

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА ВИНИЛПРОПИОНАТА И ВИНИЛБУТИРАТА-СЫРЦА

Г. Г. КОСТАНЯН, Л. В. МКРТЧЯН и А. А. МОВСИСЯН

Государственный научно-исследовательский и проектный институт полимерных клеев

Поступило 26 VI 1967

Предложен газо-жидкостной хроматографический метод разделения и количественного определения состава винилпропионата и винилбутирата-сырца. Разделение осуществляется при температуре 118—120° на трехметровой колонке диаметром 6 мм, заполненной изоляционным диатомитовым кирпичом, пропитанным 18—21%-ной смесью диоктилсебацината (16—20%) и себациновой кислоты (2—3% от веса твердого носителя).

В качестве газа-носителя применяется водород со скоростью 3,0—3,5 л/час.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 4.

Процесс синтеза сложных виниловых эфиров жирных кислот (винилформиат, винилацетат, винилпропионат, винилбутират) сопровождается образованием ряда побочных продуктов.

Для изучения химизма и кинетики образования продуктов синтеза, а также для разработки метода выделения чистых мономеров идентификация и количественное определение отдельных индивидуальных веществ является весьма важной практической задачей. Если для анализа продуктов, полученных при синтезе винилацетата, разработаны и успешно применяются в контроле производства различные методы [1, 2], то материалов по анализам продуктов процесса синтеза других сложных виниловых эфиров в литературе очень мало, а в отдельных случаях они вообще отсутствуют (винилформиат, винилпропионат и т. д.). Описанная в литературе [2] методика не позволяет разделить и количественно определить все остальные компоненты винилбутирата-сырца.

В настоящей статье описывается применение газо-жидкостного хроматографического метода для определения полного состава продуктов, полученных при синтезе винилпропионата и винилбутирата.

Для разделения и количественного определения индивидуального состава винилпропионата (ВП) и винилбутирата (ВБ)-сырца в качестве жидкой фазы испытаны диоктилфталат, динонилфталат, диоктилсебацинат, силиконовые масла № 4 и № 5 в смеси с себациновой и стеариновой кислотами, нанесенные на изоляционный диатомитовый кирпич, фракции 0,25—0,50 мм в количестве от 8 до 30%. Содержание свободной кислоты (себациновой или стеариновой) во всех случаях составило 2—3% от веса твердого носителя.

Сравнительно хорошее разделение наблюдалось на жидкой фазе — смесь диоктилсебацината и себациновой или стеариновой кислоты.

Работа проводилась на хроматографе ХЛ-4 с детектором по теплопроводности. Пробы вводились с помощью медицинского шприца. В качестве газа-носителя применялся водород. Для нахождения оптимальных условий, обеспечивающих высокую разрешающую способность разделительной колонки, и разделения всех составных компонентов смеси в приемлемое для анализа время опыты проводились в интервалах температуры 105—140°, при скорости газа-носителя 1,5—6,0 л/час длине колонки 1—5 м и при содержании жидкой фазы от 8 до 30%.

Обработка твердого носителя жидкой фазой проводилась методом, описанным в литературе [3]. Результаты показали, что с точки зрения хроматографического разделения трудно разделяемой парой в винилпропионате-сырце является пара винилпропионат—кротоновый альдегид (КрА). Несмотря на большую разницу в температурах кипения (ВП=95°, КрА=102,1°), очень часто при разделении пик КрА маскируется пиком ВП, видимо, из-за большого содержания последнего в смеси. Для получения четко выраженного пика масляной кислоты, находящейся в ВБ-сырце в довольно большом количестве, а также для уменьшения времени анализа необходимо разделение проводить при температуре 130—140° и скорости газа-носителя 4—6 л/час. Однако, в указанных условиях сильно падает разрешающая способность колонки (рис. 1), в результате чего такие сравнительно низкокипящие пары как винилацетат (т. кип. 72°) — метилэтилкетон (т. кип. 79,6°) и метилпропилкетон (т. кип. 101,7°) — кротоновый альдегид (т. кип. 102,1°) не разделяются и выходят из колонки под одним пиком. Хроматографическое разделение остальных составных компонентов ВП и ВБ-сырца не представляло трудности и осуществлялось довольно легко.

