

# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1997, том 39, № 8, с. 1392–1395

УДК 541.64:547.421

### СИНТЕЗ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИ(*n*-ХЛОРМЕТИЛ)СТИРОЛА ХЛОРМЕТИЛИРОВАНИЕМ ПОЛИСТИРОЛА СМЕСЬЮ МЕТИЛАЯ И ХЛОРИСТОГО ТИОНИЛА

© 1997 г. Г. С. Былина, Т. А. Николаева

Институт физико-органической химии Академии наук Беларуси  
220072 Минск, ул. Сурганова, 13

Поступила в редакцию 03.05.96 г.  
Принята в печать 17.02.97 г.

Разработан способ синтеза растворимого поли(*n*-хлорметил)стирола хлорметилированием линейного ПС смесью метилаля и хлористого тионила. Показано, что хлорметилирующая активность смеси метилаль–хлористый тионил определяется мольным соотношением в реакционной смеси метилаля и хлористого тионила, а образование поперечных сшивок – соотношением ПС : хлорметилирующая смесь. С помощью ЯМР-спектроскопии показано, что при смешении метилаля и хлористого тионила в реакционной смеси образуется хлорметилметиловый эфир, который и является хлорметилирующим агентом.

Синтез растворимых сополимеров стирола и *n*-хлорметилстирола хлорметилированием ПС хлорметилметиловым эфиром осуществляется при 5–20-кратном избытке последнего в присутствии хлористого цинка или хлорного олова [1, 2]. Процесс хлорметилирования ПС с целью получения растворимых сополимеров стирола и *n*-хлорметилстирола требует строгого соблюдения условий проведения реакции: мольного соотношения реагентов, их концентрации в реакционной смеси, температуры реакции и, наконец, количества и природы используемого катализатора. Нарушение тех или иных параметров процесса приводит к образованию сшитого нерастворимого сополимера.

Хлорметилметиловый эфир, обычно используемый в реакциях хлорметилирования ПС, является канцерогенным соединением. В связи с этим были предложены различные варианты замены этого токсичного вещества. Так, Warshawsky и Deshe для хлорметилирования сополимеров стирола и дивинилбензола предложили использовать менее летучий, а следовательно, и менее токсичный хлорметилоктиловый эфир [3]. Гелизи и Бурсано-Бусто запатентовали способ хлорметилирования сшитых сополимеров стирола и дивинилбензола смесью метилаля и хлористого тионила вместо хлорметилметилового эфира

[4, 5]. Этот способ хлорметилирования был использован и другими исследователями [6].

Насколько нам известно, для хлорметилирования линейного ПС с целью получения растворимого хлорметилированного ПС смесь метилаля и хлористого тионила не применялась. Процесс получения растворимого хлорметилированного ПС более критичен, чем процесс хлорметилирования сшитых сополимеров стирола и ДВБ: даже сравнительно небольшие отклонения в соотношении реагентов и концентрации полимера в растворе приводят к получению сшитого полимера.

Нам казалось интересным исследовать возможность применения смеси метилаля и хлористого тионила для синтеза хлорметилированного линейного ПС. Было изучено влияние мольного соотношения метилаль : хлористый тионил и ПС : метилаль на глубину превращения и образование сшивок (гелеобразование) в процессе реакции.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы – ПС общего назначения ПСМ-115; метилаль (ч) перегоняли над металлическим натрием ( $T_{кип} = 42\text{--}43^\circ\text{C}$ ); хлористый метилен, продажный препарат встряхивали с 5–6 порциями концентрированной серной кислоты до прекращения

## Хлорметилирование линейного ПС смесью метилаль–хлористый тионил

Опыт	Мольное соотношение ПС : метилаль	Время реакции, ч	Содержание хлора в полимере, %	Характеристика растворимости хлорметилированного полимера в хлористом метилене
1	1 : 1	0.7	6.28	Гель
2	1 : 1	0.7	3.06	»
3	1 : 5	0.5	15.36	»
4	1 : 5	2.5	5.72	Растворим
5	1 : 10	2.5	22.06	»
6	1 : 5	75.0	0.0	»

Примечание. Опыты по хлорметилированию проводили при 20°C в растворе хлористого метилене, мольное соотношение метилаль : хлористый тионил = 1 : 1 во всех опытах; в опытах 1–5 катализатор – хлорное олово 0.05 моль/моль ПС. В опытах 1–3 реакцию проводили до момента гелеобразования в реакционной смеси. В опыте 4 количество хлорного олова 0.005 моль/моль ПС.

окрашивания кислотного слоя, отделяли кислоту, промывали несколько раз раствором бикарбоната натрия, водой до нейтральной реакции, сушили над сульфатом магния, затем над пятиокисью фосфора и перегоняли при обычном давлении ( $T_{\text{кип}} = 40^\circ\text{C}$ ); хлористый тионил очищали по методике [7] ( $T_{\text{кип}} = 78.8^\circ\text{C}$ ); хлорное олово (4), безводное, использовали без дополнительной очистки.

