

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

## СОЕДИНЕНИЯ

Том V

№ 2

1963

### ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ $\alpha$ -МЕТИЛСТИРОЛА

#### II. ХЛОРМЕТИЛИРОВАНИЕ СОПОЛИМЕРОВ $\alpha$ -МЕТИЛСТИРОЛА С ДИВИНИЛБЕНЗОЛОМ

*А. Б. Даванков, И. Санто, П. М. Лило*

Как известно, реакция хлорметилирования имеет важное значение в органическом синтезе. С ее помощью осуществляются многие полимер-аналогические превращения в ряду синтетических полимеров линейной, сетчатой или трехмерной структуры. Примером могут служить полимерные производные стирола, выпускаемые в промышленных масштабах и употребляемые в качестве исходных веществ для производства ионо-и электронообменных материалов.

Ароматические соединения, имеющие в своей структуре хлорметильные группы, отличаются высокой реакционной способностью в результате подвижности атомов хлора. Так, хлористый бензил является употребительным средством для бензилирования синтетических аминов и спиртов (поливиниловый спирт) [1—3] и природных материалов (целлюлоза). Он может быть получен как обычным хлорированием толуола в соответствующих условиях, так и хлорметилированием бензолаmonoхлорметиловым [4] или дихлорметиловым эфиром в присутствии катализаторов, применяемых при осуществлении реакции Фриделя — Крафтса [5].

Хлорметиловые эфиры — токсичны и сравнительно летучи. По этим соображениям применение в соответствующих средах для хлорметилирования параформа, хлористого водорода и хлористого цинка по методу Блана имеет известные преимущества перед обычными методами хлорметилирования хлорметиловыми эфирами.

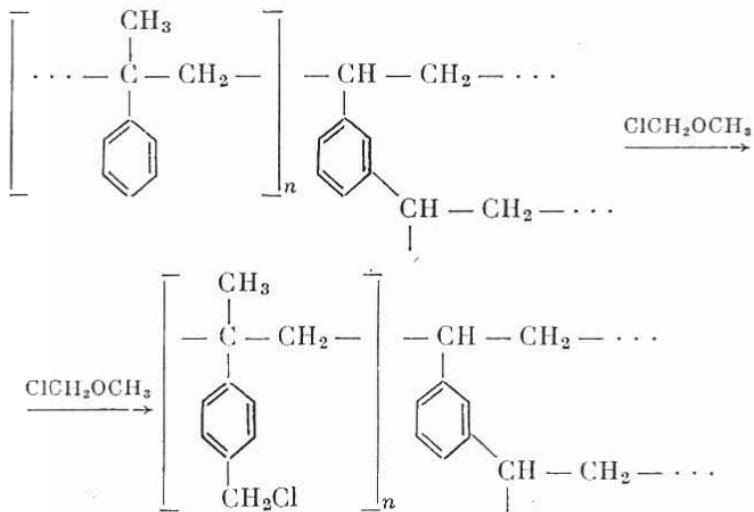
Хлорметилирование полимеров стирола и его сополимеров с дивинилбензолом и другими «спивающими» агентами описано в литературе [6—8].

Настоящая работа имела целью всестороннее изучение реакции хлорметилирования сополимеров  $\alpha$ -метилстирола с диенами, отличающихся от полимеров и сополимеров стирола более сложной пространственной структурой и свойствами. При постановке этой работы учитывалась неизученность этого процесса и возможность влияния особенностей пространственного строения сополимеров как при введении подвижных атомов хлора в структуру сополимеров, так и при дальнейшем замещении хлора на аминогруппу.

Реакцию хлорметилирования сополимеров  $\alpha$ -метилстирола с дивинилбензолом осуществляли действием свежеперегнанного monoхлорметилового эфира с т. кип. 58—60° и  $n_D^{20}$  1,387. В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и механической мешалкой, помещали гранулы сополимера  $\alpha$ -метилстирола с дивинилбензолом диаметром 0,5—

1,0 м.м и оставляли при комнатной температуре на 12—14 час. для наблюдения в монохлорметиловом эфире. После этого в колбу добавляли соответствующее количество раствора (или взвеси) катализатора в монохлорметиловом эфире и реакционную смесь нагревали при 60° в течение 4—6 час. при интенсивном механическом перемешивании. В качестве катализаторов были испытаны ZnCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>4</sub>, SnCl<sub>2</sub>. Отфильтрованные гранулы промывали сначала метиловым спиртом, а затем дистиллированной водой до полного отсутствия ионов хлора в фильтрате и высушивали при 60—70° до постоянного веса.