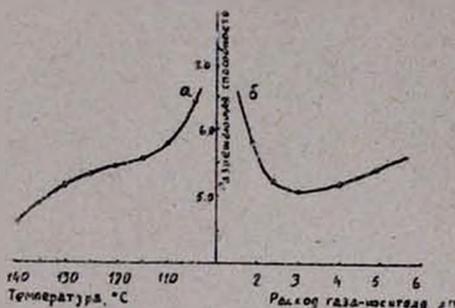


Рис. 1. Влияние температуры и расхода газа-носителя на разрешающую способность колонки.

Было установлено, что и ВП и ВБ-сырец, полученные на опытной установке, всегда содержат одновременно как свободные уксусную, пропионовую, изомаляную и *n*-малевую кислоты, так и продукты их реакции; что можно объяснить загрязненностью исходных кислот и частичным разрушением катализатора. Поэтому для определения полного состава ВП и ВБ-сырца необходимо было найти оптимальные условия, обеспечивающие полное и четкое разделение всех составных компонентов их смеси при минимально необходимом для разделения времени. Оптимальными условиями разделения ВП и ВБ-сырца (газ-носитель—водород) оказались: колонка 3 м × 6 мм, температура колонки 118—120°, количество неподвижной фазы к твердому

носителю 18—21%, расход газа-носителя 3,0—3,5 л/час, количество пробы 0,03—0,04 мл, ток детектора 140—160 ма, неподвижная жидкая фаза—смесь диоктилсебацата и себациновой кислоты (2—3%).

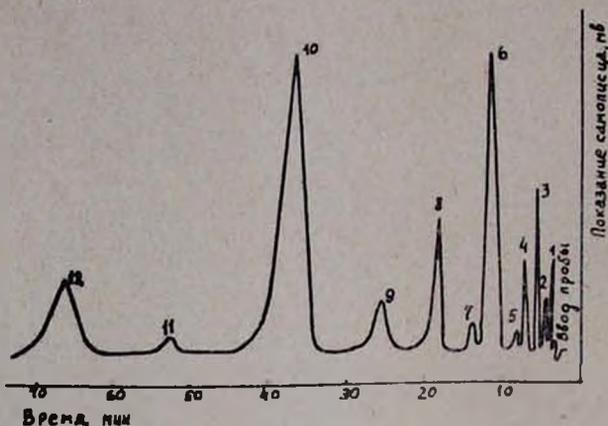


Рис. 2. Хроматограмма разделения винилпропионата-сырца: 1 — воздух; 2 — ацетилен; 3 — ацетальдегид; 4 — ацетон; 5 — винилацетат; 6 — винилпропионат; 7 — кротоновый альдегид; 8 — винилбутират; 9 — уксусная кислота; 10 — пропионовая кислота; 11 — изомаляная кислота; 12 — *n*-маляная кислота.

Хроматограммы, полученные при разделении ВП и ВБ-сырца в вышеуказанных условиях, приводятся на рисунках 2 и 3. Идентификация отдельных компонентов проводилась методом предварительного введения вещества, наличие которого было установлено или предполагалось.

В таблице приводятся значения относительных удерживаемых объемов ($V_R^{отн}$) и поправочных коэффициентов (K) составных компонентов ВП и ВБ-сырца.

Таблица

Компоненты	$V_R^{отн}$ толуола = 1,0	K
Ацетилен	—	—
Ацетальдегид	0,07	1,44
Метилацетат	0,10	1,15
Ацетон	0,14	0,80
Винилацетат	0,22	0,91
Метилэтилкетон	0,28	0,81
Масляный альдегид	0,32	1,22
Винилпропионат	0,44	0,93
Метилпропилкетон	0,48	1,05
Кротоновый альдегид	0,50	1,00
Диэтилкетон	0,55	1,25
Винилбутират	0,86	0,94
Уксусная кислота	1,25	1,04
Пропионовая кислота	2,70	1,01
Изомаляная кислота	4,41	1,24
<i>n</i> -Масляная кислота	6,00	1,07

Качественный расчет хроматограмм проводили методом измерения площадей пиков с учетом поправочных коэффициентов (K) каждого компонента [4].

