

УДК 541.64:547.271

## ПУТИ ОПТИМИЗАЦИИ СИНТЕЗА СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА. СШИВАНИЕ МОНОХЛОРДИМЕТИЛОВЫМ ЭФИРОМ

© 2022 г. М. П. Цюрупа<sup>а,\*</sup>, З. К. Блинникова<sup>а</sup>, Ю. А. Давидович<sup>а</sup>,  
М. М. Ильин<sup>а</sup>, В. А. Даванков<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

\*e-mail: mts@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 24.01.2022 г.

После доработки 20.04.2022 г.

Принята к публикации 04.05.2022 г.

Статья посвящена разработке улучшенного метода синтеза сверхсшитого полистирола путем сшивания сополимера стирола с 0.5% дивинилбензола монохлордиметиловым эфиром на 100, 150, 200 и 300% по реакции Фриделя–Крафтса. Модификация заключается как в снижении расхода катализатора SnCl<sub>4</sub>, так и в полной его замене более активным и менее дорогим катализатором FeCl<sub>3</sub>. Уменьшение количества SnCl<sub>4</sub> с 1.0 до 0.1 моль/моль эфира приводит к образованию сверхсшитых сеток, которые неплохо набухают в несольватирующих растворителях, имеют довольно низкую кажущуюся плотность и заметный объем пор, но при этом удивительно малую внутреннюю удельную поверхность. Последнее наблюдение можно объяснить формированием сеток с очень узкими порами, недоступными тестирующим атомам аргона. Ситуация кардинально меняется, если в реакционную смесь дополнительно добавить оксалилхлорид (0.5 моль/моль эфира)<sub>7</sub> который реагирует с метанолом в момент его образования в ходе реакции эфира с полистиролом. Эта реакция протекает столь активно, что позволяет уменьшить количество SnCl<sub>4</sub>, по крайней мере, в 13 раз, а порцию FeCl<sub>3</sub> – в 30 раз по сравнению с ранее рекомендованным количеством FeCl<sub>3</sub> 0.3 моль/моль монохлордиметилового эфира.

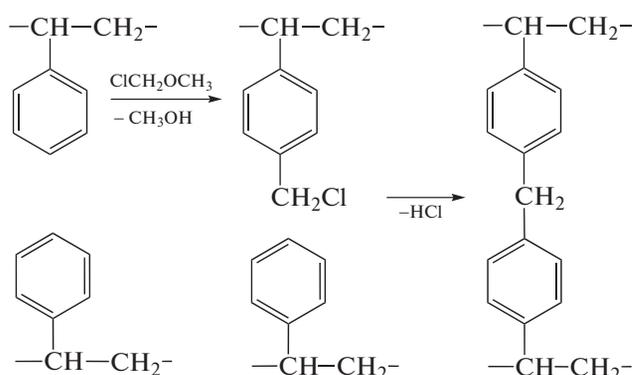
DOI: 10.31857/S2308114722700054

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время сверхсшитый полистирол нискал популярность в качестве универсального гидрофобного сорбента, эффективно и обратимо поглощающего как неполярные, так и полярные органические вещества из газовых и водных сред. Своими полезными свойствами этот материал обязан необычной структуре, которая, в свою очередь, определяется условиями его синтеза.

Основной принцип получения сверхсшитого полистирола (от англ. Hypercrosslinked Polystyrene – HP) заключается в сшивании полистирольных цепей в растворе или в набухом состоянии многими жесткими мостиками-распорками. Образующиеся полимеры характеризуются развитой пористостью и способностью набухать не только в термодинамически хороших растворителях, таких как толуол, ДХЭ, ТГФ и т.д., но также и во всех осадителях линейного полистирола, даже в воде. В настоящее время существуют три основных подхода к реализации упомянутого принципа синтеза HP – все они основаны на первоначальном введении хлорметильных групп в сополимер стирола с дивинилбензолом. Эти группы

затем алкилируют фенольные кольца других полистирольных цепей, связывая их метиленовой группой, формируя тем самым жесткий удлиненный сшивающий мостик дифенилметанового типа:



Однако введение групп CH<sub>2</sub>Cl и последующее сшивание полистирольных цепей часто осуществляют отдельно.