Реакция хлорметилирования протекала по схеме:



Содержание хлора в конечных продуктах определяли сжиганием их в присутствии избытка окиси кальция по методу Либиха, измененному Шиффом [9].

Результаты хлорметилирования сополимера  $\alpha$ -метилстирола с дивинилбензолом (6% ДВБ) в течение 6 час. при 60° и соотношении сополимера к монохлорметиловому эфиру 1 : 7,5 изображены графически на рис. 1.

Из рисунка следует, что с увеличением содержания катализатора в реакционной смеси содержание хлора в хлорметилированных сополимерах повышается и достигает 13,6—17,5%; это соответствует 64—88%-ному химическому превращению сополимера в соответствующее хлорпроизводное. Лучшие результаты были получены в случае применения в качестве катализатора хлорного олова. Увеличение содержания катализатора сверх 0,3—0,4 молей на каждое бензольное ядро сополимера приводит к незначительному повышению содержания хлора в продуктах реакции. Возможно, что это обусловлено наличием побочных реакций, в результате которых происходит отщепление HCl и образование более плотной сетчатой структуры сополимеров, подобно тому как это наблюдал Джонс [6] при хлорметилировании полистирола.

Наряду с изучением влияния характера и концентрации катализатора изучалось также влияние температуры на ход хлорметилирования сополимера  $\alpha$ -метилстирола с дивинилбензолом (6% ДВБ). Зависимость содержания хлора в сополимере от температуры хлорметилирования изображена графически на рис. 2. Из рисунка следует, что с повышением температуры реакции содержание хлора в сополимере повышается и достигает максимума при температуре кипения монохлорметилового эфира (58—60°). Степень химического превращения в этом случае достигает 79,4% от теоретического.

Изучение влияния продолжительности реакции хлорметилирования на содержание хлора в сополимере показало, что при 20° за четверо суток

содержание хлора в сополимере не превышало 9,5% (степень превращения 44,6%), в то время как при 60° за 6 час. содержание хлора в сополимере (содержащем 10% ДВБ) составляло 14,9% (66,2% превращения). Из графика, изображенного на рис. 3, следует, что реакция хлорметилирования сополимера (10% ДВБ) при 60° в присутствии  $\text{SnCl}_4$  протекает весьма интенсивно за первые 6–8 час; в дальнейшем скорость повышения содержания хлора в конечном продукте замедляется.

Скорость реакции хлорметилирования зависит не только от температуры, но и от числа поперечных связей в сополимере, что видно из данных, приведенных в таблице. С увеличением степени «спицности» цепей сополимера при равных прочих условиях количество хлора, вступающего в м-

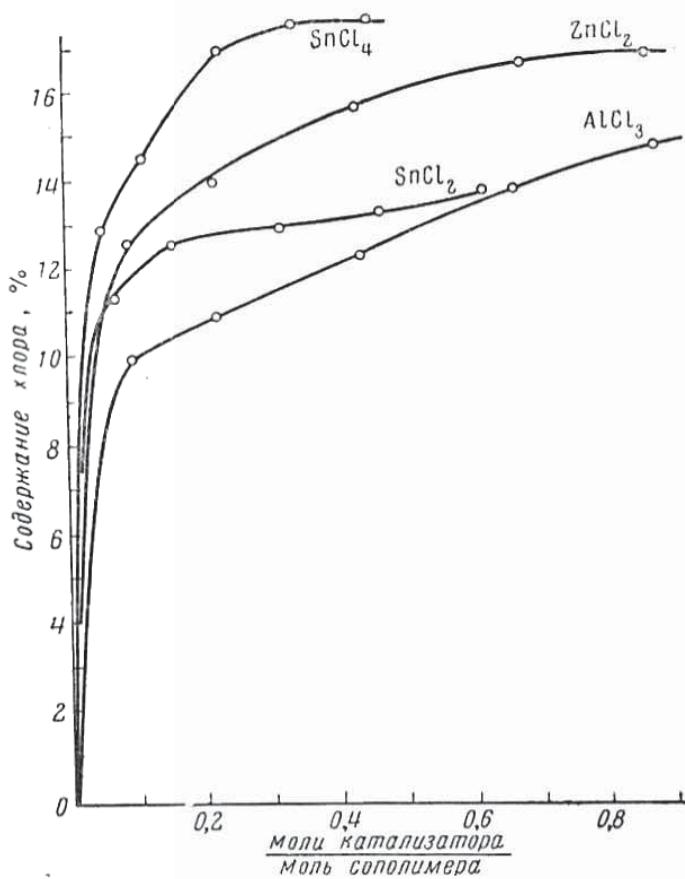


Рис. 1. Зависимость содержания хлора в хлорметилированных сополимерах  $\alpha$ -МСТ с ДВБ от характера и количества вводимых в реакцию катализаторов.

