

ПЕРЕКИСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДИВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

Н. Г. КАРАПЕТЯН, В. А. МУРАДЯН, Р. В. АВЕТИСЯН и А. Т. ТОВМАСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных продуктов, Ереван

Поступило 29 VI 1975

Дивинилацетилен (ДВА) интенсивно поглощает кислород. При соприкосновении с воздухом он за несколько суток превращается в желеобразную массу и далее в твердую пленку, взрывающуюся от малейших механических воздействий. Способность ДВА к образованию взрывоопасных перекисей резко снижается при стабилизации его соответствующими антиоксидантами [1, 2].

В настоящей работе изучены получение ДВА, разделение его от ацетиленилдивинила (АДВ) и условия образования перекисей ДВА в жидкой и газообразной фазах.

Экспериментальная часть

Окисление ДВА молекулярным кислородом проводилось в статических условиях в эвдиометрах по принятой методике [3].

Исходные вещества были анализированы методами газожидкостной хроматографии. Разделение компонентов осуществлялось в колонке из нержавеющей стали длиной 3 м, диаметром 3 мм. Температура колонки 90°. В качестве стационарной фазы был использован апиезон N 10% и пвин-80 10% на целите 545 (60—80 меш). Кислород анализировался в колонке с цеолитом СаА (5 Å) при комнатной температуре. Был установлен состав: кислород—98,5, азот—1,5%.

ДВА (конденсат) постепенно нагревался до температуры кипения в колбе с обратным холодильником с целью десорбции растворенного в нем МВА и небольших количеств ацетальдегида, после чего подвергался фракционной перегонке при 100 мм рт. ст. для отделения от тетрамера и высших полимеров ацетилен, причем фракция, кипящая до 28° и содержащая МВА, ацетальдегид, метилвинилкетон, отбрасывалась; отбиралась фракция, кипящая при 28—31° (ДВА с 7—10% изомерного АДВ). Чистота ДВА проверялась хроматографически.

Результаты проверки окисляемости газообразного ДВА и АДВ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Определение окисляемости ДВА и АДВ в газовой фазе при 20°

Состав исходной смеси	Объем газовой смеси в эвдиометрах за время контакта, сутки										
	1	2	3	4	8	10	12	16	20	25	30
+ ДВА 100 мл	145	145	147	146	147	148	147	145	145	146	146
+ АДВ кислород	151	153	155	154	152	151	154	152	152	152	152
+ ДВА 200 мл	248	250	252	252	250	249	252	250	250	250	249
+ АДВ кислород	241	243	245	244	242	241	244	242	242	242	242
+ ДВА 300 мл	350	351	354	354	354	351	355	354	352	352	350
+ АДВ кислород	354	355	358	354	355	358	357	356	356	354	354

Из таблицы видно, что объем газовой смеси на протяжении длительного времени практически не изменяется.

Если бы в этих условиях имело место окисление ДВА и АДВ, то наблюдалось бы резкое изменение объема газовой смеси в эвдиометрах. Таким образом, можно сделать заключение, что окисление ДВА и АДВ в газовой фазе при комнатной температуре не происходит. Полученные результаты согласуются с литературными данными [4, 5].

Результаты опытов самоокисления ДВА в жидкой фазе показали, что объем газовой фазы в эвдиометре со временем уменьшается. Это изменение объема следует отнести за счет снижения парциального давления кислорода. В параллельных опытах с жидким ДВА в отсутствие кислорода объем газовой фазы после приведения к нормальным условиям оставался постоянным. Результаты опытов по окислению ДВА в жидкой фазе приведены в табл. 2.

Таблица 2

Определение окисляемости ДВА в жидкой фазе при 30°

Содержание кислорода	Время окисления, сутки							
	0	2	4	6	8	10	12	15
мл	150	120	100	90	60	30	0	
% от исходного	100	80	75	60	40	20	0	
мл	100	80	73	62	46	32	24	0
% от исходного	100	80	73	62	46	32	24	0
мл	50	42	38	31	26	20	15	0
% от исходного	100	84	76	62	52	40	30	0
мл	100+50*	82	74	65	49	36	29	0
% от исходного	100	55	49	43	33	24	19	0

* 100 мл кислорода + 50 мл азота.

Для приготовления АДВ брали обычный ДВА-ректификат и обрабатывали его аммиачным раствором полухлористой меди при комнатной температуре, при встряхивании на качалке в течение нескольких

часов. Оранжево-желтый осадок ацетиленида меди отсасывался на воронке Шотта, отмывался спиртом, потом взмучивался в колбе с водой и очень осторожно по каплям разлагался разведенной соляной кислотой при одновременной отгонке с паром. Всплывший в конденсате слой АДВ декантировался, промывался водой, сушился над CaCl_2 и разгонялся с елочным дефлегматором. Обычно отходила лишь фракция, кипящая при $31-32^\circ/100 \text{ мм}$, $d_4^{20} 0,7740$, $n_D^{20} 1,5055$. Выход из 1 л ДВА до 70 г АДВ.

По этой методике нам удалось разделить АДВ от ДВА. Как видно из табл. 3, способность к самоокислению у АДВ выражена сильнее, чем у ДВА.

Таблица 3

Определение окисляемости ацетиленидвинила в жидкой фазе при 30°

Содержание кислорода	Время окисления						
	0	2	4	6	8	10	12
<i>мл</i>	150	97	52	15	0	0	0
% от исходного	100	65	35	10	0	—	—
<i>мл</i>	100	65	35	24	11	0	0
% от исходного	100	65	35	24	11	00	—
<i>мл</i>	50	38	30	25	12	0	—
% от исходного	100	76	60	50	24	0	—

ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Долгопольский, В. А. Барташев, ЖПХ, 19, 1292 (1946).
2. Н. Г. Карапетян, Э. Г. Розанцев, А. Н. Любимова, А. С. Тархазян, Авт. свид. № 356271 (1969).
3. И. М. Долгопольский, Э. Ф. Доблер, ЖПХ, 31, 911 (1958).
4. И. В. Зимаков, Окись этилена, ГХИ, М., 1946.
5. К. И. Иванов, ДАН СССР, 25, 41 (1939).