

以 1,4-二氯甲氧基丁烷为氯甲基化试剂合成 线型氯甲基化聚苯乙烯*

申艳玲 杨云峰 高保娇** 朱 勇

(中北大学化学工程系 太原 030051)

摘 要 采用自制的氯甲基化试剂——1,4-二氯甲氧基丁烷(BCMB),使用 Lewis 酸催化剂,在均相反应体系中高效地实现了聚苯乙烯的氯甲基化.研究了反应机理,考察了各种因素对氯甲基化反应的影响规律,优化了反应条件,通过红外光谱法与 Volhard 分析法表征了产物的化学结构与组成.实验结果表明,反应机理可能由苯环亲电取代与伴随着醚键断裂的亲核取代两类反应构成,氯甲基化试剂用量、催化剂的酸性与用量、溶剂的性质与用量及反应温度等因素对反应都有显著的影响,其一,会影响聚苯乙烯的氯甲基化程度,其二,会导致或避免大分子链之间通过 Friedel-Crafts 反应而发生交联.以四氯化碳为溶剂、以 SnCl_4 为催化剂并在较低温度(18°C)下进行反应,可制得氯甲基化程度达 80% 且完全线型化的氯甲基化聚苯乙烯.

关键词 聚苯乙烯, 1,4-二氯甲氧基丁烷, 氯甲基化反应, 亲电取代反应, 醚键断裂反应

氯甲基化的聚苯乙烯(CMPS)是线型聚苯乙烯(PS)分子链中苯环对位的氢原子部分或全部被氯甲基取代后的产物.氯甲基具有很高的化学活性,可进一步发生多种有机反应,在大分子链中引入多种功能基团,因此,氯甲基化的聚苯乙烯是多种功能高分子化合物的前驱体,即以它为母体,经过大分子反应,可制得具有各种功能的高聚物.比如,以 CMPS 为原子转移自由基聚合的大分子引发剂,可合成接枝、树枝状及高枝化星状共聚物^[1~4].由 CMPS 为原料,可合成带有特殊官能团的离子交换树脂、螯合树脂及吸附树脂^[5~7];可作为载体负载催化剂或反应试剂用于有机合成^[8~12].经后交联,可制备功能高分子微球,用于生物大分子分离与纯化及色谱固定相等^[13~15];可制备高分子表面活性剂及聚合物共混增容剂^[16]等,显然,CMPS 在众多科技领域都具有广阔的应用前景,无论是学术界还是工业界对其高效的制备方法都十分重视.目前制备的方法主要有两种,其一是以对氯甲基苯乙烯(CMS)为单体,进行均聚合或与苯乙烯共聚合而制得^[7,15],其二是在 Lewis 酸催化剂作用下,PS 与氯甲醚直接(或间接)反应制得^[17].但由于 CMS 价格很高^[18],而氯甲醚又有严重的致癌毒性,故两种方法均不能令人满意.为开拓出制备氯甲基聚苯乙烯的新途径,本课题组在前期的研究中,曾采用胶束催化法,在

非均相反应体系中高效率地实现了 PS 的氯甲基化^[19],在此基础上本文又探索了另一条制备 CMPS 新路线,采用自制的氯甲基烷基醚类氯甲基化试剂——1,4-二氯甲氧基丁烷(BCMB),在均相体系中实施了聚苯乙烯的氯甲基化,探索了反应机理,考察了各种因素的影响规律,在适宜的反应条件下制得了高氯甲基化程度(80%)而且完全线型的 CMPS.该制备路线反应条件温和(室温),成本低,效率高,而且 BCMB 作为一种长链氯甲基烷基醚,具有沸点高、毒性低等特点,至今未发现其有致癌作用^[20],因此 BCMB 具有应用发展前景.本研究对于革新 CMPS 的制备方法,促进功能高分子材料的发展具有重要的理论意义与参考价值,类似的研究鲜见文献报道.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

BCMB(自制);PS(北京燕山石化公司, $M_n = 47700$);四氯化碳(石家庄有机化工厂)分析纯;氯仿(北京化工厂)分析纯;二氯甲烷(天津市华东试剂厂)分析纯;无水四氯化锡(天津市元立化工有限公司)分析纯;无水四氯化钛(天津东大化工厂)分析纯;无水氯化锌(无锡市东风化工厂)化学纯;硝酸银(北京化工厂)分析纯;硫氰酸铵(成都化学试剂厂)化学纯;硫酸铁铵(北京新华化学试剂研

* 2006-07-04 收稿,2006-09-07 修稿;** 通讯联系人,E-mail: gaobaojiao@126.com

究所)化学纯.

