

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПРИМЕСЕЙ В ВИНИЛХЛОРИДЕ

К. А. КУРГИНЯН и Л. Г. МЕЛКОНЯН

Собрана хроматографическая установка и подобран оптимальный режим разделения примесей в винилхлориде (ВХ), полученном гидрохлорированием карбидного ацетилена солянокислым раствором хлористого аммония и полухлористой меди. На указанной установке в ВХ идентифицированы следующие примеси: ацетилен, ацетальдегид, винилацетилен, диацетилен, винилиденхлорид, *транс*-1,2-дихлорэтилен и 2-хлорбутен-1-ин-3.

Полученные результаты были подтверждены ИК-спектральным и химическим методами.

Благодаря почти неограниченным возможностям способов переработки и способности к адаптации в настоящее время поливинилхлорид является самым универсальным термопластом [1—3]. Основным требованием при производстве поливинилхлорида является высокая чистота исходного мономера — ВХ.

Допустимое количество примесей в мономере не должно превышать тысячные доли процента. Такие жесткие требования к чистоте исходного мономера вызваны тем, что даже небольшие, на первый взгляд, количества примесей могут привести к резкому снижению скорости полимеризации ВХ и вредно сказаться на свойствах готового полимера, особенно, если примеси ненасыщены [1]. Кроме того, чистота мономера является основным фактором, обуславливающим стандартность и эксплуатационные качества готовых изделий [4]. Поэтому большое значение приобретает установление качественного и количественного состава примесей в ВХ.

Из опубликованных в литературе работ по определению малых количеств примесей в ВХ видно, что наиболее целесообразно применение хроматографического метода.

Так, применяя хроматографический метод Янда и Ванке [5] в кубовом остатке ВХ, полученного на ртутном катализаторе, обнаружили ацетальдегид, винилиденхлорид, *транс*-1,2-дихлорэтилен и 1,1-дихлорэтан. Вяхиревым, Смоляном и др. [6] в товарном ВХ были обнаружены: винилиденхлорид, *транс*-1,2-дихлорэтилен, 1,1-дихлорэтан и метанол. В работах [4, 9] изложены результаты исследования состава ВХ, синтезированного гидрохлорированием ацетилена (полученного из карбида кальция) на ртутном катализаторе и приведены данные по идентификации микропримесей хлорорганических веществ. В литературе отсутствуют работы по идентификации примесей в ВХ, синтезированном из ацетилена на медном катализаторе.

Поскольку разработан [8] метод промышленного синтеза ВХ, осуществляемого гидрохлорированием карбидного ацетилена с использованием в качестве катализатора солянокислого раствора хлористого аммония и полухлористой меди, возникла необходимость разработки метода аналитического контроля товарного ВХ. Для решения этой

задачи, в качестве первого этапа. мы задались целью провести идентификацию примесей в ВХ, полученном на опытной установке.

Экспериментальная часть

Работы производились на видоизмененном хроматографе ХТ-2-МУ, схема которого приводится на рисунке 1. Датчик хроматографа ХТ-2МУ монтируется на резиновой пробке. К ходу рабочей камеры датчика присоединяется один из концов колонки, а к выходу—реометр для замера скоростей газа-носителя. Ко второму концу колонки присоединяются последовательно дозирующее устройство и линия газоносителя. Дозировочное устройство представляет из себя четырехходовой кран с двумя U-образными пробоотборниками емкостью 1 и

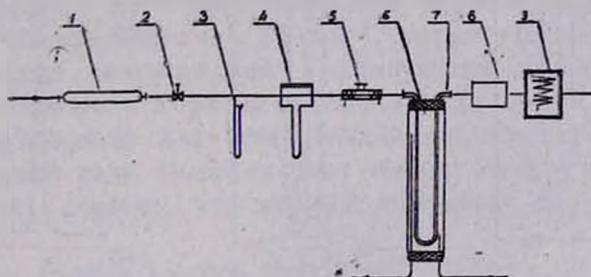


Рис. 1. Схема хроматографической установки: 1 — осушитель, 2 — игольчатый вентиль, 3 — манометр, 4 — реометр, 5 — пробоотборник (дозировочное устройство), 6 — термостат, 7 — колонка, 8 — датчик, 9 — регистрирующий прибор.

2 мл соответственно. Через один пробоотборник газ-носитель поступает в разделительную колонку, а через второй — отбирается анализируемая проба. Поворотом крана на 90° отобранный объем пробы направляется в колонку. Кроме этого, на приборе был вмонтирован пробоиспаритель для подачи на анализ жидких проб при помощи шприца. Чувствительность прибора по диацетилену составляла 0,01%.

Из ряда опробованных жидкостей (дибутилфталат, трикрезилфосфат, вазелиновое масло, дионилфталат и β,β' -оксидипропионитрил) наиболее пригодными для разделения примесей ВХ оказались β,β' -оксидипропионитрил 8% и смесь вазелинового масла (ВМ), дибутилфталата (ДБФ) и диметилформамида (ДМФ), 5,5, 2 и 0,5% соответственно, при температуре 35—40°. Указанные жидкости были нанесены на обработанный соляной кислотой диатомитовый кирпич фракции 0,25—0,5 мм, чем и заполнялись колонки длиной 2,5 м, диаметром 5 мм. Скорость газа-носителя-воздуха 6 л/час. Детектирование элюированных компонентов производилось по теплоте сгорания.