Первый и самый очевидный способ введения групп CH<sub>2</sub>Cl заключается в прямой обработке со-

полимера стирола с дивинилбензолом монохлордиметиловым эфиром (МХДЭ) в присутствии такого катализатора, как  $ZnCl_2$  [1]. Позже Агентство по охране окружающей среды в США и вслед за ним Европейский Союз стали рассматривать МХДЭ в качестве очень опасного канцерогенного вещества, наложив запрет на его промышленное производство и применение. Поэтому в настоящее время в промышленности хлорметилирование сополимеров стирола с ДВБ проводят, используя образование *in situ* МХДЭ. Смеси метилаля, хлорсульфоновой кислоты и сульфурилхлорида [2] или метилаля и тионилхлорида [3] являются примерами такого подхода. Обычно после введения групп  $CH_2Cl$  хлорметилированный сополимер отделяют, промывают, сушат и только затем, набухший в ДХЭ сополимер, подвергают “самосшиванию” по реакции Фриделя–Крафтса. Несомненно, двухстадийный процесс всегда менее выгоден, чем одностадийный.

Была предпринята попытка отказаться от негативных последствий использования МХДЭ. Вполне очевидными явились усилия заменить сополимер стирола с ДВБ его сополимером с винилбензилхлоридом [4]. Последующее “самосшивание” этого сополимера приводит к образованию сверхсшитого полимера [5]. Однако заметный гидролиз групп  $CH_2Cl$ , неконтролируемо протекающий в водной среде в ходе суспензионной сополимеризации мономеров, понижает привлекательность такого метода. Стоит отметить, что винилбензилхлорид является сильным лакриматором и данный метод подходит только для лабораторной работы.

Сшивание предварительно хлорметилированного сополимера по реакции Фриделя–Крафтса приводит к получению сверхсшитых материалов. Их степень сшивки зависит только от содержания хлорметильных групп и потому на этой стадии ее нельзя изменить. Тем не менее существуют области применения, для которых нужны полимеры с различной пористостью и набуханием, а следовательно, с различным числом мостиков. Сшивание набухших полистирольных цепей желаемым количеством МХДЭ как раз открывает возможность контролировать эти свойства. Данный подход детально описан в публикациях [6–9].

Когда МХДЭ реагирует с полистиролом, реакции хлорметилирования и сшивания полистирольных цепей протекают почти одновременно, причем обе катализируются кислотами Льюиса. В этом процессе выделяются два побочных продукта: один моль МХДЭ продуцирует один моль газообразного хлористого водорода и один моль метанола. Последний реагирует с кислотами Льюиса, в частности с тетрахлоридом олова, ухудшая тем самым его каталитическую активность [10, 11]. В связи с чем, сшивая полистирольные

цепи МХДЭ, мы были вынуждены использовать большое количество катализатора: эквимольное количество  $SnCl_4$  [6] или 0.3 моля активного  $FeCl_3$  на моль эфира [12].

Настоящая работа посвящена модификации метода синтеза сверхсшитого полистирола с использованием МХДЭ, которая могла бы способствовать уменьшению количества катализатора, сохранив при этом высокую пористость сверхсшитого полистирола, их способность набухать в любых жидких средах и великолепные адсорбционные свойства по отношению к органическим веществам, растворенным в воде.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали стирол (99%), перекись бензоила (75%) и оксалилхлорид производства “Across Organics” (США), дивинилбензол (65%) компании “Merck” (Германия), поливиниловый спирт (Gashinol GM-14) фирмы “Nippon Synthetic” (Япония), метанол (HPLC-grade) компании “J. T. Baker” (Польша) и толуол (“Contact Reactiv”, Россия), а также этилендихлорид и  $K_2Cr_2O_7$ ,  $AlCl_3$ ,  $SnCl_4$ ,  $FeCl_3$ ,  $TiCl_4$  – все квалификации х.ч. производства “Реахим” (Россия).