Perkin-Elmer1700 型傅立叶红外光谱仪;湖南长沙仪器厂 WGR-1 氧弹式量热计.

1.2 线型 CMPS 的制备

首先自制了 BCMB,典型的制备过程为在装有搅拌器、滴液漏斗及温度计的 250 mL 四口烧瓶中,加入 1,4-丁二醇和甲醛溶液,将四口烧瓶置于冰水浴中,搅拌下开始滴加三氯化磷,使温度保持在 $10^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$. 一定时间后结束反应,反应混合液转移至分液漏斗中静置使油水分层,将分离后的油层用无水硫酸镁干燥,再减压蒸馏得到高纯度的 BCMB,所得 BCMB 的结构经红外光谱与核磁共振氢谱所证实. BCMB 为无色液体,在 773 Pa 的真空中,沸点为 122°C ,折光率 $n = 1.4623$ (13°C),密度为 1.1975 g/mL (10°C).

使用自制的 BCMB 为氯甲基化试剂,实施 PS 的氯甲基化. 在装有搅拌器与滴液漏斗的 250 mL 四口烧瓶中,将 2 g PS 溶于一定量的溶剂中,加入适量的 Lewis 酸催化剂,缓慢滴加氯甲基化试剂,室温搅拌下,反应一定时间,结束反应,用 1 mol/L 的稀盐酸处理产物混合液,然后以乙醇为沉淀剂,将 CMPS 沉淀出来,用蒸馏水洗至无氯离子后,用乙醇洗涤,真空干燥后备用.

为探索氯甲基化试剂 BCMB 与 PS 的反应机理,确定反应的适宜条件,本文考察了各种因素对 PS 氯甲基化程度的影响规律,以及对保持 PS 大分子链线型化的影响规律(若在均相反应过程中有聚合物析出,即 PS 大分子链之间发生了交联). 在改变物料的加料方式、氯甲基化试剂的用量、催化剂种类与用量、溶剂种类与用量、温度等条件下,按上述步骤进行了实验.

1.3 线型 CMPS 的表征

1.3.1 CMPS 的红外表征 采用 KBr 压片法,分别测定 PS 及 CMPS 的红外光谱,通过比较,确认氯甲基化反应后 PS 的结构变化.

1.3.2 氯甲基化程度的测定 采用 Volhard 法^[2]测定氯含量,并改进了样品的前处理方法. 将 CMPS 样品置于氧弹式量热计中进行燃烧,使样品中的氯元素充分转变为氯根负离子,然后采用 Volhard 法测定吸收液中的氯根负离子,以 PS 中苯环对位全部氯甲基化为标准,计算样品的氯甲基化程度(%).

2 结果与讨论

2.1 产物的红外光谱

图 1 为聚苯乙烯与反应产物的红外光谱图. 线型 PS 的特征吸收峰为 3024 、 3057 、 3081 、 2847 、 2916 cm^{-1} (苯环上 C—H 键的伸缩振动); 1600 cm^{-1} (苯环的骨架振动); 1492 、 1452 cm^{-1} (苯环上 C—H 键的面内及面外弯曲振动); 756 、 700 cm^{-1} (苯环一元取代后 C—H 键面外弯曲振动). 经氯甲基化反应后,PS 的吸收峰发生了明显变化,在 676 、 1413 cm^{-1} 出现了较强的 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 的特征吸收峰,前者为 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 中的 C—Cl 键的伸缩振动,后者为 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 中的 C—H 键的面内弯曲振动;此外, 1263 cm^{-1} 是苯环上 4 号位被 CH_2Cl 取代后被强化的 1,4-二取代苯环上 C—H 键的面内弯曲振动, 828 cm^{-1} 处的吸收是二元取代后苯环上 C—H 键的面外弯曲振动. 红外光谱分析表明,PS 苯环上的对位 H 已被 CH_2Cl 取代,即已制得了线型 CMPS.

