

**О ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ ГРАНУЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ
ВИНИЛТОЛУОЛА С ДИВИНИЛБЕНЗОЛОМ И ДРУГИМИ
«СПИВАЮЩИМИ» АГЕНТАМИ**

**I. ХЛОРМЕТИЛИРОВАНИЕ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛТОЛУОЛА
С ДИВИНИЛБЕНЗОЛОМ**

А. Б. Даванков, О. А. Витол, Б. А. Файнгор

Синтетические полимерные ионообменные материалы, получаемые путем химического превращения сополимеров стирола с дивинилбензолом, нашли широкое применение в сорбционной технике. Большой интерес представляет изучение химических превращений сополимеров аналога стирола — винилтолуола с целью определения возможностей его применения для синтеза ионообменных смол. Винилтолуол можно рассматривать не только в качестве аналога или заменителя стирола, но и в качестве нового мономера, свойства которого в некотором отношении выгодно отличаются от свойств стирола. Промышленный синтез винилтолуола, основанный на использовании в качестве исходных материалов толуола и этилена или ацетиlena, в экономическом отношении не уступает синтезу стирола [1—3]. Так же как и стирол, винилтолуол успешно применяется для синтеза новых каучуков, а в сочетании с алкидными смолами — для производства лаковых смол. В отличие от полистирола полимеры винилтолуола имеют более высокую температуру размягчения; в отношении прочих свойств они не уступают полистиролу [2, 3].

Важной стадией получения высокоосновных анионообменных смол на основе сополимеров стирола с дивинилбензолом является хлорметилирование как промежуточная ступень, предшествующая процессу аминирования сополимера. Чем глубже удается провести хлорметилирование, тем большее число подвижных атомов хлора в сополимере может быть замещено аминогруппами, что в свою очередь увеличит обменную емкость готового ионита. Имеется основание полагать, что наличие метильной группы у бензольного кольца винилтолуола может оказать положительное влияние на увеличение содержания хлора в хлорметилированном сополимере и на скорость протекания самой реакции введения хлора в молекулярную сетку сополимера. Вавон, Боль и Кален [4] установили, что если принять за единицу относительную скорость хлорметилирования бензолаmonoхлорметиловым эфиром, то при тех же условиях скорость хлорметилирования толуола будет равна 3, *m*-ксилола — 24, *o*-ксилола — 6, *n*-ксилола — 2. Можно ожидать, что скорость хлорметилирования сополимеров винилтолуола будет больше скорости хлорметилирования соответствующих сополимеров стирола. Конечно, известную роль в данном случае будут играть и другие факторы, и в первую очередь пространственное строение сополимеров (доступность активных групп сополимера в зависимости от числа и характера поперечных связей в молекулярной сетке сополимеров, способность последних к набуханию в различных средах и проч.).

Упоминания о возможности применения сополимеров винилтолуола с дивинилбензолом в качестве исходного продукта для получения вы-

сокоосновных анионитов имеются в некоторых патентах [5, 6], но описание подробных исследований в литературе отсутствует.

Целью настоящей работы было изучение реакции хлорметилирования сополимеров винилтолуола с дивинилбензолом с подбором наиболее пригодного катализатора, установление оптимального режима хлорметилирования в зависимости от содержания дивинилбензола в сополимере и т. п.

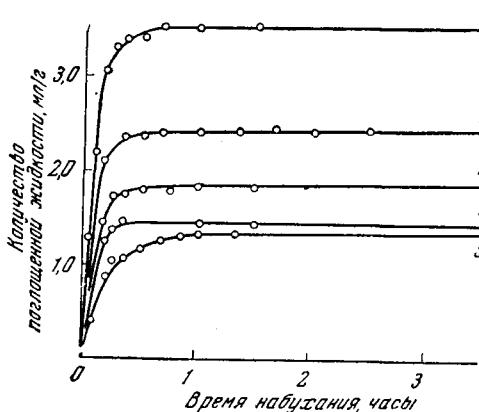


Рис. 1.

