ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXII, № 1, 1969

УДК 543.062+678.763.2

ИДЕНТИФИКАЦИЯ И КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ПРИМЕСЕЙ В ХЛОРОПРЕНЕ

К. А. КУРГИНЯН и В. Т. ШИРИНЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 19 IX 1966

Исследован состав товарного хлоропрена, полученного из карбидного ацетилена. Показано, что в хлоропрене, помимо описанных в литературе примесей, содержатся также диацетилен, *транс*-1,2-дихлорэтилен, винилиденхлорид, 1-хлорбутадиен-1,3 и 1,2-дихлорбутадиен-1,3. Определены процентные содержания указанных примесей в хлоропрене.

Рис. 1, библ. ссылок 10.

В производстве хлоропреновых каучуков важную роль играет чистота исходного мономера-хлоропрена.

Незначительные количества примесей в хлоропрене отрицательно влияют как на ход процесса полимеризации, так и на качество готового продукта. Так, например, винилацетилен и винилацетиленовые соединения, окисляясь, образуют активные перекиси, которые вызывают процесс разветвления или сшивания полимерных молекул. Наличие диацетилена в хлоропрене приводит к ухудшению физико-механических показателей полимера [1]. Нередки также случаи, когда нестандартность хлоропреновых каучуков невозможно объяснить влиянием известных примесей и факторов. Поэтому идентификация примесей в хлоропрене и изучение влияния каждой из них на процесс полимеризации хлоропрена и на качество полученных полимеров приобретает как практическое, так и теоретическое значение. Исходя из изложенного, нами исследован состав хлоропрена, полученного из карбидного ацетилена.

Экспериментальная часть

Исследование состава товарного хлоропрена проводилось хроматографическим методом [2]. Предварительный подбор стационарной жидкости, обеспечивающей хорошее разделение примесей в данном случае, являлся трудновыполнимой задачей, связанной с отсутствием качественной информации об анализируемой пробе. Однако, проведенные нами ранее работы по очистке хлоропрена препаративным хроматографическим методом указывают на целесообразность применения дибутилфталата (ДБФ) в качестве стационарной жидкой фазы для разделения примесей хлоропрена [3]. Было установлено, что хорошее разделение примесей и хлоропрена получается на колонке с 25% ДБФ на диатомитовом кирпиче с размерами частиц 0,25—0,5 *мм*. В качестве колонки применялась U-образная трубка из нержавеющей стали диаметром 12 *мм* и длиной 3 *м*. Подбор колонки такого срав-

нительно большого диаметра позволяет увеличить количество подаваемой на анализ пробы, следовательно и чувствительность прибора относительно микропримесей. Следует отметить, что удовлетворительное разделение примесей хлоропрена получается также на триэтиленгликоле и трикрезилфосфате.

Было показано, что примеси хлоропрена в указанных условиях не претерпевают каталитических или изомерных превращений; при хроматографировании отдельных примесей образование новых компонентов нами не обнаружено. Исследование состава хлоропрена на указанной установке показало, что в нем, помимо указанных в литературе примесей [1, 4], содержатся также четыре компонента — X_1, X_2, X_3, X_4 (см. рис.). Непосредственная идентификация этих примесей в связи с их малым содержанием затруднительна; поэтому было применено концентрирование последних. Ректификацией хлоропрена-сырца выделено несколько фракций. Хроматографическое исследование показало, что полученная при 30—40° фракция значительно богаче компонентами X_2, X_3. После такого обогащения фракция подавалась в хроматографическую препаративную колонку для разделения [3]. Выделенный компонент X_3 характеризуется следующими константами: т. зам. = —50°; $n_D^{15} = 1{,}4490$; % Cl = 73,0. На основании найденных констант, ИК и УФ спектров поглощения и времени удерживания было доказано, что компонент X_3 является *транс*-1,2-дихлорэтиленом.

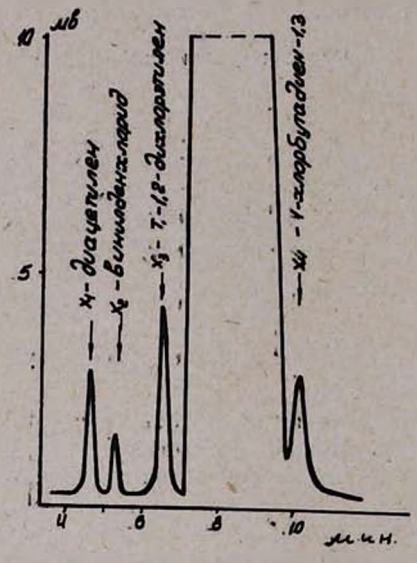

Рис. Хроматограмма товарного хлоропрена. Колонка с дибутилфталатом, нанесенным на диатомитовый кирпич в количестве 25% вес., температура 70°, расход газа-носителя 5 л/ч.

