ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIX, № 10, 1976

УДК 541.124+547.556.7+547.565.2

# О МЕХАНИЗМЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭХГ СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ В НИТРОМЕТАНЕ

Г. А. КАЗАРЯН, Х. А. КИРАКОСЯН, А. Н. КАРАПЕТЯН, В. А. САРКИСЯН и С. Г. ЭНТЕЛИС

Государственный научно-исследовательский и проектный институт полимерных клеев им. Э. Л. Тер-Газаряна, Кировакан

Поступило 26 XI 1975

Изучен механизм полимеризации эпихлоргидрина (ЭХГ) серной кислотой в нитрометане. Методами гель-проникающей хроматографии, ИК спектроскопии, элюентной хроматографии и химическими анализами доказано образование трех видов полимеров. Установлен механизм обрыва растущей полимерной цепи.

Рис. 1, табл. 1, библ. ссылок 7.

В ряде работ [1, 2] исследован процесс полимеризации ЭХГ под действием $BF_3$ и $BF_3O(C_2H_5)_2$. Авторы предполагают, что большая часть полимера представляет собой макроциклы и циклизация осуществляется за счет передачи цепи на мономер. Известно [3], что при кислотно-основном катализе, если сохраняется прямолинейная зависимость между $\lg K_{эфф}$ реакции и кислотности среды с наклоном угла $\operatorname{tg}\alpha = 1$, 2, то можно предположить, что растущие центры находятся в равновесии со средой по всему ходу процесса. Вопрос о том, соблюдаются ли кислотно-основные закономерности катализа при полимеризации α-окисей катализаторами кислотного характера, в литературе не освещен. Отсутствуют также данные о полимеризации α-окисей серной кислотой.

В настоящей работе на основе аналитических данных предлагается механизм полимеризации ЭХГ серной кислотой в нитрометане.

## Экспериментальная часть

Очистка нитрометана проводилась по [4]. ЭХГ сушили над прокаленным $CaCl_2$ и перегоняли на колонке длиной 0,5 *м*. Опыты проводили в термостатированном реакторе при 2°. Использовали 98% серную кислоту. Выделение и очистку продуктов реакции производили следующим образом: раствор количественно переносили в делительную воронку, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. Раствор в нитрометане переносили во взвешенный стаканчик и сушили в вакууме при 60° до постоянного веса.

Анализы промывных вод показали, что в них также имеется полимерный продукт. Для краткости полимер, который после промывки остается в нитрометане, назовем продуктом А, а полимер, растворяющийся в воде, продуктом В. Анализ продуктов реакции на содержание ОН групп проводили по [5], качественный анализ серы, ненасыщенности и хлора в полимере—по [6]. ИК спектры сняты на приборе UR-20, гель-хроматограмма—на приборе фирмы «Waters Associates» (США) модели 200. Колонки для фракционирования полимеров были заполнены полистирольным гелем с проникающей способностью $10^2$, $10^3$ и $10^4$ Å. В качестве элюента служил тетрагидрофуран. Длина колонки 1 *м* 20*см*, рабочая температура 35°, скорость элюента 1,5 *мл/мин*.

Элюентное хроматографирование производили следующим образом. Термостатированную колонку заполняли силикагелем марки КСК. В качестве элюента служил метилэтилкетон. Длина колонки 0,5 *м*. Скорость подачи элюента 1,8 *мл/мин*. Фракции отбирали через каждые 5 мин.

Эквивалентные молекулярные массы ($M_э$) определяли по формуле

$$M_э^{OH} = \frac{17 \cdot 100}{a}$$

где 17 — молекулярный вес группы ОН, $a$ — ее содержание в полимере, вес. %.

Аналогично

$$M_э^{Cl} = \frac{35{,}5 \cdot 100}{a}.$$

Если считать, что в продуктах А и В только одна функциональная группа ОН, то $M_э^{OH} \approx \overline{M}_n$ (среднечисловой молекулярный вес). При этом среднечисловая функциональность по хлору $f_n^{Cl} = \frac{\overline{M}_n}{M_э^{Cl}}$. Результаты анализов и расчетов приведены в таблице.

