

• 研究论文 •

## SEBS 的间接氯甲基化研究

李 礼<sup>a</sup> 韩利志<sup>a</sup> 周 涛<sup>a</sup> 张爱民<sup>\*,a</sup>  
周立新<sup>b</sup> 周燎原<sup>b</sup> 梁红文<sup>b</sup>

(<sup>a</sup> 四川大学高分子科学与工程国家重点实验室 成都 610065)

(<sup>b</sup> 巴陵石油化工有限公司合成橡胶事业部 岳阳 414014)

**摘要** 研究了以二甲氧基甲烷和氯化亚砷为原料实现氢化聚苯乙烯-乙烯丁烯无规共聚物-聚苯乙烯三嵌段共聚物(SEBS)苯环对位上的间接氯甲基化。通过红外光谱和核磁氢谱表征了氯甲基化 SEBS 的化学结构; 采用佛尔哈德法测定了氯甲基化程度。通过对比研究几种催化剂的催化效果, 表明氯化锌催化效果最佳, 在氯化锌浓度仅为 0.056 mol/L, 45 °C, 12 h 内即可使 SEBS 的苯环对位氯甲基化程度达到 28.94%。本文还探讨了催化剂用量、反应温度、反应时间对接氯甲基化程度的影响。

**关键词** 氢化聚苯乙烯-乙烯丁烯无规共聚物-聚苯乙烯三嵌段共聚物(SEBS); 氯甲基化反应; 特性粘度

## Investigation of Indirect Chloromethylation for SEBS

LI, Li<sup>a</sup> HAN, Li-Zhi<sup>a</sup> ZHOU, Tao<sup>a</sup> ZHANG, Ai-Ming<sup>\*,a</sup>  
ZHOU, Li-Xin<sup>b</sup> ZHOU, Liao-Yuan<sup>b</sup> LIANG, Hong-Wen<sup>b</sup>

(<sup>a</sup> State Key Laboratory of Polymer Material and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

(<sup>b</sup> Synthetic Rubber Business Department of Baling Petrochemical Co. Ltd, Yueyang 414014)

**Abstract** An indirect chloromethylation of poly(styrene-*b*-ethylene-*co*-butadiene-*b*-styrene) (SEBS) was carried out with dimethoxymethane and sulphurous oxychloride as starting materials. The structure of chloromethylated SEBS was characterized with FIRT and <sup>1</sup>H NMR, and its chloromethylation degree was measured with a Volhard method. The catalysis effects of different catalysts were compared, and results showed that ZnCl<sub>2</sub> had the best catalytic effects. Only 0.056 mol/L of catalyst was needed to chloromethylate SEBS to 28.94% chloromethylation degree at 45 °C in 12 h. Effects of catalyst concentration, reaction temperature and reaction time on the chloromethylation degree were discussed.

**Keywords** poly(styrene-*b*-ethylene-*co*-butadiene-*b*-styrene) (SEBS); chloromethylation reaction; intrinsic viscosity

氢化聚苯乙烯-乙烯丁烯无规共聚物-聚苯乙烯三嵌段共聚物(SEBS)是一种性能优良的热塑性弹性体, 是丁二烯和苯乙烯的嵌段共聚物SBS选择加氢产物。若能在其结构中引入具有高化学活性的氯甲基, 既可以与多种有机物反应, 引入多种功能团, 也可以将其与长链化合物反应使 SEBS 侧链扩链, 赋予 SEBS 更多的应用领

域。以 SEBS 侧链为例, 利用 SEBS 独特的梳型链结构再加上延长的侧链可以阻止蜡晶的生长, 满足柴油降凝剂和原油减阻剂的要求。因此对 SEBS 氯甲基化对 SEBS 的理论研究和拓宽其应用领域都有重要的意义。

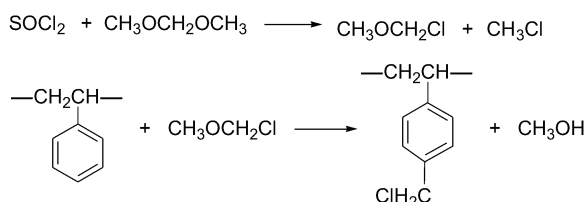
目前, 所报道的 SEBS 的化学改性有 PS 段的磺化<sup>[1,2]</sup>、乙酰化<sup>[3]</sup>、羟甲基化<sup>[4]</sup>和 EB 段的马来酸酐化<sup>[5]</sup>, 但

\* E-mail: amzhang215@vip.sina.com

Received April 8, 2007; revised May 22, 2007; accepted June 26, 2007.