Рис. 1. Кинетика набухания сополимера в бензоле:
1—2%; 2—4%; 3—6%; 4—8%; 5—10% дивинилбензола

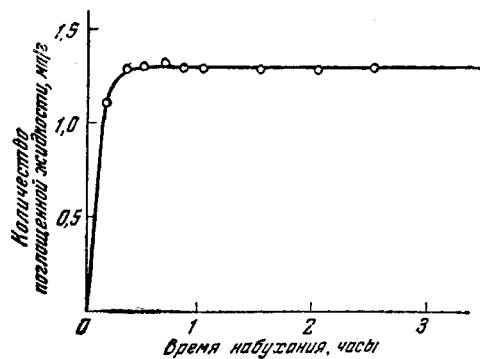


Рис. 2

Рис. 2. Кинетика набухания сополимера винилтолуола с 6% дивинилбензола в монохлорметиловом эфире

Для исследования были приготовлены гранульные сополимеры винилтолуола с дивинилбензолом, причем в реакцию сополимеризации вводили 2, 4, 6, 8 и 10% дивинилбензола. Учитывая, что по склонности к полимеризации и сополимеризации винилтолуол не уступает стиролу [3, 7], мы сочли возможным проводить сополимеризацию в условиях, аналогичных тем, которые уже разработаны для сополимеризации стирола с дивинилбензолом [8]. Что касается реакции хлорметилирования, то ее осуществляли при помощи монохлорметилового эфира, а в качестве катализаторов применяли такие соединения, которые наиболее широко употребляются при хлорметилировании сополимера стирола с дивинилбензолом, а именно SnCl_4 , SnCl_2 , ZnCl_2 , AlCl_3 [9, 10]. Хлорметилирование проводили при температуре кипения монохлорметилового эфира ($58-60^\circ$). Поскольку в литературе имеются указания о том, что при повышенных температурах хлористый алюминий оказывает деструктирующее влияние на сополимер [5], то ряд опытов хлорметилирования был проведен также при комнатной температуре.

Экспериментальная часть

Винилтолуол перед употреблением перегоняли в вакууме. Собирали фракцию с т. кип. $50-55^\circ/10 \text{ мм}$. Очищенный продукт содержал 94% винилтолуола; $n_D^{20} 1,5397$, $d_4^{20} 0,8983$. Соотношение изомеров *п*-винилтолуол: *м*-винилтолуол = 30 : 70. Дивинилбензол содержал 33% основного вещества. Монохлорметиловый эфир готовили из параформа, метилового спирта и газообразного HCl по описанной в литературе методике [11]. Гранульные сополимеры готовили взаимодействием винилтолуола с 2, 4, 6, 8 и 10% дивинилбензола в присутствии перекиси бензоила (3% от веса мономеров). Реакцию проводили в стеклянном цилиндре, снабженном мешалкой и холодильником. Соотношение мономеров к воде брали 1 : 3. В качестве поверхностно-активного вещества использовали поливиниловый спирт (3% от веса мономеров). Скорость вращения мешалки 400 об/мин. Реакционный сосуд подогревали на водяной бане. Сополимеризацию проводили первые 2 часа при $75-80^\circ$, а потом 4 часа на кипящей водяной бане. Гранулы отфильтровывали и промывали сначала метиловым спиртом, а потом водой, сушили на воздухе, а затем в течение 3 суток при 60° . Гранулы имели правильную сферическую форму. Из них на долю гранул с диаметром зерен 0,5—1,0 мм при-

ходилось в отдельных опытах 85 %. Определяли набухаемость гранул в некоторых растворителях. Кинетика набухания сополимеров в бензole, определенная в приборе Догадкина, отображена на рис. 1.

Для определения необходимого времени предварительного набухания при хлорметилировании проводили опыты по определению набухания сополимера с содержанием 6 % дивинилбензола в монохлорметиловом эфире. Графическое изображение результатов приведено на рис. 2.