Хлорметилирующую смесь метилаль–хлористый тионил анализировали на ЯМР-спектрометре BS 567A фирмы "Tesla" с рабочей частотой 100 МГц в  $\text{CDCl}_3$ .

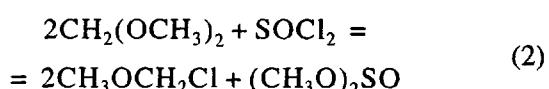
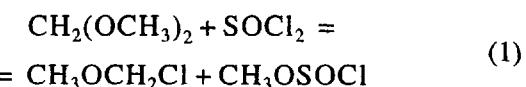
Хлорметилирование линейного ПС смесью метилала и хлористого тионила проводили следующим образом. В двугорлой круглодонной колбе на 150 мл растворяли 2.08 г (0.02 моля) ПС в 40 мл хлористого метилене. При перемешивании на магнитной мешалке в колбу через капельную воронку добавляли смесь, состоящую из 15.22 г (0.2 моля) метилала и 23.80 г (0.2 моля) хлористого тионила, приготовленную смешением реагентов при 10–15°C. Затем в реакционную смесь добавляли 2.61 г (0.01 моля) хлорного олова в 10 мл хлористого метилене и перемешивали при комнатной температуре 2.5 ч. Реакционную смесь выливали в 150–200 мл воды со льдом и прибавляли к смеси 50 мл толуола. Органический слой отделяли, промывали 50 мл воды, хлористый метилен отгоняли на пленочном испарителе при комнатной температуре. Хлорметилированный ПС высаждали прикарпыванием толуольного раствора к 400 мл метанола при перемешивании на магнитной мешалке. Поли(*n*-хлорметил)стирол отфильтровывали, промывали 20–30 мл метанола и сушили в вакууме при 40–45°C. Получали 2.76 г поли(*n*-хлорметил)стирола с содержанием хлора 21.08% по результатам микроанализа полимера, определяемым методом сжигания по привесу.

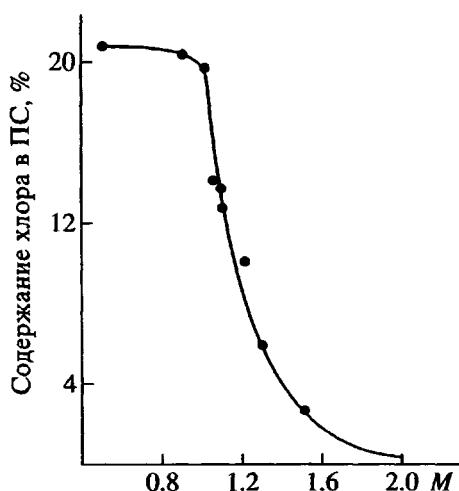
При изучении влияния мольного соотношения метилаль : хлористый тионил на степень хлорметилирования реакцию проводили в полумикромасштабе по следующей методике: в круглодонной колбе на 15–20 мл в смеси 0.38–1.52 г (0.005–0.02 моля) метилала, 1.19 г (0.01 моля) хлористого тионила и 1.5–3.0 мл хлористого метилене растворяли при перемешивании 0.104 г (0.001 моля) ПС, добавляли 0.13 г (0.0005 моля) хлорного олова и полученную смесь перемешивали при 20°C в течение 2.5 ч. Реакционную смесь выливали в 50 мл метанола, отфильтровывали выпавший полимер и промывали его небольшим количеством метанола. Полученный полимер повторно пересаждали из раствора ДМФА водой, промывали на стеклянном фильтре водой, метанолом и сушили в вакууме при 40–45°C до постоянной массы, определяли содержание хлора.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительные исследования показали, что хлорметилирующая способность смеси метилаль–хлористый тионил существенно зависит от мольного соотношения компонентов в реакционной смеси, а процесс сшивания полимера – от мольного соотношения ПС : метилаль. Влияние этих факторов прежде всего и было исследовано.

Можно было ожидать, что при смешении метилала и хлористого тионила в зависимости от соотношения реагентов могут протекать следующие реакции с образованием в реакционной смеси хлорметилметилового эфира:





Зависимость глубины хлорметилирования ПС от мольного соотношения метилаль : хлористый тионил. Время реакции 2.5 ч, температура 20°C.

Действительно, в ЯМР-спектре смеси метилала и хлористого тионила при мольном соотношении 1 : 1 наблюдаются следующие полосы (м. д.): 3.50 ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$ ), 3.63 ( $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}$ ), 4.07 ( $\text{CH}_3\text{OSOCl}$ ) и 5.48 ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$ ); полоса метоксигруппы метилала 3.33 ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ ) в спектре отсутствует. При мольном соотношении метилаль : хлористый тионил = 2 : 1 реакция должна протекать в соответствии с уравнением (2). В этом случае в ЯМР-спектре наблюдаются полосы (м. д.): 3.33 ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ ), 3.50 ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$ ), 3.63 ( $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}$ ), 4.58 ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ );  $\text{CH}_3\text{OSOCl}$  обнаруживается только в следовых количествах.