### *Синтез*

Синтез гелевого сополимера стирола с 0.5% ДВБ проводили в соответствии с работой [13].

Синтез монохлордиметилового эфира описан в работе [14].

Синтез сверхсшитых полистирольных сеток осуществляли следующим образом. В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, загружали 9 г гелевого сополимера стирола с 0.5% ДВБ с диаметром гранул 0.3–0.8 мм, 35 мл ДХЭ, требуемое количество МХДЭ и 0.5 моля оксалилхлорида (если необходимо) на моль эфира. Смесь выдерживали ночь при комнатной температуре, после чего при перемешивании добавляли требуемое количество выбранного катализатора (когда использовали большое количество катализатора, смесь охлаждали до 5–7°C). Перемешивание продолжали 12 ч при температуре 80°C. После завершения реакции гранулы отфильтровывали, промывали ацетоном, смесью ацетона с разбавленной соляной кислотой, разбавленной соляной кислотой и избытком дистиллированной воды. Небольшую порцию смоченных водой гранул отбирали для измерения поглощения воды. Оставшийся полимер сушили при 100°C.

*Измерения*

Поглощение растворителей [13] – толуола и метанола – находили по массе полимерного образца до ( $W_{dr}$ ) и после ( $W_{sw}$ ) погружения его в жидкость на 12 ч. Избыток растворителя из набухших гранул удаляли центрифугированием (в плотно закрытой специальной пробирке с пористым дном) при 3000 об/мин в течение 15 мин. Поглощение растворителя рассчитывали как его количество, абсорбированное одним граммом сухого полимера (мл/г):

$$\Delta W = \frac{W_{sw} - W_{dr}}{W_{dr} d_{solv}}, \quad (1)$$

где  $d_{solv}$  – плотность растворителя.

Набухание в растворителе определяли в мерном цилиндре емкостью  $10 \pm 0.1$  мл и диаметром 11 мм как отношение объема слоя полимера, набухшего в избытке растворителя, к объему слоя сухого полимера:

$$Q = V_{sw}/V_{dr} \quad (2)$$

Кажущуюся плотность  $d_{app}$  измеряли в цилиндре емкостью  $10 \pm 0.1$  мл и диаметром 11 мм как объем  $V_x$  одного грамма образца с размером гранул 0.3–0.8 мм (г/мл):

$$d_{app} = \frac{1}{kV_x} \quad (3)$$

( $k = 0.62$  – коэффициент объемной упаковки гранул).

Кажущуюся внутреннюю удельную поверхность  $S_{app}$  определяли методом тепловой десорбции аргона и рассчитывали по теории БЭТ. Объем пор  $V_0$  (см<sup>3</sup>/г) рассчитывали по хорошо известной формуле:

$$V_0 = \frac{1}{d_{app}} - \frac{1}{d_{true}} \quad (4)$$

Здесь  $d_{true}$  – истинная плотность полистирола 1.04 г/мл.

Адсорбционные эксперименты проводили, встряхивая 0.125 г гранул полимера (смоченных 0.3 мл метанола) с 10 мл 0.05 г/л тестируемого аналита в течение 3 ч при 24–26°C, и рассчитывали по формуле

$$(C/C_0) \times 100\%, \quad (5)$$

где  $C_0$  и  $C$  – начальная и конечная концентрация аналита.

Газохроматографические эксперименты выполняли на приборе “Sigma 2000”, используя капиллярную колонку “HP-FFAP” 50 м × 0.2 мм × 0.33 мкм, соединенную с пламенно-ионизационным детектором. Колонку нагревали до 100°C и выдерживали при этой температуре 1 мин, затем температуру поднимали до 150°C со скоро-

стью 0.5 град/мин и выдерживали 5 мин. Скорость газа-носителя He 20 мл/мин. Концентрацию остаточного МХДЭ в ДХЭ вычисляли, сравнивая площадь пиков до и после завершения реакции. Чистоту синтезированного МХДЭ контролировали таким же способом, вводя пробу 1 мкл.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе была поставлена задача создания более эффективного метода синтеза НР. Это подразумевает уменьшение расхода катализатора FeCl<sub>3</sub> и тем самым предотвращение какой-либо частичной дегградации гелевого сополимера стирола с ДВБ. При этом важно гарантировать высокую пористость конечного сверхсшитого полистирола, его способность набухать в любых средах и высокую адсорбционную активность по отношению к органическим веществам, растворенным в воде.