Для выяснения возможности образования дихлорэтилена из ацетилена, содержащегося в винилацетилене, в процессе синтеза хлоропрена нами проведен следующий опыт: через катализатор гидрохлорирования винилацетилена (CuCl, HCl, $FeCl_2$) сначала был пропущен кислород для частичного окисления Cu^+ до Cu^{++}, после чего в систему пропускалась 3%-ная смесь ацетилена с винилацетиленом. Продукты превращения подсушивались и конденсировались. Хроматографический анализ конденсата показал наличие большого количества дихлорэтилена. Образование дихлорэтилена в купрокаталитических растворах, содержащих хлорную медь, нами подробно рассмотрено в [5].

Из-за малого содержания компонентов X_1 и X_2 во фракции нам не удалось выделить их в чистом виде. Для идентификации этих компонентов фракция, богатая компонентами X_1, X_2, пропускалась через разделительно-препаративный хроматограф. После разделения компоненты улавливались в охлажденных ловушках, содержащих четыреххлористый углерод и этиловый спирт, и изучались спектральным и химическим методами.

ИК спектральный анализ раствора с компонентом X_1 в четыреххлористом углероде показал наличие группы HC≡C—. Это подтвердилось и химическим анализом. В спиртовый раствор компонента X_1 был введен раствор Илосвая; при этом образовался кирпично-красный осадок, характерный для ацетиленидов меди (при ударе взрывается). Хроматографическое исследование показало, что время выхода компонента X_1 совпадает со временем выхода диацетилена. Добавка диацетилена к раствору компонента X_1 и последующее хроматографирование показало увеличение пика компонента X_1. Таким образом, полученные данные позволяют констатировать, что компонент X_1 является диацетиленом.

ИК спектр поглощения раствора компонента X_2 в четыреххлористом углероде полностью совпал со спектром искусственной смеси винилиденхлорид — четыреххлористый углерод. Время удерживания компонента X_2 также совпало со временем удерживания винилиденхлорида. Добавка винилиденхлорида к раствору компонента X_2 и последующее хроматографирование смеси показало увеличение пика X_2. Таким образом, было доказано, что компонент X_2 является винилиденхлоридом.

Хроматографирование показало, что винилацетилен также содержит диацетилен и винилиденхлорид. Следовательно, диацетилен и винилиденхлорид образуются в процессе синтеза винилацетилена и попадают в хлоропрен вместе с ним. Образование диацетилена в процессе гидрохлорирования винилацетилена за счет содержащегося в нем ацетилена, с кинетической точки зрения, как нами было показано [6], мало вероятно.

Компонент X_4 был выделен в достаточно чистом виде многократной ректификацией кубового остатка ректификационной колонны хлоропрена: т. кип.=65,4°/675 *мм*; 67,7°/760 *мм*; n_D^{20}=1,4688; % Cl= =40,3; т. зам. —110°. На основании полученных данных сделан вывод, что компонент X_4 является 1-хлорбутадиеном-1,3. Наличие 1-хлорбутадиена-1,3 в хлоропрене впервые было обнаружено нами совместно с Мелконяном и Хачванкян [3], а выделение его из хлоропрена и идентификация были осуществлены Бродским и соавторами [7], считавшими, что идентифицированный ими компонент является той примесью хлоропрена, которая именуется „изомер"-ом. Такое утверждение нам кажется не убедительным, так как хлоропрен, наряду с 1-хлорбутадиеном-1,3, содержит также „изомер"-4-хлорбутадиен-1,2.

Исследование условий образования 1-хлорбутадиена-1,3 из винилацетилена в процессе гидрохлорирования последнего показало следующее. Когда через катализатор гидрохлорирования пропускается винилацетилен в условиях, соответствующих производственным, то конверсия винилацетилена в 1-хлорбутадиен-1,3 достигает 0,01%. При увеличении температуры от 40 до 85° наблюдается увеличение конверсии, примерно, до 0,03%. Уменьшение кислотности, а также увеличение концентрации хлористой меди в каталитическом растворе приводит к резкому возрастанию конверсии винилацетилена в 1-хлорбутадиен-1,3. В литературе [8] указывается, что образование хлоропрена из винилацетилена осуществляется в две стадии. Сначала, винилацетилен, взаимодействуя с соляной кислотой, образует 4-хлорбутадиен-1,2. Последний, под влиянием изомеризующего агента—солянокислого раствора хлористой меди, перегруппировывается в хлоропрен. Интересно было выяснить—не образуется ли 1-хлорбутадиен-1,3 изомеризацией 4-хлорбутадиена-1,2. Для проверки возможности указанной изомеризации нами был синтезирован 4-хлорбутадиен-1,2 и исследована его изомеризация при различных температурах и концентрациях хлористой меди и соляной кислоты. Хроматографический анализ продуктов изомеризации 4-хлорбутадиена-1,2 показал полное отсутствие 1-хлорбутадиена-1,3; во всех случаях единственным продуктом изомеризации был хлоропрен. Таким образом, полученные данные указывают на то, что образование 1-хлорбутадиена-1,3 не проходит через 4-хлорбутадиен-1,2.

