388.
59. Садых-заде С.И., Юльчевская С.Д. Дивинил. — Баку: Азерб. гос. изд., 1966. — 155 с.
60. Кракау А. // Журнал общей химии. — 1878. — № 10. — С. 238.
61. Ruzicka L., Meyer J., Mingazzini M. // Helv. Chim. Acta. — 1922. — V. 5. — P. 353-355.
62. Carothers W.H., Williams I., Collins A.M., Kirby J.E. // Journal Am. Chem. Soc. — 1931. — V. 53. — P. 4211.
63. Dykstra H.B. // Journal Am. Chem. Soc. — 1935. — V. 57. — P. 2255-2259.
64. Петров А.А. // Журнал общей химии. — 1938. — № 8. — С. 131-140, 208-215; 1949. — № 19. — С. 1046-1062.
65. Garvey B.S., Alexander C.H., Kung F.E., Henderson D.E. Ind. Eng. Chem. — 1941. — V. 33. — P. 1060-1064.
66. Rehrberg C.E., Fisher C.H., Smith L.T. // Journal Am. Chem. Soc. — 1943. — V. 65. — P. 1005.