国家高技术研究发展项目(863 计划)(No. 2003AA333020)资助项目。

是国内只有沈重<sup>[4]</sup>报道了对 SEBS 的氯甲基化的研究: 三氧六环与三甲基氯硅烷作为氯甲基化试剂, 四氯化锡作为催化剂, 可在 SEBS 的苯环的对位上引入氯甲基, 在不发生交联的情况下, 其氯甲基化程度最高可达到 22%. 未见国外文献对 SEBS 氯甲基化的相关报道. 文献上对聚苯乙烯的氯甲基化研究得较多, 我们可以借鉴. 文献所报道的聚苯乙烯氯甲基化方法有 4 种: (1) 氯甲醚作为氯甲基试剂, Lewis 酸作催化剂直接在苯环的对位上实现氯甲基化反应<sup>[6]</sup>. (2) 多聚甲醛在酸中加热, 解聚释放出甲醛, 与催化剂形成复盐成为对树脂的进攻试剂, 在苯环的对位引入羟甲基, 再与氯化氢气体反应生成氯甲基<sup>[7]</sup>. (3) 三氧六环与三甲基氯硅烷的反应产物与氯甲醚的化学结构相似, 作为氯甲基化试剂可在苯环的对位上引入氯甲基<sup>[8]</sup>. (4) 胶束催化作用下实现交联聚苯乙烯的氯甲基化<sup>[9]</sup>. 由于氯甲醚的毒性较大, 制备氯化氢气体较麻烦, 所以本文使用间接氯甲基化的方法<sup>[10]</sup>: 以二甲氧基甲烷和氯化亚砷作原料, 用无水氯化锌作催化剂, 可在 SEBS 的苯环的对位上实现 23.84% 的氯甲基化而不发生交联(Scheme 1). 与文献[4]报道的方法相比较, 可以达到更高的反应产率. 本研究表明, 通过间接氯甲基化的方法可以在 SEBS 大分子链上引入具有高活性的官能团, 具有很大的应用前景.



Scheme 1

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

SEBS (501, 巴陵石化), 分子量 60000, PS 段的质量分数为 30%. 二甲氧基甲烷(成都市科龙化工试剂厂)、1,2-二氯乙烷(天津市博迪化工有限公司)、甲苯(上海有机化工试剂厂)、甲醇(天津市博迪化工有限公司)、氯化亚砷(天津市博迪化工有限公司)、氯化锌(天津市津北精细化工有限公司)均为化学纯. 硫氰酸铵(湖南湘中地质研究所)、硫酸铁铵(重庆申渝化学试剂厂)、硝酸银(北京化工厂)均为分析纯.

毛细管粘度计: 上海启航玻璃仪器厂; 红外光谱仪(TENSOR 27): 瑞士布鲁克光谱仪器公司; 核磁共振仪器(AVANCE 300): 瑞士布鲁克光谱仪器公司.

### 1.2 实验过程

将二甲氧基甲烷与氯化亚砷在室温下的反应产物—氯甲醚<sup>[9]</sup>作为氯甲基化试剂, 加到经 1,2-二氯乙烷溶解 1 h 的 SEBS 溶液中, 再搅拌反应 3 h, 加入无水氯化锌作为催化剂, 在一定的温度下, 搅拌反应一定时间. 反应完毕后, 用甲醇作为沉淀剂, 将 SEBS-CH<sub>2</sub>Cl 沉淀出来, 用甲苯/甲醇纯化, 真空干燥.

