

**ХЛОРМЕТИЛИРОВАНИЕ ПОЛИСТИРОЛА
МОНОХЛОРДИМЕТИЛОВЫМ ЭФИРОМ В РАЗЛИЧНЫХ
РАСТВОРИТЕЛЯХ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО ЦИНКА
В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА**

Г. З. Есинов, В. П. Макридин

Изучение кинетических особенностей реакций макромолекул в гомогенных условиях привлекает все большее внимание [1]. Интерес к этому направлению определяется поиском путей регулирования химических превращений полимеров.

В известных работах хлорметилирование полистирола осуществляли в гомогенных условиях, для чего реакцию проводили в большом избытке монохлордиметилового эфира (МХДЭ) в присутствии катализаторов Фриделя — Крафта [2—6].

На наш взгляд, представляет интерес изучение кинетики хлорметилирования полистирола МХДЭ в среде некоторых органических растворителей и в особенности растворителей, способных к образованию комплексов с галогенидами солями металлов [7].

Если реакцию хлорметилирования полистирола проводить в большом мольном избытке МХДЭ по отношению к катализатору, то по характеру кинетики превращения можно судить о скорости образования промежуточного активного комплекса эфира с катализатором. В случае $v_1 \gg v_3$, v_3 будет зависеть только от начальной концентрации катализатора, а зависимость превращения — время будет линейной и выразится уравнением:

$$\frac{dx}{dt} = k_{эф} c_{к}^0, \quad (1)$$

где v_1 — скорость образования активного комплекса; v_3 — скорость его разложения или хлорметилирования; $c_{к}^0$ — концентрация катализатора; $k_{эф}$ — эффективная константа скорости реакции хлорметилирования; dx — количество прореагировавшего эфира к моменту времени dt или количество образовавшихся хлорметильных групп. После интегрирования и решения его относительно $k_{эф}$ получаем

$$k_{эф} = \frac{\Delta x}{c_{к}^0 \Delta t} \quad (2)$$

Уравнение (2) можно использовать для расчета эффективной константы скорости реакции хлорметилирования.

Экспериментальная часть

Для исследований использовали полистирол блочный, технический с мол. весом 148 000; МХДЭ — бидистиллированный, с содержанием хлора 43,015%, $d = 1,065$ и пределами выкипания 58,5—59,5°; хлористый цинк — ч.д.а.; дихлорэтан, диоксан, хлористый метилен и хлороформ — х.ч.

Реакцию проводили в колбе с обратным холодильником при перемешивании. Мольное отношение осново-моля полистирола, МХДЭ и хлористого цинка было постоянным во всех опытах и соответствовало отношению 1 : 2,5 : 0,01.

Отмывку проб хлорметилированного полистирола от катализатора, избыточного эфира и растворителей проводили с особой тщательностью, для чего пробы полимера растирали до тонкодисперсного состояния, многократно промывали дистиллированной водой с длительной выдержкой в ней и высушивали в вакууме при 50° (не выше) и определяли содержание хлора сжиганием [8].

Результаты и обсуждение

Из результатов (рис. 1 и 2) видно, что хлорметилирование полистирола МХДЭ в среде исследованных растворителей, отличающихся в значительной степени природой и полярностью, протекает с заметной скоростью и

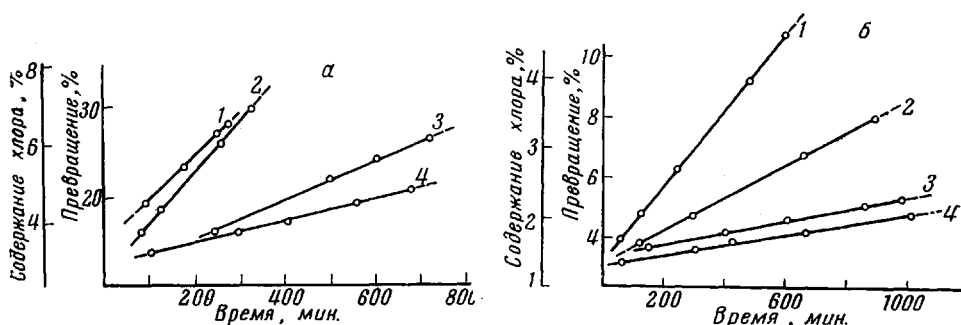


Рис. 1. Зависимость степени хлорметилирования полистирола МХДЭ в присутствии $ZnCl_2$ от температуры и мольного содержания растворителя:

а — в среде дихлорэтана: 1 — 50° (8 молей), 2 — 60° (24 моля), 3 — 50° (24 моля), 4 — 50° (8 молей); б — в среде диоксана: 1 — 60° (4 моля), 2 — 50° (4 моля), 3 — 60° (8 молей), 4 — 50° (8 молей)