Исследование состава цехового ВХ при указанном режиме работы хроматографической установки показало, что в нем, кроме ацетилена и ацетальдегида, содержится еще шесть компонентов, концен-

трация которых значительно больше в кубовом остатке (рис. 2). Поэтому, с целью идентификации, мы попытались путем ректификации и применения препаративного хроматографа из кубового остатка выделить эти примеси в чистом виде. Фракционирование стабилизированного гидрохиноном кубового остатка проводилось на пятнадцатитарелочной ректификационной колонке.

Были выделены четыре фракции: I — с т. кип. $-5^{\circ} - (+10^{\circ})$; II — $+20^{\circ} + 35^{\circ}$; III $44^{\circ} - 48^{\circ}$; IV $48^{\circ} - 55^{\circ}$.

Хроматограммы указанных фракций, полученные на колонке с 5,5% ВМ, 2% ДБФ и 0,5% ДМФ, приводятся на рисунках 3, 4, 5, 6.

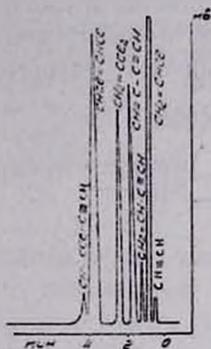


Рис. 2. Хроматограмма кубового остатка ВХ.

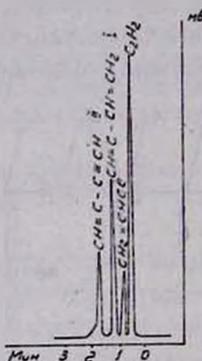


Рис. 3. Хроматограмма первой фракции кубового остатка ВХ.

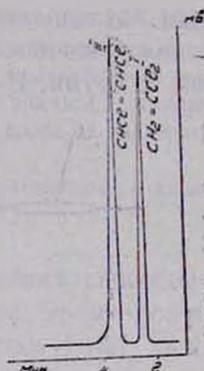


Рис. 4. Хроматограмма второй фракции кубового остатка ВХ.

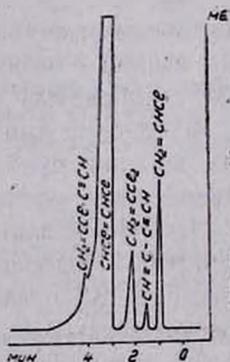


Рис. 5. Хроматограмма третьей фракции кубового остатка ВХ.

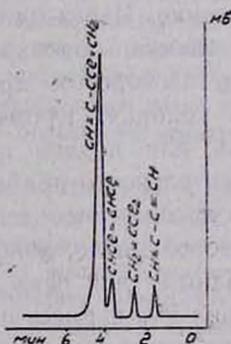


Рис. 6. Хроматограмма четвертой фракции кубового остатка ВХ.

Третья фракция была подвергнута двукратной ректификации. Хроматографированием полученного конденсата была доказана его чистота (отсутствие посторонних пиков).

Определены константы конденсата, снят его спектр поглощения в ИК-области и проведен химический анализ на содержание хлора. Полученные данные: т. кип. $48,3^{\circ}/760$ мм, $44,7^{\circ}/680$ мм, т. замерз. -51° , n_D^{15} 1,4488, d_4^{15} 1,264, % Cl 76,65.

ИК-спектры конденсата и *транс*-1,2-дихлорэтилена идентичны; из этих данных следует, что выделенный конденсат является *транс*-1,2-дихлорэтиленом.

Из первой фракции с помощью препаративного хроматографа [9] были выделены два компонента (рис. 3, пики 1, 2). Хроматографическое исследование показало, что время выхода первого компонента совпадает со временем выхода чистого винилацетилена. Добавка к первой фракции ВА и последующее хроматографирование показало увеличение пика первого компонента. ИК-спектр компонента показал наличие валентного колебания группы $\text{HC}\equiv\text{C}$ - и винильной группы в области 3300 см^{-1} , 940 см^{-1} соответственно. Наличие группы $\text{HC}\equiv\text{C}$ было подтверждено и химическим путем. При введении первого компонента в раствор Илосвая образуется осадок желтого цвета, характерный для ацетиленидов однозамещенных соединений ацетиленового ряда. После осушки осадок взрывается при ударе. Из этих данных следует, что первый компонент является винилацетиленом.

Время выхода второго компонента совпало со временем выхода диацетилена. Выделенное вещество с раствором Илосвая образует темнокоричневый осадок, который после сушки при ударе взрывается. Добавка к первой фракции диацетилена и последующее хроматографирование смеси показало увеличение пика второго компонента. ИК-спектры выделенного компонента и диацетилена идентичны; так доказано наличие диацетилена в исследуемой пробе.