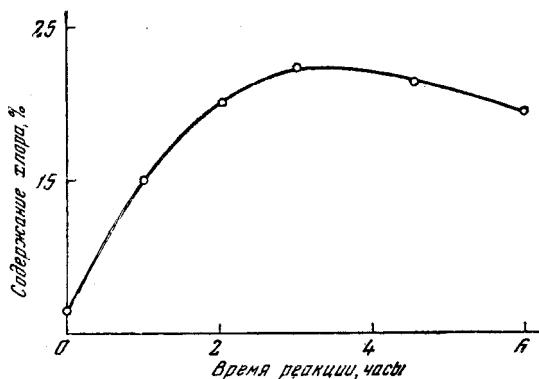


Рис. 3. Результаты хлорметилирования сополимера винилтолуола с 4 % дивинилбензола в присутствии SnCl_2 (0,3 моля катализатора на 1 осново-моль сополимера)

Из приведенных данных следует, что для набухания гранул в монохлорметиловом эфире достаточно 1 часа. Хлорметилирование проводили в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, холодильником и пробоотборником. В соответствии с указаниями в литературе на 1 осново-моль сополимера брали 8,25 моля монохлорметилового эфира [11]. Сополимер помещали в реакционную колбу и обливали половиной всего количества монохлорметилового эфира. Набухание проводили в течение 1 часа при комнатной температуре, после чего вводили остаточную часть монохлорметилового эфира с растворенным или супендированным в нем катализатором. Реакцию проводили при температуре кипения монохлорметилового эфира. Пробы отбирали через каждый час, считая с момента прибавления катализатора. Хлорметилированный сополимер промывали сперва диоксаном, метиловым спиртом и потом непрерывной струей дистиллированной воды в колонне до исчезновения в фильтрате следов Cl^- , для чего требовалось около 2–3 суток. Отмытые гранулы сушили сперва на воздухе, а потом в течение 2 суток в вакууме при 50° и остаточном давлении 5 мм. Содержание хлора в гранулах определяли сжиганием навески под слоем окиси кальция с последующим растворением зольного остатка в разбавленной (15 %-ной) азотной кислоте; ионы хлора осаждали раствором AgNO_3 , а избыток последнего оттитровывали роданистым аммонием [12].

Для установления оптимальной продолжительности хлорметилирования сначала был проведен опыт, в котором в качестве катализатора применяли безводное SnCl_2 в количестве 0,3 моля на 1 осново-моль сополимера, содержащего 4 % дивинилбензола. Результаты опыта изображены графически на рис. 3.

Наибольшее содержание хлора достигалось после трехчасового хлорметилирования сополимера. Дальнейшее увеличение продолжительности реакции приводило к уменьшению содержания хлора в конечном продукте, что, по-видимому, было обусловлено выделением HCl и образованием метиленовых мостиков между отдельными бензольными ядрами сополимера, о чем встречаются указания в литературе [10]. Для подбора наилучшего катализатора испытанию подвергали SnCl_4 , SnCl_2 , ZnCl_2 , AlCl_3 , взятые в количестве 0,3 моля на 1 осново-моль сополимера, содержащего 4 % дивинилбензола. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Как видно из таблицы, наилучшие результаты при хлорметилировании были получены с катализатором SnCl_4 и сравнительно хорошие — в присутствии ZnCl_2 . Учитывая низкую стоимость и большую доступность ZnCl_2 , дальнейшие исследования проводили в присутствии этого катали-

Таблица 1

Результаты хлорметилирования сополимера винилтолуола с дивинилбензолом в присутствии различных катализаторов
(Хлорметилового эфира 11,25 г, сополимера 2 г, продолжительность реакции 3 часа)

Катализа- тор	Количест- во ката- лизатора, г	Темпера- тура реак- ции, °С	Содер- жание хлора в продук- те реак- ции, %	Катализа- тор	Количест- во ката- лизатора, г	Темпера- тура реак- ции, °С	Содер- жание хлора в продук- те реак- ции, %
SnCl_4	1,32	58—60	30,0	AlCl_3	0,68	58—60	17,9
SnCl_2	0,97	58—60	22,6	AlCl_3	0,68	20	9,0
ZnCl_2	0,69	58—60	25,5	—	—	58—60	6,0