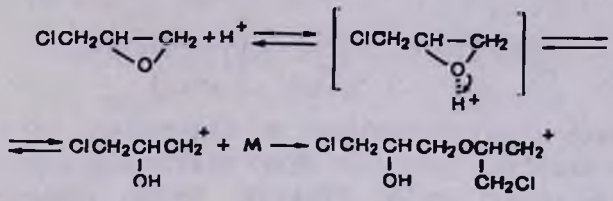
*Таблица*

Результаты анализов, $\overline{M}_n$ и $\overline{f}_n^{Cl}$ продуктов А и В

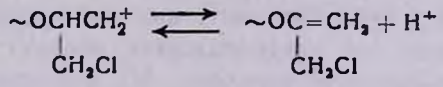
| Продукт | OH, % | Cl, % | Бромное число | $\overline{M}_n$ | $M_э^{Cl}$ | $\overline{f}_n^{Cl}$ | Наличие серы |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| А | 5,1 | 26,6 | 0 | 300 | 134,0 | 2,5 | есть |
| В | 3,1 | 24,5 | 0 | 570 | 144,8 | 3,9 | есть |

## Обсуждение результатов

Если предположить, что реакция идет по механизму



то при наличии обратимости во время роста цепи или при передаче цепи мономером должен получиться полимер с двойными связями



Согласно анализам, в продуктах реакции отсутствуют двойные связи. Это показывает, что протонное равновесие растущей полимерной цепи со средой в данных условиях отсутствует. Значит, процесс роста со средой необратимый.

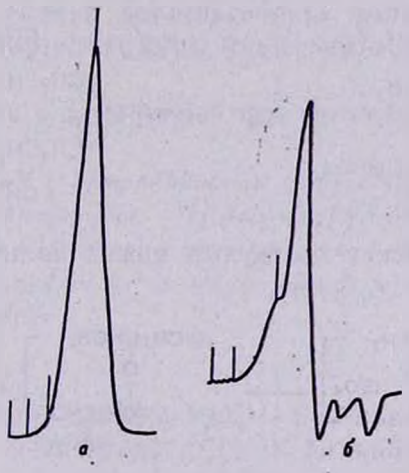
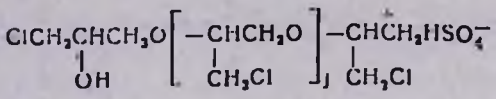


Рис. Гель-проникающая хроматограмма: *а* — продукт *А*, *б* — продукт *В*.

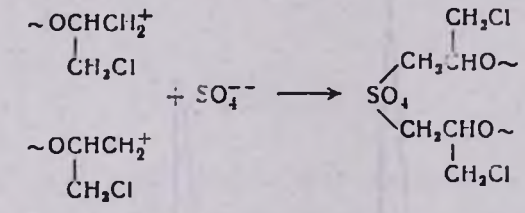
Гель-проникающая хроматограмма (рис. а, б) и ИК спектры показывают, что продукты А и В различные. Хроматограмма продукта В бимодальная, значит, он состоит из смеси двух полимеров $B^1$ и $B^2$. Если предположить, что во время деления в результате частичной растворимости низкомолекулярные фракции продукта А перешли в продукт В, то в его ИК спектрах должны были наблюдаться характерные поглощения продукта А (1190, 930, 985 $см^{-1}$). Однако такие поглощения отсутствуют. Следовательно, в результате реакции образуются три продукта.

Из таблицы видно, что продукт А содержит серу и в среднем 2—3 атома хлора. Появление серы в полимере можно объяснить обрывом цепи противоионом. Структуру продукта А можно представить так:

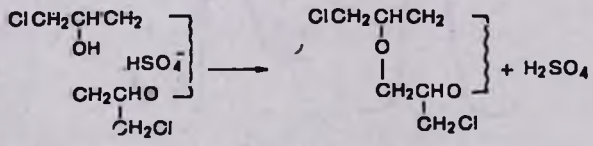


При гельхроматографировании в идентичных условиях, когда разделяемые вещества имеют примерно одинаковую структуру, сперва выходят высокомолекулярные фракции, потом низкомолекулярные. Кроме этого, при одинаковом молекулярном весе циклические молекулы выходят последними. Предположив, что продукт В состоит из низкомолекулярных линейных ($B^1$) и высокомолекулярных циклических ($B^2$) фракций, можно объяснить вид гель-хроматограммы продукта В. Чтобы доказать это предположение, продукт В фракционировали методом элюентной хроматографии. ИК спектральный анализ показал наличие ОН групп (3400 $см^{-1}$) в начальных фракциях, отсутствие их, а также серы в последних.