Хроматографирование второй фракции показало (рис. 4), что она состоит из двух компонентов, одним из которых является идентифицированный *транс*-1,2-дихлорэтилен. Выделить другой неизвестный компонент (первый) в чистом виде не удалось, ввиду отсутствия необходимого количества фракции, богатой этим компонентом. Анализ хроматограммы фракции показал, что время выхода первого компонента совпадает со временем выхода винилиденхлорида ($\text{CH}_2=\text{CCl}_2$). Добавка ко второй фракции винилиденхлорида и последующее хроматографирование смеси показало, увеличение пика первого компонента. ИК спектры второй фракции и искусственной смеси винилиденхлорида и *транс*-1,2-дихлорэтилена полностью совпали. Из полученных данных сделан вывод, что первым компонентом второй фракции является винилиденхлорид.

Из четвертой фракции путем ректификации выделен один компонент в чистом виде (чистота проверялась хроматографически).

Константы этого компонента: т. кип. $55^{\circ}/760$, $51,5^{\circ}/682$ мм, n_D^{20} 1,4530, d_4^{20} 0,9920, % Cl 41.

ИК-спектр компонента показал полосы поглощения в области 3320 $см^{-1}$ и 888 $см^{-1}$, что соответствует группам $HC\equiv$ и $-C=CH_2$. Выделенное вещество реагирует с раствором Илосвая и образует осадок желтого цвета, характерный для ацетиленидов, который после сушки при ударе взрывается. Полученные данные позволяют сделать вывод, что выделенным веществом является 2-хлорбутен-1-ин-3 ($CH_2=CCl-C\equiv CH$). Аналогичные физические константы для 2-хлорбутен-1-ина-3 были получены ранее [10].

В кубовом остатке ВХ был обнаружен еще один компонент (судя по времени выхода достаточно высококипящий). Выделить его в чистом виде или получить фракцию, богатую этим компонентом, не удалось.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 23 II 1966

ՎԻՆԻԼՔԼՈՐԻՆԻ ՄԵՋ ԵՂԱՄ ԽԱՌՆՈՒԿՆԵՐԻ ԻՒԵՆՏԻՖԻԿԱՑԻԱՆ

Կ. Ա. ԿՈՒՐԴԻՆՅԱՆ Ե Լ. Գ. ՄԵԼԿՈՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Քրոմատոգրաֆիական մեթոդով ուսումնասիրված է ացետիլենից պղնձալին կատալիզատորի օդնությամբ ստացված վինիլքլորիդի խառնուկաների կազմը:

Քրոմատոգրաֆիական բաժանումը իրականացվել է $35-40^{\circ}$ -ում դիատոմիտալին աղյուսի $0,25-0,5$ մմ մեծություն ունեցող մասնիկների վրա՝ նախօրոք ծծեցված 8° β, β' -օքսիդիպրոպիոնիտրիլով կամ $5,5^{\circ}$ վազելինալին լուղի, 20° դիբուտիլֆթալատի և $0,5^{\circ}$ դիմեթիլֆորմամիդի խառնուրդով: Բաժանող խողովակի երկարությունը եղել է 250 սմ, տրամագիծը $0,5$ սմ, Գազ-կրողի՝ օդի արագությունը 6 լ/ժամ:

Ցուլց է տրված, որ կիսազործարանային սարքավորման վրա սինթեզված վինիլքլորիդը որպես խառնուրդներ պարունակում է ացետիլեն, դիացետիլեն, վինիլքլորիդ, տրանս-1,2-դիքլորէթիլեն և 2-քլորբուտեն-1-ին-3:

Տվյալների ճշտությունը ստուգված է սպեկտրալ և քիմիական եղանակներով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. П. Вацулик, Химия мономеров. т. I. ИЛ, Москва, 1960.
2. Волокна из синтетических полимеров. Под ред. Р. Хилла, ИЛ, Москва 1957.
3. Мономеры. Под ред. Е. Блаута, ИЛ, Москва, 1951.
4. А. Я. Лазарис, Нефтехимия, 5, 166 (1965).
5. J. Janda, A. Vankó, Chem. Zvesti, 11, 660 (1957).
6. Д. А. Вяхирев, Э. С. Смолян, Л. Е. Решетникова, Н. Д. Демина, М. И. Власова, М. И. Карнишин, Тр. по химии и хим. технологии, Горький, 3, 490, 1961.
7. Е. М. Переплетчикова, Всесоюзное НТ совещание по состоянию производства НИИ—работ по винилхлориду, поливинилхлориду и сополимерам винилхлорида. Тезисы докладов, Дзержинск, 1964.
8. Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян, Л. С. Лебедев, А. Н. Любимова, НТ сборник „Химия и химическая технология“, 1, 16 (1961).
9. Л. Г. Мелконян, К. А. Кургиян, И. Б. Хачванкян, НТ сборник „Химия и химическая технология“, 3, 11 (1962).
10. Пат. США 2.999.887 от 25. 08. 59. [С. А., т. 56, 5834 (1962)].