Чтобы достичь желаемой цели, прежде всего необходимо выявить влияние плотности сшивки и количества катализатора на свойства НР. Надо помнить, что степень сшивки определяется здесь как число метиленовых групп (выражаемое в процентах), связывающих данное фенильное кольцо с его соседними фенилами. Следовательно, когда сополимер сшивается 0.5, 0.75, 1.0 и 1.5 молями МХДЭ на осново-моль полистирола, каждое фенильное кольцо соединяется с другими кольцами 1, 1.5, 2 и 3 метиленовыми мостиками и степень сшивки составляет 100, 150, 200 и 300% соответственно.

В качестве сшивающего агента был использован синтезированный в лаборатории хроматографически чистый монохлордиметиловый эфир (согласно работе [15], МХДЭ, хотя и является токсичным, раздражающим дыхательные пути реагентом, не проявляет канцерогенных свойств). Как известно, эфир вступает в реакцию Фриделя–Крафтса с цепями полистирола, образуя между ними мостики дифенилметанового типа.

В табл. 1 приведены свойства НР, зависящие как от степени сшивки, так и от количества использованного SnCl<sub>4</sub>. (В последних экспериментах использовали 1 моль эфира на осново-моль полистирола.) Видно, что поглощение растворителей немного увеличивается с увеличением степени сшивки НР, независимо от использованного количества SnCl<sub>4</sub>. Например, набухание в толуоле полимеров, полученных в присутствии 1.0 моля SnCl<sub>4</sub>, меняется от 1.68 мл/г для НР-100 до 1.90 мл/г для НР-300. Та же самая тенденция характерна для поглощения метанола и воды. Однако стоит только уменьшить долю SnCl<sub>4</sub> до 0.1 моля, как набухание всех образцов в толуоле, метаноле и воде значительно уменьшается, хотя

**Таблица 1.** Влияние плотности сшивки и количества  $\text{SnCl}_4$  на свойства сеток НР на основе гелевого сополимера стирола (сшиватель – МХДЭ)

Степень сшивки, %	Катализатор $\text{SnCl}_4$ , моль/моль МХДЭ	Остаточный СI в конечном полимере, %	$S_{app}$ , м <sup>2</sup> /г	$\Delta W$ (г/мл) для			$Q$ в среде		$d_{app}$ , г/мл	$V_0$ , см <sup>3</sup> /г	Остаточный сшивающий агент в ДХЭ, %
				толуола	метанола	воды	толуола	метанола			
100	1.0	1.25	1180	1.68	1.56	0.75	2.28	2.06	0.83	0.24	–
100	0.1	2.65	0	0.70	0.50	0.19	2.24	1.92	0.99	0.05	–
150	1.0	0.56	1400	1.75	1.76	0.89	2.28	2.16	0.70	0.47	0.80
150	0.1	2.37	0	0.68	0.74	0.47	2.23	1.85	0.93	0.06	2.01
200	1.0	1.09	1650	1.92	1.82	1.0	2.48	2.10	0.68	0.51	–
200	0.1	2.93	<20	0.69	0.83	0.59	2.20	2.0	0.91	0.13	–
300	1.0	1.21	1300	1.90	1.69	0.92	2.0	1.90	–	–	2.01
300	0.1	2.93	<15	0.82	0.78	0.39	–	1.88	–	–	1.60

все же остается существенным даже в воде (0.19 мл/г для НР-100).