### 1.3 特性粘数的测定

参考文献[11]方法, 精确称取 2.5 g SEBS 溶解于 1,2-二氯乙烷中, 移至 50 mL 的容量瓶中定容, 配制成 0.05 g/mL 的溶液待用. 将乌氏粘度计垂直置于恒温水浴中, 用逐步稀释法测定不同浓度下的溶液在同一温度下流出时间  $t$ , 再测出纯溶剂在此温度下的流出时间  $t_0$ . 根据公式  $\eta_{sp} = \eta_t - 1$ ,  $\eta_t = t/t_0$ , 计算出增比粘度  $\eta_{sp}$ , 以  $\eta_{sp}/c$  对  $c$  做图, 得到一条直线, 将直线外推到  $c=0$  处, 其截距就是特性粘数 $[\eta]$ .

### 1.4 氯甲基化程度的测定

参考文献[10]方法采用佛尔哈德法测定氯含量. 样品的前处理方法是 NaOH 熔融法, 取 0.1~0.2 g 样品和 0.5 g KNO<sub>3</sub>, 0.5 g NaOH 一起放入镍锅, 置于喷灯上灼烧, 等分解完全后, 用去离子水溶解, 采用佛尔哈德法测定氯含量. 以苯乙烯的对位全部被氯甲基取代为标准, 计算氯甲基化程度.

### 1.5 凝胶含量的计算

将干燥后的产品( $m_1$ )在索氏抽提器中用环己烷在 82 °C 回流萃取 48 h, 取出分离后的凝胶烘干至恒重, 所称质量为  $m_2$ . 凝胶含量 =  $m_2/m_1$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶剂、反应初始浓度的选择

本实验选用 1,2-二氯乙烷作为溶剂. 在相同的催化剂浓度和反应温度、反应时间的情况下, 氯甲基化程度随反应初始浓度增加而提高, 反应物初始浓度过高会引起交联反应的发生. 我们称发生交联的最低反应初始浓度为临界交叠浓度, 可以根据经验公式  $c^* = 1/[\eta]$ <sup>[12]</sup> 计算临界交叠浓度. 在 25 °C 下测得不同浓度的 SEBS 二氯乙烷溶液的增比粘度  $\eta_{sp}$ , 以  $\eta_{sp}/c$  为纵坐标,  $c$  为横坐标作图, 得到一条直线, 如图 1 所示, 将直线外推至  $c=0$  处, 其截距就是极限粘度 $[\eta]$ . SEBS 在 1,2-二氯乙烷中的特性粘数为 77 mL/g, 即临界交叠浓度  $c^* = 0.013$  g/mL. 图 2 为 SEBS 氯甲基化程度随不同反应物浓度的变化曲线, 结果表明, 在反应物初始浓度为  $4 \times 10^{-4}$

g/mL 时氯甲基化程度达到极值, 再提高反应物初始浓度反而下降. 例如反应物初始浓度为  $5 \times 10^{-4}$  g/mL, 在相同的条件下反应, 产物出现凝胶现象(凝胶含量 9.53%), 说明已部分发生了交联反应. 上述结果表明, 在 SEBS 氯甲基化反应中可以用临界交叠浓度来估算不发生交联反应的反应物初始浓度.