Продолжительность реакции 6 час., температура 60°, содержание ДВБ в сополимере — 6%, диаметр гранул — 0,5 мм; соотношение — 7,5 молей монохлорметилового эфира на один моль сополимера

лекулярную сетку в единицу времени, уменьшается по сравнению с менее «спицтыми» сополимерами. Это, очевидно, обусловлено меньшей набухаемостью сополимеров с большим числом поперечных связей в о-

#### Зависимость содержания хлора в хлорметилированных сополимерах $\alpha$ -метилстирола с дивинилбензолом от количества ДВБ в сополимерах

(Взято: 2 г сополимера и 16 мл монохлорметилового эфира, температура 60°)

Содержание ДВБ в сополимере, %	Катализатор, г			Время, часы	Содержание хлора, %
	$\text{SnCl}_2$	$\text{SnCl}_4$	$\text{ZnCl}_2$		
4	0,6	—	—	4	15,4
6	0,6	—	—	4	13,6
8	0,6	—	—	4	11,0
10	0,6	—	—	4	10,4
4	—	0,4	—	6	17,0
6	—	0,4	—	6	14,0
8	—	0,4	—	6	12,0
10	—	0,4	—	6	10,2
4	—	0,8	—	6	17,5
6	—	0,8	—	6	17,1
8	—	0,8	—	6	17,0
10	—	0,8	—	6	15,0
4	—	—	0,6	6	17,0
6	—	—	0,6	6	15,0

ганических растворителях, а следовательно, и меньшей доступностью реакционных групп сополимера для взаимодействия с молекулами монохлорметилового эфира при хлорметилировании.

Содержание хлора в хлорметилированных сополимерах зависит не только от температуры и продолжительности реакции, характера и количества применяемых катализаторов, но и от величины зерен сополимера

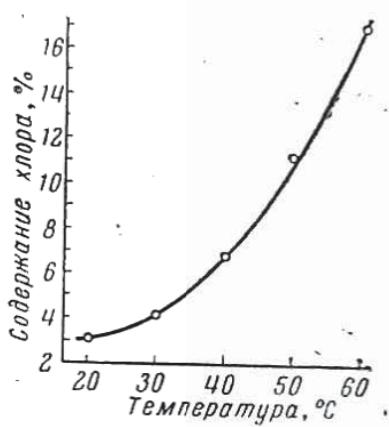


Рис. 2

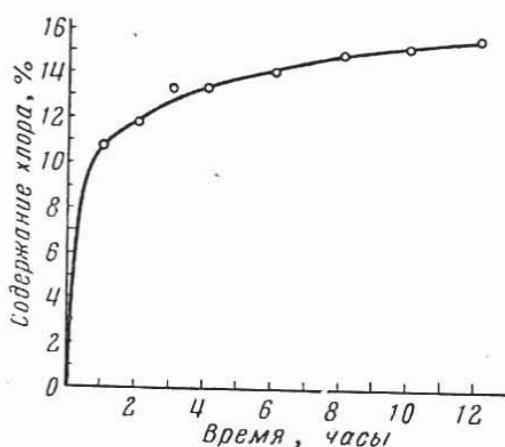


Рис. 3

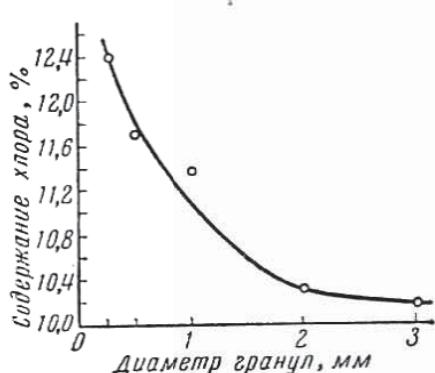


Рис. 4

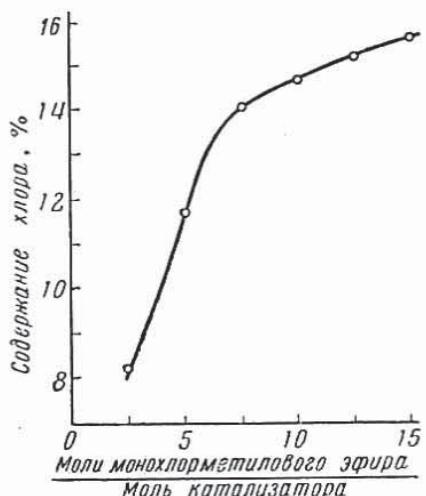


Рис. 5

Рис. 2. Зависимость содержания хлора в хлорметилированных сополимерах  $\alpha$ -МСТ с ДВБ от температуры реакции