Весьма удивительным является тот факт, что ни число мостиков, ни количество катализатора не влияют на объем гранул  $Q$ , погруженных в толуол или метанол. Тогда как массовое поглощение этих растворителей  $\Delta W$  всеми исследованными сетками уменьшается в последовательности толуол > метанол > вода. В публикации [13] уже обсуждались факторы, определяющие точность измерений  $\Delta W$  и  $Q$ . Экспериментальные методы, описанные в ней и использованные также в настоящей работе, приводят к заниженной оценке поглощения растворителей и завышенной оценке объемного набухания. Большая экспериментальная ошибка в измерении величины  $Q$ , вызванная различной плотностью объемной упаковки гранул в разных жидких средах, по-видимому, ответственна за кажущееся равенство объемного набухания всех образцов.

Сверхсшитая полистирольная сетка со степенью сшивки 100% имеет кажущуюся внутреннюю удельную поверхность ( $S_{app}$ ) 1180 м<sup>2</sup>/г, которая возрастает до 1400, а затем до 1650 м<sup>2</sup>/г с увеличением числа мостиков до 150 и 200% соответственно. Она снова уменьшается до 1300 м<sup>2</sup>/г, когда степень сшивки достигает 300%.

Ситуация с  $S_{app}$  изменилась кардинально, как только количество катализатора было снижено до 0.1 моль/моль эфира. Теперь метод тепловой десорбции аргона не показал никаких признаков адсорбции газа на НР-100 и НР-150. Только когда степень сшивки достигла 200 и 300%, появились первые едва ощутимые признаки  $S_{app}$  (табл. 1). С одной стороны, эти результаты могли бы свидетельствовать об образовании непористых матери-

алов, а с другой – измеренная кажущаяся плотность образцов заметно меньше истинной плотности исходного гелевого сополимера стирола с 0.5% ДВБ (1.04 г/см<sup>3</sup>). Это означает существование свободного объема внутри гранул (до  $W_0 = 0.1$  см<sup>3</sup>/г). К тому же, способность сетки заметно набухать в метаноле и воде, даже если площадь поверхности исчезающе мала, свидетельствует о формировании структуры истинно сверхсшитого полистирола даже при использовании всего 0.1 моля тетраоксида олова. По всей вероятности, когда реакция сшивания протекает медленно, полимерные цепи успевают изменить свою конформацию вслед за введением мостиков и достигнуть более плотной упаковки цепей. Этот процесс должен сопровождаться уменьшением набухания сшиваемых гранул в самом начале реакции с МХДЭ. Таким образом, поры становятся очень узкими и недоступными для атомов аргона. Мы впервые наблюдали столь удивительные результаты для сеток, содержащих 200 или 300% длинных жестких мостиков. Из табл. 1 видно, что потери летучего МХДЭ в ходе синтеза незначительны.

Наконец, еще одно наблюдение, заслуживающее внимания. После завершения реакции среда синтеза (образовавшийся раствор в ДХЭ) представляет собой коричневую жидкость, из которой со временем выпадает гелеобразный продукт (хотя по данным газохроматографического анализа, жидкость не содержит следов каких-либо органических соединений, которые могли бы образовать осадок). Такое же окрашивание реакционной жидкости остается даже в том случае, когда возможная фракция растворимого линейного полистирола была предварительно удалена экстракцией гранул исходного сополимера дихлорэтаном.

Таблица 2. Влияние добавок оксалилхлорида на пористость и набухание НР-200

Образец	(COCl) <sub>2</sub> , моль	Количество катализатора, моль	Cl, %	S <sub>app</sub> , м <sup>2</sup> /г	ΔW (мл/г) для		
					толуола	метанола	воды
Катализатор SnCl <sub>4</sub>							
НР-200	0	0.10	1.23	20	0.60	0.70	0.19
ОХ-1	0.5	0.10	2.80	1450	1.53	1.25	0.99
ОХ-2	0.5	0.075	6.40	1650	1.50	1.06	1.02
ОХ-3	0.5	0.02	—	7	—	—	0.24
ОХ-4	0.5	0	—	0	—	—	0.14
Катализатор FeCl <sub>3</sub>							
НР	0	0.30	1.89	1000	2.588	1.92	1.0
ОХ-5	0.5	0.10	3.80	1777	1.52	1.52	1.44
ОХ-6	0.5	0.075	2.83	1700	1.49	1.49	1.41
ОХ-7	0.5	0.01	1.79	900	1.0	1.06	0.60
Катализатор TiCl <sub>4</sub>							
НР	0	1.0	7.25	1370	2.15	—	1.22
НР-200	0	0.1	2.89	0	0.91	—	0.22
ОХ-8	0.5	0.1	—	0	—	—	—
Катализатор AlCl <sub>3</sub>							
НР-200	0	0.02	Деструкция ПС и МХДЭ				
ОХ-8	0.5	0.01	Деструкция ПС и МХДЭ				