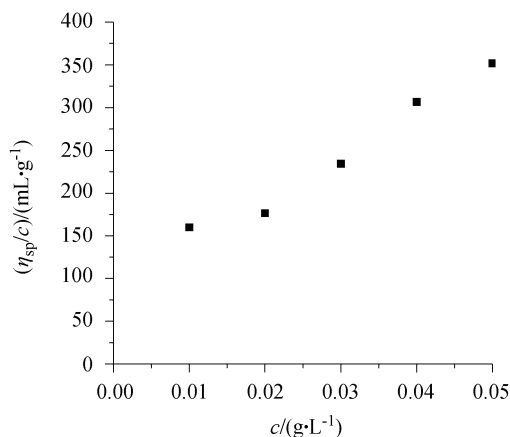


图 1  $\eta_{sp}/c$  对  $c$  作图

Figure 1 Relationship between  $\eta_{sp}/c$  and  $c$

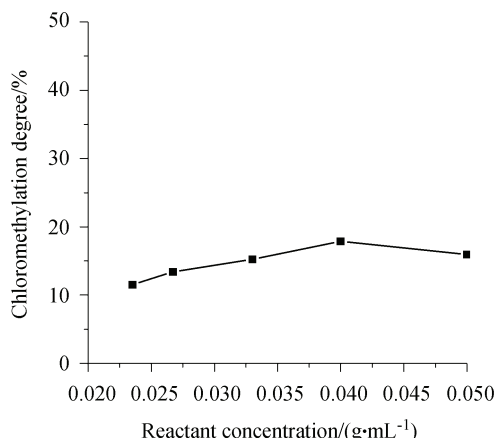


图 2 SEBS 氯甲基化程度随不同反应物浓度的变化

Figure 2 Varying of chloromethylation degree of SEBS with different reactant concentrations

## 2.2 催化剂及其用量的选择

在氯甲基化反应实验中, 可选用  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$  等 Lewis 酸作为催化剂. 图 3 是对比实验的结果. 通过实验发现  $\text{FeCl}_3$  的活性较高, 会使树脂发生次级交联, 凝胶现象严重; 而  $\text{SnCl}_4$  容易吸水, 水的存在将会使催化剂中毒, 失去活性; 所以选择较为温和的  $\text{ZnCl}_2$  用作氯甲基化反应的催化剂, 并探讨了催化剂用量对氯甲基化程度的影响. 如图 4 所示, 随着催化剂用量的增加氯甲基化程度迅速增加, 但增加到一定程度后氯甲基化程度增长速度变慢, 且有凝胶现象产生. 例如

当催化剂用量为 0.078 mol/L 时, 凝胶含量为 4.80%; 催化剂用量提高到 0.099 mol/L 时, 凝胶含量高达 16.40%, 表明已部分发生交联反应. 上述结果表明, 在保证不发生交联反应的前提下最佳的催化剂浓度为 0.056 mol/L.

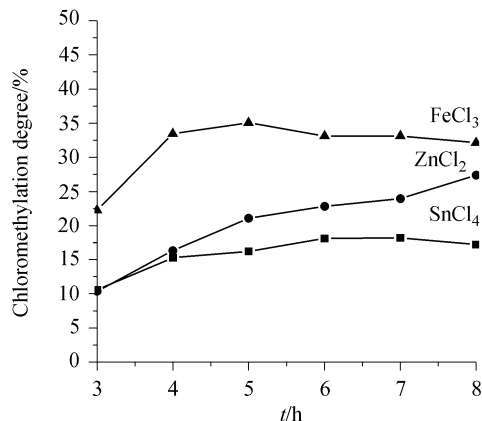


图 3 SEBS 氯甲基化程度随催化剂种类的变化

Figure 3 Varying of chloromethylation degree of SEBS with different catalysts

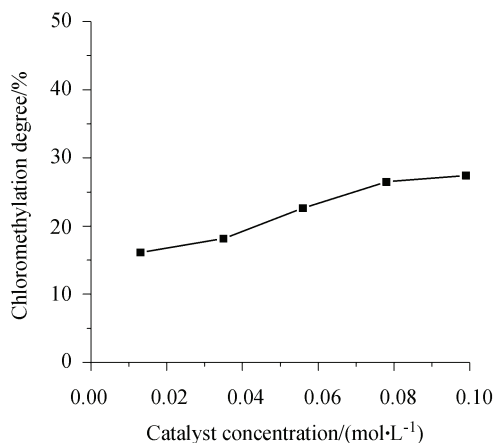


图 4 SEBS 氯甲基化程度随不同催化剂浓度的变化

Figure 4 Varying of chloromethylation degree of SEBS with different catalyst concentrations

## 2.3 反应温度的影响

图 5 为固定反应时间为 5 h, 催化剂用量为 0.056 mol/L, 氯甲基化程度随温度变化. 可以看出温度对氯甲基化程度的影响较大, 温度升高氯甲基化程度增大. 但是, 当温度达到 45 °C 时, 氯甲基化程度趋于稳定. 而当反应温度升高到 50 °C 时, 产物的含氯量有所下降, 并且产品有部分凝胶(凝胶含量为 13.44%). 这是由于在较高温度下体系出现自交联作用所引起, 即苯环上的氯甲基与邻近大分子链上未取代的苯环间发生亚甲基桥反应, 会使引入大分子苯环上的苄基氯原子脱落. 因此, 最佳反应温度为 40~45 °C.