Из кубового остатка ректификационной колонны хлоропрена был выделен еще один компонент с т. кип. 55—56°/100 *мм*; $n_D^{20}=1{,}5071$; $d_{20}^{20}=1{,}2031$. Указанные константы соответствуют константам 1,2-дихлорбутадиена-1,3 [9]. О возможности образования 1,2-дихлорбутадиена-1,3 из винилацетилена в купрокаталитических растворах, содержащих хлорную медь, указывается в работах [9, 10].

$$CH\equiv C-CH=CH_2 + 2CuCl_2 \xrightarrow[HCl]{CuCl} CHCl=CCl-CH=CH_2 + 2CuCl$$

Видимо, аналогичным образом происходит образование 1,2-дихлорбутадиена-1,3 в процессе гидрохлорирования винилацетилена. Образование хлорной меди в указанном процессе может произойти в результате окисления хлористой меди либо кислородом, содержащимся в винилацетилене, либо хлором, имеющимся в хлористом водороде.

Количественное определение диацетилена, *транс*-1,2-дихлорэтилена, винилиденхлорида, 1-хлорбутадиена-1,3 и 1,2-дихлорбутадиена-1,3 в товарном хлоропрене проводилось также на описанной выше хроматографической установке. Среднее содержание примесей в товарном хлоропрене в % вес.: диацетилен 0,002, *транс*-1,2-дихлорэтилен 0,015, винилиденхлорид 0,011, 1-хлорбутадиен-1,3 0,613, 1,2-дихлорбутадиен-1,3 0,052.

ՔԼՈՐԱՊՐԵՆԻ ՄԵՋ ՊԱՐՈՒՆԱԿՎՈՂ ՄԻ ՔԱՆԻ ԽԱՌՆՈՒԿՆԵՐԻ ՆՈՒՅՆԱԿԱՆԱՑՈՒՄ ԵՎ ՔԱՆԱԿԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄ

Կ. Ա. ԿՈՒՐՂԻՆՅԱՆ ՆՎ Վ. Թ. ՇԻՐԻՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Ուսումնասիրված է կարբիդային ացետիլենից ստացված քլորապրենի կազմը։ Յույց է տրված, որ քլորապրենը դրականության մեջ նշված խառնուկներից բացի, պարունակում է նաև դիացետիլեն, վինիլիդենքլորիդ-տրանս-1,2-դիքլորէթիլեն, 1-քլորբուտադիեն-1,3 և 1,2- դիքլորբուտադիեն -1,3։ Որոշված է նշված խառնուկների տոկոսային բաղադրությունը։

ЛИТЕРАТУРА

1. Материалы научного совещания стран участниц СЭВ по исследованиям и производству СК. часть III, Ленинград, 1958.
2. *К. А. Кургинян, Л. Г. Мелконян*, Арм. хим. ж., 20, 242 (1967).
3. *Л. Г. Мелконян, К. А. Кургинян, И. Б. Хачванкян*, НТ—сборник Химия и хим. технология, АрмИНТИ, Ереван, 3, 11 (1962).
4. *Ю. Ньюлэнд, Р. Фогт*, Химия ацетилена, ИЛ, Москва, 1947; *J. Brodsky*, Chem. prum., 10 (35) 460 (1960).
5. *К. А. Кургинян*, Арм. хим. ж., 21, 128 (1968).
6. *К. А. Кургинян, Р. Г. Карапетян*, Арм. ким. ж., 20, 705 (1967).
7. *J. Brodosky, M. Bezděk, J. Lukáš, F. Hraba'k*, Chem. prum., 1, 28 (1965).
8. *W. H. Carothers, G. J. Berchet*, J. Am. Chem. Soc., 55, 2807 (1933).
9. *А. Л. Клебанский, А. С. Волькенштейн, А. П. Орлов*, ЖОХ, 5, 1254 (1935).
10. ФРГ, пат., 1011414 [РЖХим., № 20, 68311 (1958)].