Вероятно, SnCl<sub>4</sub> вызывает частичную деструкцию полистирольных цепей, которая еще заметнее выражена в присутствии FeCl<sub>3</sub>.

Данные табл. 1 ясно показывают, что простое уменьшение количества SnCl<sub>4</sub> не позволяет достичь сформулированной выше цели оптимизации обычного процесса “сверхсшивки”. Поэтому было решено рассмотреть эту проблему с иной точки зрения. Так, в своей работе М. Berliner с соавторами [16] предложили получать МХДЭ взаимодействием метилала с ацетилхлоридом (или некоторыми другими хлорангидридами). Несомненно, в этой реакции ацетилхлорид может не только служить донором атомов хлора, но и предотвращать выделение свободного метанола. Принимая во внимание тот факт, что сшивание полистирола МХДЭ освобождает моль метанола и что последний дезактивирует катализаторы Фриделя–Крафтса, было решено добавлять хлорангидрид в реакционную смесь в процессе “сверхсшивки”. Возможно, эта добавка удалила бы выделяющийся метанол, понизив таким образом дезактивацию и расход катализатора.

В качестве подходящей добавки был выбран оксалилхлорид (ОХ) – (COCl)<sub>2</sub>. Реагируя с метанолом, он как побочный продукт образует диметилосалат (COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Температура кипения последнего значительно выше температуры ки-

пения ДХЭ – 166 и 83°C соответственно. Это позволило бы легко поддерживать требуемую температуру синтеза 80°C.

Как только 0.1 моля SnCl<sub>4</sub> были добавлены в реакционную смесь, содержащую набухший сополимер, 1.0 моля МХДЭ и 0.5 моля оксалилхлорида (COCl)<sub>2</sub> на моль полистирола, реакция началась сразу же при комнатной температуре и протекала энергично, исходное значение S<sub>app</sub> возросло до 1650 м<sup>2</sup>/г, набухаемость в толуоле и метаноле также увеличилась (табл. 2).

Незначительное уменьшение доли SnCl<sub>4</sub> до 0.075 моля не меняет заметно пористость и набухание НР-200, все параметры остаются того же порядка (табл. 2). Однако реакция все-таки замедляется при снижении количества SnCl<sub>4</sub> до 0.02 моля. S<sub>app</sub> падает до 7 м<sup>2</sup>/г, но поглощение воды достигает довольно хорошей величины 0.24 мл/г и продукт вполне можно рассматривать как сверхсшитый материал (см. табл. 1).

Среди всех катализаторов Фриделя–Крафтса FeCl<sub>3</sub> представляется наиболее перспективным, прежде всего, он намного дешевле и более активен. Обычно, реакция МХДЭ с сополимером стирола с ДВБ в присутствии 0.3 моля FeCl<sub>3</sub> протекает гладко. Хлористый водород начинает выделяться при температуре 56–58°C. Сверхсшитый полимер имеет внутреннюю удельную поверх-

**Таблица 3.** Адсорбция органических веществ из водного (0.05 г/л) раствора на сверхсшитых полимерах, полученных в настоящей работе