Рис. 3. Зависимость содержания хлора от времени обработки сополимера  $\alpha$ -МСТ с ДВБ монохлорметиловым эфиrom

Рис. 4. Зависимость содержания хлора от величины гранул сополимера  $\alpha$ -МСТ с ДВБ

Рис. 5. Зависимость содержания хлора от количества молей монохлорметилового эфира, приходящихся на один моль сополимера  $\alpha$ -МСТ с ДВБ

и от молярного соотношения реагирующих веществ. Это подтверждается экспериментальными данными, изображенными графически на рис. 4 и 5. С уменьшением количества монохлорметилового эфира и увеличением диаметра гранул сополимеров степень хлорметилирования уменьшается.

В результате исследования было установлено, что реакция хлорметилирования гранульных сополимеров  $\alpha$ -метилстирола с дивинилбензолом может быть осуществлена за 6—8 час. при  $60^\circ$  в присутствии 0,4—0,5 молей  $\text{SnCl}_4$  или  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  или  $\text{AlCl}_3$ , а также 12—15 молей моно-

хлорметилового эфира на один основомоль сополимера. Степень химического превращения при этом составляет 70—80 %.

Хлорметилирование по методу Блана в аналогичных условиях не обеспечивало желаемых результатов: степень химического превращения в этом случае не превышала 45—60 % от теоретического количества.

### Выводы

Изучены условия хлорметилирования сополимеров  $\alpha$ -метилстирола с дивинилбензолом. Установлены молярные соотношения реагирующих веществ. Найдены оптимальная температура и продолжительность реакции хлорметилирования в присутствии  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  и  $\text{AlCl}_3$ . Степень химического превращения сополимеров в соответствующие хлорпроизводные составляла при этом 70—80 %.

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

Поступила в редакцию  
26 VIII 1961

### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Ушаков, Е. М. Лаврентьева, Ж. прикл. химии, 26, 960, 1953.
2. А. Б. Даванков, Д. А. Даванкова. Исследования в области высокомолекулярных соединений, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. 29, 99, 1959.
3. А. Б. Даванков, Л. Б. Зубакова, А. Б. Антонова. Ж. прикл. химии, 34, 1110, 1961.
4. Препаративная органическая химия, Госхимиздат, 1959, стр. 321.
5. H. Stephen, W. Short, G. Glodring. J. Chem. Soc., 1920, 510.
6. T. Jones. Industr. and Engng. Chem., 44, 2686, 1952.
7. K. W. Pepper, H. M. Paisley, M. A. Young, J. Chem. Soc., 1953, 97.
8. Ли Сан-жайо, Диссертация, Москва, МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1960.
9. Дж. Торп, М. Уайтли, Практическое руководство по органическому анализу, ОНТИ, 1937, стр. 59.

### HIGH MOLECULAR DERIVATIVES OF $\alpha$ -METHYLSTYRENE.

### II. CHLOROMETHYLATION OF $\alpha$ -METHYLSTYRENE-DIVINYLBENZENE COPOLYMERS

A. B. Davankov, I. Santo, P. M. Lilo

#### Summary

The effect of various factors on the chloromethylation of  $\alpha$ -methylstyrene-divinylbenzene copolymers has been investigated. Among the factors were: molar reactant ratios; number of crosslinks in the copolymer, upon which depends the degree of swelling of the copolymer granules and hence the rate of diffusion of monochloromethyl ether within the granules; and also the nature and amount of catalysts present in the reaction mixture. Of the catalysts investigated the most active was found to be tin tetrachloride. At 58—60° and molar ratio of 7—8 moles monochloromethyl ether for each benzene ring of the copolymer the degree of chemical conversion of the copolymer granules into the corresponding chloromethyl derivatives after 6 hours reaches an amount of 70—80 %. The presence of an appreciable number of mobile chlorine atoms in the compound obtained could lead to further substitution of them by amino groups and thus to the synthesis of high molecular amines and quaternary ammonium and pyridinium bases.