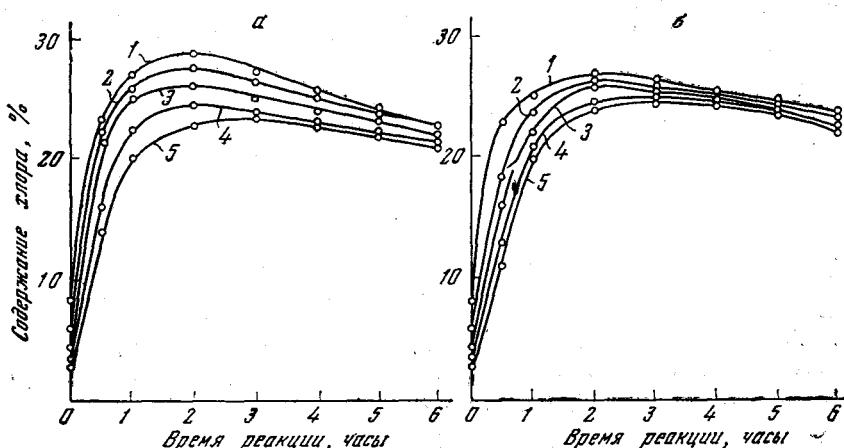


Рис. 4. Зависимость содержания хлора в хлорметилированных сополимерах от продолжительности реакции: а — катализатор SnCl_4 ; б — катализатор ZnCl_2 ; 1—2%; 2—4%; 3—6%; 4—8%; 5—10% дивинилбензола

затора, а также с SnCl_4 . Для установления оптимального количества катализатора ставили опыты с различными соотношениями катализатора и сополимера. Продолжительность реакции составляла 3 часа. Результаты опытов даны в табл. 2.

При продолжительности реакции 3 часа наилучшие результаты были получены при соотношении 0,3 моля катализатора на 1 осново-моль сополимера, содержащего 4% дивинилбензола. При наличии большего количества катализатора более низкое содержание хлора в сополимере объясняется, очевидно, тем, что максимальное содержание хлора в хлорметилированном сополимере достигается за более короткий срок нагревания реакционной смеси (менее 3 час.). Но ввиду того, что вполне приемлемые результаты достигались при соотношении 0,3 моля катализатора на 1 осново-моль сополимера, дальнейшие исследования проводили при этом соотношении. Были проведены опыты по хлорметилированию сополимеров с разным содержанием дивинилбензола; в качестве катализаторов при-

Таблица 2

Результаты хлорметилирования сополимера, содержащего 4% дивинилбензола, в присутствии SnCl_4 и ZnCl_2

Количество катализатора, моли на осново- моль сопо- лимера	Содержание хлора в хлор- метилированном сополи- мере, %	
	катализатор SnCl_4	катализатор ZnCl_2
0,1	27,4	17,5
0,3	30,0	25,5
0,5	29,5	22,8
0,75	19,0	17,0
1,0	—	16,2

меняли SnCl_4 и ZnCl_2 , температура реакции была равна 58—60°. Результаты опытов изображены графически на рис. 4, а и б. В зависимости от содержания дивинилбензола в сополимере оптимальное время хлорметилирования составляет 2—4 часа. Степень хлорметилирования для сополимеров винилтолуола с дивинилбензолом выше, чем для аналогичных сополимеров стирола. В последнем случае за 6 час. реакции содержание хлора в сополимере достигает 20%, что соответствует наличию 81 хлорметильной группы на 100 бензольных ядер [5, 6, 10, 13]. Наилучшие в этом отношении результаты были получены Пеппером, Пэслей и Янгом. Используя в качестве катализатора SnCl_4 , эти авторы достигли за 3 часа хлорметилирования сополимера стирола, содержащего 2% дивинилбензола, 24% хлора в хлорметилированном сополимере (105 хлорметильных групп на 100 бензольных ядер), а для сополимера с 7,5% дивинилбензола—19,5% хлора (78 хлорметильных групп на 100 бензольных ядер) [11]. В результате наших исследований содержание хлора в хлорметилированном сополимере винилтолуола с 2% дивинилбензола было доведено до 28,8% (158 хлорметильных групп на 100 бензольных ядер), а в случае сополимера винилтолуола с 10% дивинилбензола—25,0% хлора (129 хлорметильных групп на 100 бензольных ядер).