Образец	Количество катализатора, моль	Водопоглощение, мл/г	Адсорбция (%) от исходного количества адсорбата					
			ДХФОУК		ДГБ	фенол	Конго Красный	Прямой Бордо
			125 мг	60 мг	125 мг	125 мг	125 мг	80 мг
Катализатор SnCl <sub>4</sub>								
НР-200	1.0	1.0	93.2	60.3	94.0	94.0	51.3	43.0
НР-200	0.1	0.64	92.9	31.0	94.0	89.3	1.2	2.0
ОХ-1	0.1	1.0	94.4	94.8	94.4	94.5	55.3	40.6
ОХ-2	0.075	1.02	90.2	91.6	99.9	94.4	38.0	34.9
Катализатор FeCl <sub>3</sub>								
ОХ-5	0.1	1.44	92.9	91.3	99.9	94.1	49.2	30.6
ОХ-4	0.05	1.38	86.4	82.6	73.3	90.2	44.4	49.6

Примечание. ДХФОУК – (1,4-дихлорфенокси)уксусная кислота, ДГБ – 2,3-дигидроксibenзойная кислота; 125, 80, 60 мг – масса сухого сорбента в сорбционном эксперименте.

ность 1000 м<sup>2</sup>/г и довольно высокое поглощение растворителей (табл. 2). Если реакционная смесь содержит 0.5 моля (СОСl)<sub>2</sub>, процесс начинается сразу при добавлении уже 0.1–0.075 моля FeCl<sub>3</sub> и протекает даже более энергично. Хлористый водород выделяется бурно в течение более короткого времени. В результате более быстрой реакции  $S_{app}$  возрастает до 1700–1800 м<sup>2</sup>/г, а поглощение толуола, метанола и воды достигает равных величин 1.5, 1.5 и 1.4 мл/г соответственно (табл. 2).

TiCl<sub>4</sub> выступает более слабым катализатором реакции Фриделя–Крафтса, хотя один моль этого катализатора на моль МХДЭ (без оксалилхлорида) обеспечивает образование типичного НР-200. Полимер, полученный в присутствии 0.1 моля TiCl<sub>4</sub>, по-видимому, является сверхсшитым, так как он поглощает разумное количество воды 0.22 мл/г, тогда как его внутренняя поверхность ничтожна (ситуация схожа с описанной в табл. 1). Примечательно, что TiCl<sub>4</sub> не вызывает деградацию полистирольных цепей, маточная ДХЭ жидкость остается бесцветной и прозрачной как в течение, так и после синтеза.

Известно, что AlCl<sub>3</sub> является самым активным катализатором реакции Фриделя–Крафтса, но оказывается непригодным для получения сверхсшитого полистирола. Дело в том, что он не только вызывает активную деструкцию слабосшитых сополимеров стирола с ДВБ [17], но также способствует разложению самого монохлордиметилового эфира. Действительно, когда AlCl<sub>3</sub> растворяется в МХДЭ при мольном соотношении 0.02 : 1.0, уже при комнатной температуре начинает выпадать белый порошок (вероятно, параформальдегид).

Надо отметить, что реакция сополимера стирола и ДВБ с МХДЭ в присутствии оксалилхлорида и в отсутствие какого-либо катализатора протекает, хотя и в чрезвычайно слабой степени. Хлористый водород выделяется слабо, образующийся полимер поглощает только 0.14 мл/г воды.

Данные табл. 3 демонстрируют адсорбционную способность некоторых синтезированных сверхсшитых полистиролов. Как видно, все протестированные полимеры (включая образец ОХ-1, имеющий  $S_{app} = 0$  в сухом состоянии и вполне хорошее водопоглощение) великолепно адсорбируют из водных растворов малые органические молекулы: фенол, гербицид (1,4-дихлорфенокси)уксусная кислота, маркер сепсиса 2,3-дигидроксibenзойная кислота. Следовательно, образец ОХ-1 тоже относится к числу сверхсшитых полистирольных сорбентов. Однако в противоположность другим продуктам, более плотная структура образца ОХ-1 недоступна большим молекулам синтетических красителей, таких как Конго Красный и Прямой Бордо (мол. масса 697 и 880 соответственно).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наиболее важным результатом проведенного исследования можно считать тот факт, что идея устранения метанола в момент его образования в процессе сшивания полистирола МХДЭ оказалась очень продуктивной. Добавляя в реакционную смесь оксалилхлорид в качестве “истребителя” метанола, удалось снизить требуемое количество катализатора: SnCl<sub>4</sub> в 13 раз, а FeCl<sub>3</sub> в 30 раз, т.е. до 0.01 моля SnCl<sub>4</sub>, по сравнению с ранее ре-

комендованным количеством 0.3 моль/основомоль полистирола [10].