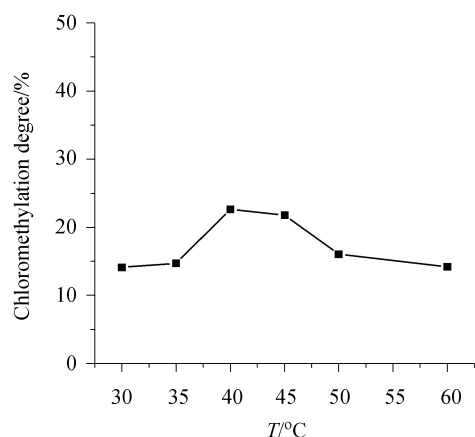


图5 SEBS 氯甲基化程度随温度的变化

Figure 5 Varying of chloromethylation degree of SEBS with different temperatures

## 2.4 反应时间的影响

图6为固定反应温度为40 °C, 催化剂用量为0.056 mol/L, 氯甲基化程度随反应时间的变化. 可见氯甲基化程度随反应时间增大而升高. 但是5 h以后氯甲基化程度增加很小; 并且在反应12 h后产品出现凝胶(凝胶含量为9.12%). 发生此类现象的原因与反应温度过高一样, 是由于反应时间过长体系出现自交联作用所导致.

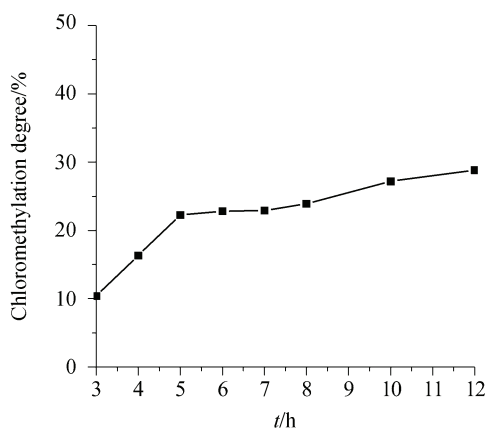


图6 SEBS 氯甲基化程度随时间的变化

Figure 6 Varying of chloromethylation degree of SEBS with different reaction time

## 2.5 红外光谱和 $^1\text{H}$ NMR 鉴定

红外光谱样品制备采用聚合物的甲苯溶液在 KBr 盐片上浇膜. 与 SEBS 的红外谱图相比较, 氯甲基化后的 SEBS(图7)在  $1264.74\text{ cm}^{-1}$  处出现了  $\text{CH}_2\text{Cl}$  的特征峰. 图8是 SEBS- $\text{CH}_2\text{Cl}$  的  $^1\text{H}$  NMR 谱图, 从图中可以看出  $\delta$  为 4.5 处的峰为  $\text{CH}_2\text{Cl}$  氢的特征峰. 它的峰面积与苯环上氢的峰面积之比可以计算出氯甲基化反应的程度, 结果与佛尔哈德法计算的结果一致.