Выводы

- Изучены условия хлорметилирования гранульных сополимеров винилтолуола с дивинилбензолом в присутствии различных катализаторов.
- Установлен оптимальный режим хлорметилирования и получены хлорметилированные сополимеры винилтолуола с дивинилбензолом с высоким содержанием хлора (28,8%).

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
7 XII 1960

ЛИТЕРАТУРА

- А. В. Бондаренко, Диссертация, Ярославский технологический институт, 1956.
- J. Skeist, Chem. Week, 77, 37, 1955; J. Dixon, K. Saund er, Industr. and Engng. Chem., 46, 652, 1954; Plastics, 23, 94, 1958; Kunststoffe, 44, 114, 1954; Mod. Plast., 31, 230, 1953.
- J. Melchior e, Mod. Plast., 33, 163, 1956.
- G. V a v o n, F. B o l l e, F. C a l i n, Bull. Soc. chim. [5], 6, 4025, 1939.
- Пат. ФРГ 848256, 1.09.1952 г., С., 1955, 9209; пат. ФРГ, 925500, 24.03.1955 г., С., 1955, 7797.
- Пат. США 2631999, 17.03.1953 г., РЖХим, 1953, реф. 9788.
Пат. США 2632000, 17.03.1953 г., РЖХим, 1954, реф. 19150.
Пат. США 2764561, 25.09.1956 г., РЖХим, 1959, реф. 44279.
- М. М. Котон, Т. Г. Смолюк, Докл. АН СССР, 102, 305, 1955.
- А. Б. Даванков, Е. В. Замбровская, С. Я. Борзенкова, Научн. докл. высшей школы, химия, 1958, 369.
- Е. Б. Тростянская, А. Б. Пашков, Хим. наука и пром-сть, 2, 593, 1957; Е. Б. Тростянская, И. П. Лосев, А. С. Тевлина, Успехи химии, 27, 1084, 1958.
- Е. Б. Тростянская, С. Б. Макарова, А. С. Тевлина, Хим. пром-сть, 1959, 577.
- К. Реррег, Н. Paisley, M. Young, J. Chem. Soc., 1953, 4097.
- H. Schenck, H. Ruell, Kunststoffe, 41, 192, 1951; K. Thinius, Chem. Technik, 4, 44, 1952.
- А. Б. Даванков, Т. М. Бабчинцев, С. Я. Борзенкова, Научн. докл. высшей школы, химия, 1959, 363.

CHEMICAL REACTIONS OF GRANULAR COPOLYMERS OF VINYL TOLUENE
WITH DIVINYLBENZENE AND OTHER CROSS-LINKING AGENTS.
I. CHLOROMETHYLATION OF VINYL TOLUENE — DIVINYLBENZENE
COPOLYMERS

A. B. Davankov, O. A. Vitol, B. A. Faingor

S u m m a r y

The chloromethylation of vinyltoluene — divinylbenzene copolymer with monochloromethyl ether in the presence of various catalysts has been investigated. For the reaction granules of the copolymer were employed with diameters 0.5—1.0 mm. and divinylbenzene content 2, 4, 6, 8 and 10%. The best chloromethylation catalysts were found to be anhydrous SnCl_4 and ZnCl_2 in amounts 0.3 mole per base-mole catalyst. The optimal reaction time was established. This varied from 2 to 4 hours, depending upon the divinylbenzene content in the copolymer. A much higher chlorine content in the chloromethylated product was attained than in the case of styrene copolymers, which thus makes it possible to obtain on its basis high-capacity anion exchangers.