Без добавок оксалилхлорида, недостаточное количество обычных катализаторов ( $\text{SnCl}_4$  или  $\text{FeCl}_3$ ) существенно уменьшает скорость реакции сшивания. Вероятно, это влечет некоторое сжатие исходных стирол–ДВБ гранул и способствует образованию более плотной и жесткой сверхсшитой сетки, что приводит к уменьшению конверсии групп  $\text{CH}_2\text{Cl}$ , а также пористости и внутренней удельной поверхности сухих продуктов. Последняя может даже оказаться недоступной для атомов аргона. Тем не менее, будучи смоченными метанолом, а потом и водой, эти сорбенты имеют приемлемое водопоглощение и могут служить материалами, избирательно адсорбирующими малые органические молекулы (так называемые материалы ограниченного доступа). Как истинные сверхсшитые сетки они набухают в толуоле и метаноле.

Нужно также отметить, что быстрая реакция “сверхсшивки” МХДЭ в присутствии оксалилхлорида при малом количестве катализатора препятствует деструкции полистирольных цепей, в этом случае маточный ДХЭ-раствор остается бесцветным и прозрачным. (Такой же результат был получен при использовании слабого катализатора  $\text{TiCl}_4$ .)

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Burney C.M. Pat. 2591573 USA. 1952.
2. Corte H., Netz O., Heller H. Pat. 3425990A USA. 1969.
3. Galeazzi L. Pat. 1037642 CA. 1973.
4. Reed S.F., Pinschmidt R.K., jr. Pat. 4191813A USA. 1969.
5. Fontanals N., Manesiotis P., Sherrington D.C., Peter A.G., Cormack P.A.G. // Adv. Mater. 2008. V. 20. № 7. P. 1298.
6. Davankov V.A., Tsyurupa M.P. Hypercrosslinked Polymeric Networks and Adsorbing Materials, Comprehensive Analytical Chemistry. New York: Elsevier, 2011. V. 56.
7. Huang J., Turner R. // Polym. Rev. 2018. V. 58. № 1. P. 1.
8. Цюрупа М.П., Блинникова З.К., Павлова Л.А., Даванков В.А. // ЛабПро. 2020. Т. 11. № 1. С. 86.
9. Tsyurupa M.P., Pastukhov A.V., Blinnikova Z.K., Pavlova L.A., Ilyin M.M., Davidovich Yu.A., Davankov V.A. // Polystyrene. Synthesis, Characteristics and Application / Ed. by C. Lynwood. New York: Nova Sci. Publ., 2014. P. 143.
10. Grassie N., Gilks J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1973. V. 11. № 7. P. 1531.
11. Grassie N., Gilks J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1973. V. 11. № 7. P. 1985.
12. Popov A.Yu., Blinnikova Z.K., Tsyurupa M.P., Davankov V.A. // Polymer Science B. 2018. V. 60. № 5. P. 408.
13. Davankov V.A., Tsyurupa M.P., Blinnikova Z.K., Popov A.Yu. // Polymer Science A. 2021. V. 63. № 3. P. 1.
14. Цюрупа М.П., Блинникова З.К., Ильин М.М., Даванков В.А., Паренаго О.О., Покровский О.И., Усович О.И. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 11. С. 1802.
15. Кислород-содержащие органические соединения // Энциклопедический справочник. СПб.: Профессионал, 2007. С. 186. Ч. 1.
16. Berliner M., Belecki K., Paquette W.D. // Org. Syntheses. 2007. V. 84. P. 102.
17. Ando K., Ito T., Teshima H., Kusano H. // Ion Exchange for Industry / Ed. by M. Streat. Chichester: SCI, Ellis Horwood, 1988. P. 232.