Как уже упоминалось, мольное соотношение метилаль : хлористый тионил оказывает очень существенное влияние на скорость хлорметилирования ПС. Так, при 20°C за 2.5 ч при мольном соотношении метилаль : хлористый тионил = 1 : 1 образуется полимер, содержащий 19.7% хлора, а при тех же условиях, но при мольном соотношении 2 : 1, содержание хлора составляет только 0.4%. Ввиду такого сильного влияния мольного соотношения метилаль : хлористый тионил на скорость реакции хлорметилирования была исследована глубина превращения ПС при мольных соотношениях от 0.5 : 1.0 до 2 : 1 при фиксированных значениях времени и температуры реакции. Полученные данные представлены графически на рисунке. Как видно, при мольном соотношении метилаль : хлористый тионил = 1 : 1 наблюдается перегиб, глубина превращения ПС в поли(*n*-хлорметил)стирол резко падает и при мольном соотношении 2 : 1 практически приближается к нулю. Так как в ЯМР-спектре смеси метилаль : хлористый тионил = 2 : 1 обнаруживается значительное количество метилала, разумно предположить,

что именно метилаль является ингибитором хлорметилирования ПС смесью метилаль–хлористый тионил.

При хлорметилировании линейного ПС с целью получения растворимого продукта реакции следует учитывать, что образовавшийся линейный поли(*n*-хлорметил)стирол способен вступать в реакцию с другой молекулой хлорметилированного ПС с образованием спирального гелеобразного продукта, сильно набухающего, но не растворимого в органических растворителях. Прежде всего на процесс образования поперечных сшивок влияет соотношение ПС : хлорметилирующий агент, природа и количество катализатора. Известно, что подходящими катализаторами для получения линейного поли(*n*-хлорметил)стирола являются хлористый цинк и хлорное олово при мольном соотношении ПС : хлорметиловый эфир от 1 : 5 до 1 : 20 [1, 2]. При использовании в качестве хлорметилирующего агента смеси метилаль–хлористый тионил необходимо было изучить влияние соотношения ПС : метилаль на гелеобразование. Полученные результаты представлены в таблице. Как видно, при мольном соотношении ПС : метилаль от 1 : 1 до 1 : 5 наблюдается быстрое образование геля при относительно невысоком содержании хлора в полимере. При мольном соотношении ПС : метилаль = 1 : 10 и выше (даные в таблице не приведены) образуется растворимый полимер с содержанием хлора до 22%. Следует отметить, что уменьшение количества катализатора в реакционной смеси в 10 раз даже при мольном соотношении ПС : метилаль = 1 : 5 (опыт 4) способствует образованию растворимого полимера, но с малым содержанием хлора. Без катализатора смесь метилала и хлористого тионила не обладает заметной хлорметилирующей способностью: проведение реакции с ПС даже в течение 75 ч не приводит к образованию хлорметилированного продукта.

Таким образом, в результате проведенного исследования разработан способ синтеза линейного поли(*n*-хлорметил)стирола хлорметилированием ПС смесью метилаль–хлористый тионил. Показано, что на степень превращения ПС существенно влияет мольное соотношение метилаль : хлористый тионил, а на процесс гелеобразования – мольное соотношение ПС : метилаль. Для получения высоких степеней превращения ПС в растворимый поли(*n*-хлорметил)стирол оптимальными являются мольные соотношения метилаль : хлористый тионил = 1 : 1 и ПС : метилаль = 1 : 10.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Пат. 3311602 США.
- Пат. 2694702 США.

3. Warshawsky A., Deshe A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1985. V. 23. № 6. P. 1839.
4. Пат. 2455946 ФРГ.
5. Пат. 1482535 Великобритания.
6. Bootsma P.C., Eling B., Challa G. // React. Polym. 1984. V. 3. P. 17.
7. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1968.

## Synthesis of Linear Poly(*p*-chloromethylstyrene) by Chloromethylation of Polystyrene a with Methylal-Thionyl Chloride Mixture

G. S. Bylina and T. A. Nikolaeva

*Institute of Physicoorganic Chemistry, Belarussian Academy of Sciences,  
ul. Surganova 13, Minsk, 220072 Belarus*

A method for preparing soluble poly(*p*-chloromethylstyrene) by chloromethylation of linear PS with a methylal-thionyl chloride mixture was developed. The reactivity of the methylal-thionyl chloride mixture was shown to be governed by the molar ratio of methylal and thionyl chloride, while cross-linking was controlled by the ratio of PS to the chloromethylating mixture. It was shown by NMR spectroscopy that combining methylal and thionyl chloride led to chloromethyl methyl ether that reacted as a chloromethylating agent.