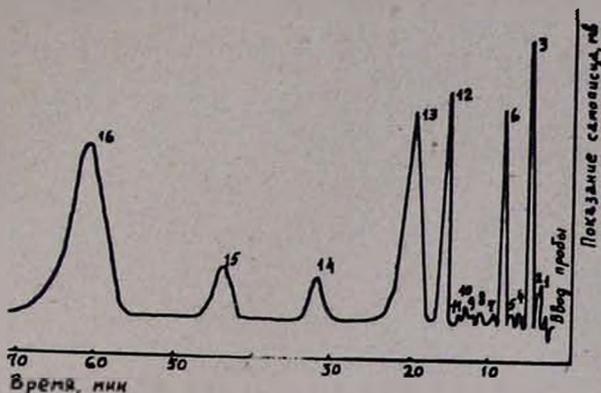


Рис. 3. Хроматограмма разделения винилбутирата-сырца: 1 — воздух; 2 — ацетилен; 3 — ацетальдегид; 4 — метил-ацетат; 5 — ацетон; 6 — винилацетат; 7 — масляный альдегид; 8 — винилпропионат; 9 — метилпропилкетон; 10 — кротоновый альдегид; 11 — диэтилкетон; 12 — винилбутират; 13 — уксусная кислота; 14 — пропионовая кислота; 15 — изомасляная кислота; 16 — n -масляная кислота.

ԶԶՏՎԱԾ ՎԻՆԻԼՊՐՈՊԻՈՆԱՏԻ ԵՎ ՎԻՆԻԼԲՈՒՏԻՐԱՏԻ ԲԱՂԱԳՐՈՒԹՅԱՆ ՈՐՈՇՄԱՆ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿ

Հ. Հ. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ, Լ. Վ. ՄԿՐՅԳՅԱՆ ԵՎ Ա. Ա. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Առաջարկված է չզտած վինիլպրոպիոնատի և վինիլբուտիրատի բաղադրության մեջ գտնվող նյութերի բաժանման և քանակական որոշման քրոմատոգրաֆիական եղանակ: Բաժանումը կատարվում է $118-120^{\circ}$ ջերմաստիճանում, 3 մ ևրկարությու և 6 մմ տրամագիծ ունեցող սյունակաթաղամ, որի մեջ լցված է 18—21 տոկոս (պինդ կրողի կշռի համեմատությամբ) դիօկտիլսեբացինատի (16—20%) և սեբացինաթթվի (2—3%) խառնուրդով տոգրված դիատոմիտային աղյուս: Որպես կրող-գազ օգտագործվում է 3,0—3,5 լ/ժամ արագություն ունեցող ջրանծի հոսանք:

Բաղադրիչների պարունակության քանակական հաշվարկումը կատարվում է ստացված պիկերի մակերեսների չափման մեթոդով, հաշվի առնելով լուրաքանչյուր բաղադրիչի ուղղման գործակիցը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. П. Залинян, Г. Г. Костанян, М. В. Киракосян, Промышленность Армении, № 11, стр. 31 (1964), Г. Г. Костанян, А. Н. Мясничева, Г. Е. Сафарян, Зав. лаб., 32, 7, 798 (1966).
2. В. А. Баладина, М. С. Клешева, Газовая хроматография (сборник статей), вып. II, НИИТЭХИМ, Москва, стр. 61, 1964 г.
3. Э. Байер, Хроматография газов, ИЛ, Москва, стр. 36, 1961 г.
4. А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб, Газовая хроматография, Гостоптехиздат Москва, 1962 г.