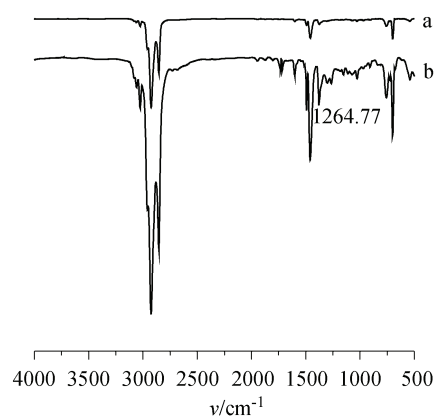


图7 SEBS 和氯甲基化产品的红外光谱图

Figure 7 FT-IR spectra of SEBS and the chloromethylation products

(a) SEBS; (b) SEBS- $\text{CH}_2\text{Cl}$

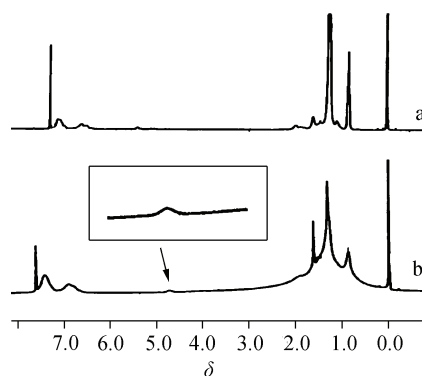


图8 SEBS 和氯甲基化产品的核磁谱图

Figure 8  $^1\text{H}$  NMR spectra of SEBS and the chloromethylation products

(a) SEBS; (b) SEBS- $\text{CH}_2\text{Cl}$

## 3 结论

类似于聚苯乙烯的氯甲基化反应, SEBS 上 PS 段的氯甲基化也可以在加入 Lewis 酸( $\text{ZnCl}_2$ )作催化剂的条件下采用间接氯甲基化的方法实现. 实验研究发现发生氯甲基化而不发生交联反应的反应物初始浓度与反应物的分子量有关, 分子量越大越容易发生交联反应, 所以选用分子量较小的样品, 并测出 SEBS 在 1,2-二氯乙烷中的临界交叠浓度  $c^*=0.013\text{ g/mL}$ , 由实验结果可知不发生交联的最高浓度为  $0.04\text{ g/mL}$ ; 由于 SEBS 的苯乙烯段被乙烯段稀释, 因此要达到较高的氯甲基化反应程度需要较长的反应时间或较高的催化剂浓度, 而催化剂浓度过高会引起自交联的发生, 所以通常采用延长反应时间以达到提高氯甲基化程度的目的.

## References

- 1 Weiss, R.-A.; Sen, A.; Pottick, L.-A. *Polym. Commun.* **1990**, *31*, 220.
- 2 Weiss, R.-A.; Sen, A.; Willis, C.-L. *Polymer* **1991**, *32*, 1867.
- 3 Lu, W.-F.; Jiang, M.; Wu, Q. *J. Fudan Univ.* **1997**, *36*, 379 (in Chinese).  
(柳伟峰, 江明, 吴奇, 复旦大学学报, **1997**, *36*, 379.)
- 4 Shen, C.; Zhang, Y.; Xie, J.-W. *Chem. J. Chin. Univ.* **1999**, *20*, 827 (in Chinese).  
(沈重, 张焱, 谢静薇, 高等学校化学学报, **1999**, *20*, 827.)
- 5 Oshinski, A. J.; Keskkula, H.; Paul, D. R. *Polymer* **1992**, *33*, 268.
- 6 Huang, L. *J. Yindu* **1993**, *3*, 44 (in Chinese).  
(黄亮, 殷都学刊, **1993**, *3*, 44.)
- 7 Chen, X.-R.; Yan, Q.; Huang, Y. *J. Chengdu Univ. Sci. Technol.* **1993**, *73*, 50 (in Chinese).  
(陈锡如, 严强, 黄瑜, 成都科技大学学报, **1993**, *73*, 50.)
- 8 Shinichi, I.; Ken, U.; Koichi, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8118.
- 9 Gao, B.-J.; Zhang, X.; Liu, Q.-F. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2006**, *22*, 86 (in Chinese).  
(高保娇, 张昕, 刘启发, 物理化学学报, **2006**, *22*, 86.)
- 10 Jiang, Y.-S.; Li, A.-P. *J. Yuzhou Univ.* **1993**, *28*, 69 (in Chinese).  
(蒋永生, 李安平, 渝州大学学报, **1993**, *28*, 69.)
- 11 Li, Y.; Wang, S.-J.; Li, C.-Z. *J. East China Univ. Sci. Technol. (Nat. Sci. Ed.)* **2006**, *32*, 728 (in Chinese).  
(李艳, 王素娟, 李春子, 华东理工大学学报(自然科学版), **2006**, *32*, 728.)
- 12 Frechet, J. M. J.; de Smet, M. D.; Farrall, M. J. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1774.

(A0704081 ZHAO, C. H.)