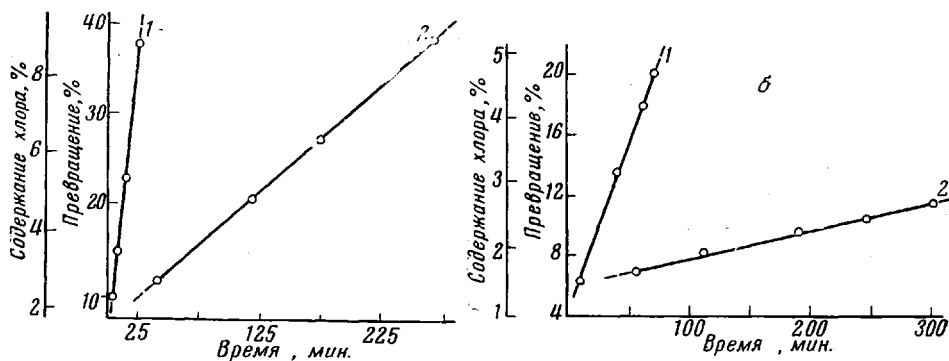
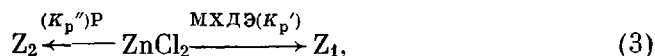


Рис. 2. Зависимость степени хлорметилирования полистирола МХДЭ в присутствии $ZnCl_2$ от температуры:

а — в среде хлороформа (8 молей): 1 — 60° , 2 — 50° , б — в среде хлористого метилена (16 молей): 1 — 40° , 2 — 30°

степенью превращения. Видимо, константа равновесия K_p в системе:



(Z_1 и Z_2 — промежуточные комплексы; P — растворитель) практически сдвинута вправо, несмотря на возможность реакций образования комплексов галогидных солей металлов с некоторыми органическими растворителями [7].

Линейная зависимость превращение — время, наблюдаемая во всех опытах, объясняется постоянством действующей концентрации промежуточного активного комплекса, образованного катализатором и эфиром, и может быть выражена через начальную концентрацию катализатора c_{K^0} .

Содержание растворителя в реакционной системе оказывает существенное влияние на величину энергии активации (см. таблицу). Так, при уве-

личении содержания дихлорэтана в реакционной смеси с 8 до 24 молей он уменьшается более чем в 2 раза. Видимо, после большого разбавления реакционной массы и соответствующего уменьшения концентрации активного

Эффективные константы скорости и энергии активации хлорметилирования полистирола МХДЭ в среде некоторых растворителей в присутствии $ZnCl_2$

Растворитель и его содержание, моли	Температура, °C	$k_{эф} \cdot 10^5$, $сек^{-1}$	Энергия активации, ккал/моль		
Дихлорэтан	8	40	2,46	25,69	
	8	50	9,04		
	24	50	3,63		
	24	60	7,95		
Диоксан	4	50	0,86	19,17	
	4	60	2,11		
	8	50	0,29		0,639
	8	60	0,30		
Хлороформ	8	50	22,62	48,16	
	8	60	221,25		
Хлористый метилен	16	30	3,17	33,14	
	16	40	24,52		

комплекса с $1,20 \cdot 10^{-5}$ до $0,41 \cdot 10^{-5}$ моль/л диффузия его в растворе к молекуле полимера перерастает в лимитирующую стадию и определяет в целом скорость превращения полимера.

Выводы

1. Изучена кинетика хлорметилирования полистирола монохлордиметилэфиром (МХДЭ) в среде дихлорэтана, диоксана, хлороформа и хлористого метилена в присутствии $ZnCl_2$ в качестве катализатора.

2. Установлено, что в условиях большого разбавления в среде растворителя действующая концентрация активного комплекса, образованного МХДЭ и $ZnCl_2$, постоянна и может быть выражена через начальную концентрацию катализатора.

3. Показано, что при концентрации $ZnCl_2$ в реакционной смеси порядка 10^{-5} моль/л на скорость реакции оказывает влияние диффузия активного комплекса к молекуле полимера.

Кузбасский политехнический институт

Поступила в редакцию
20 II 1968

ЛИТЕРАТУРА

- И. А. Тугорский, С. В. Новиков, Б. А. Догадкин, Успехи химии, 35, 491, 1966.
- А. Б. Даванков, В. М. Лауфер, М. А. Чернова, Изв. ВУЗов СССР, Химия, 3, 279, 1963.
- G. Gones, Industr. and Engng Chem., 44, 2865, 1952.
- А. С. Тевлина, Е. Б. Тростянская, Высокомолек. соед., 5, 1178, 1963.
- Е. Б. Тростянская, И. П. Лосев, А. С. Тевлина, Успехи химии, 27, 1084, 1958.
- H. P. Gregor, G. K. Hoeschele, A. G. Tsuk, I. Potenza, R. Feinland, M. Shida, P. Teuysie, J. Amer. Chem. Soc., 87, 5525, 1965.
- О. А. Осипов, А. Д. Гарковский, В. И. Минкин, Ж. структ. химии, 8, 913, 1967.
- Н. В. Соколова, В. А. Ористова, Ж. аналитич. химии, 14, 472, 1959.