Продукт В содержит серу и в среднем 4 атома хлора (табл.). Так как $B^1$ имеет линейную структуру, то можно предположить, что он образуется по механизму

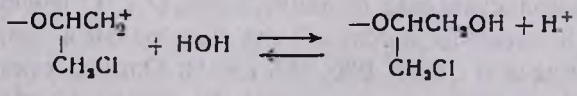


Образование циклических молекул В можно представить следующим образом:

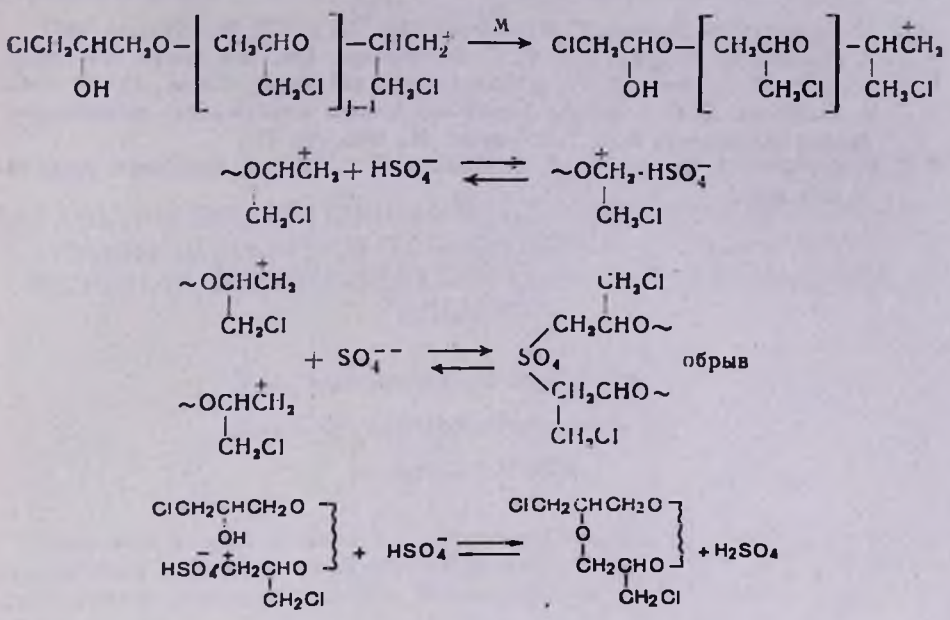


При увеличении концентрации $H_2SO_4$ в 5 раз равновесие смещается влево и продукт В практически не образуется. При этом выход полимеров растет до 100%.

В работе [7] было показано, что полностью удалить воду из ЭХГ невозможно. Исходя из этого нужно учесть передачу активного центра на молекулу воды.



Таким образом, для полимеризации ЭХГ серной кислотой можно предложить вышеприведенный механизм с продолженнем.



## ՆԻՏՐՈՄԵԹԱՆՈՒՄ ԷՊԻՔԼՈՐՀԻԴՐԻՆԻ ԾԾՄԲԱԿԱՆ ԹՔՎՈՎ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՄԱՍԻՆ

Հ. Ա. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Խ. Հ. ԿԻՐԱԿՈՍՅԱՆ, Ա. Ն. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ և Վ. Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

*Ուսումնասիրված է նիտրոմեթանում էպիքլորհիդրինի ծծմբական թթվով պոլիմերացման մեխանիզմը։ Գել-թափանցիկ քրոմատոգրաֆիայի և ԻԿ սպեկտրոսկոպիայի մեթոդներով ապացուցված է երեք տիպի պոլիմերների առաջացումը։ Ենթադրվում է, որ աճող շղթայի խզումը պայմանավորված է հակաիոնի միացումով։*

# ON THE POLYMERIZATION MECHANISM OF EPICHLOROHYDRIN BY SULPHURIC ACID IN NITROMETHANE

H. A. KAZARIAN, Kh. H. KIRAKOSSIAN, A. N. KARAPETIAN and V. A. SARKISSIAN

From analytical data of the reaction products it might be assumed that polyepichlorohydrin was formed as a result of three competing acts of termination. A scheme of chain termination was suggested.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Я. И. Эстрин, С. Г. Энтелис,* Высокомол. соед., 5, 1133 (1969).
2. *Я. И. Эстрин, С. Г. Энтелис,* Высокомол. соед., 7, 1654 (1971).

3. *Н. М. Чирков, С. Г. Энтелис, Г. Б. Монелис,* Изв. АН СССР, М., 1955, стр. 496.
4. *Г. А. Казарян, Ю. Г. Крейндлин, Ф. С. Дьячковский,* Арм. хим. ж., 27. 449 (1974).
5. *C. L. Ogg, W. L. Porter, C. O. Willits,* Industr. and Engng, Chem., 17, 394, 1945.
6. *Т. Н. Кастерина, Л. С. Калинина,* Химические методы исследования синтетических смол и пластических масс, Госхимиздат, М., 1963, стр. 17.
7. *Г. В. Коровина, Д. Я. Россина, Д. Д. Новиков, С. Г. Энтелис,* Высокомол. соед., 16 А, 1274 (1974).