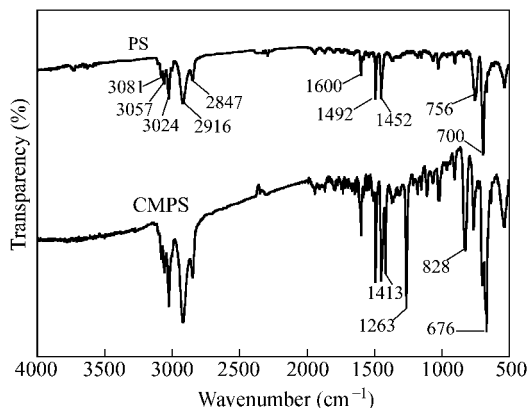
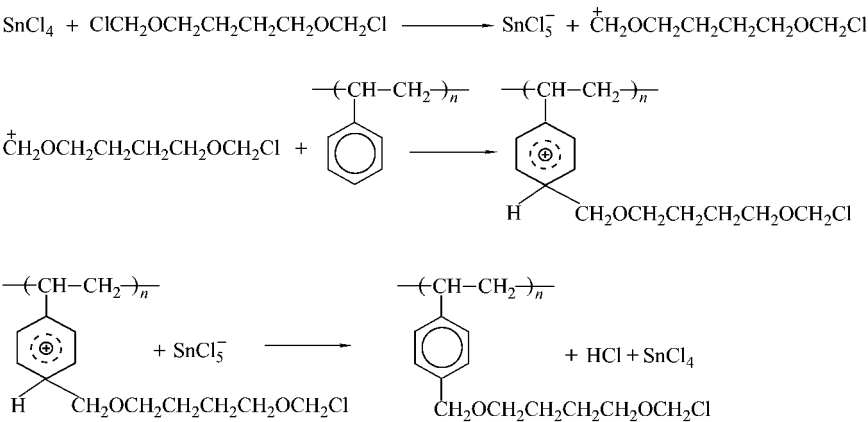


Fig. 1 FTIR spectra of PS and CMPS

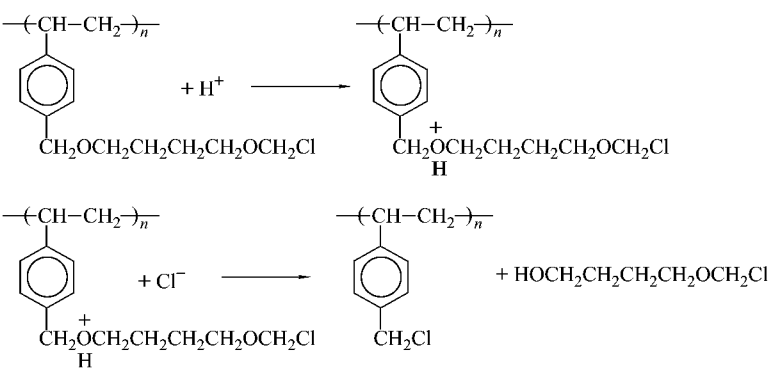
2.2 加料方式对氯甲基化反应的影响与反应的机理

在实验过程中发现,如果一次性投料,即将 BCMB 与 PS 共溶于溶剂中进行反应,容易出现交联现象. 若采用缓慢滴加氯甲基化试剂的加料方式,就会避免交联现象的发生,得到线型的 CMPS. 据此推断整个反应可能遵循如下所示的反应机理,首先在 Lewis 酸催化剂作用下发生苯环上的亲电取代反应(烷基正碳离子为进攻物种),然后发生亲核取代反应(Cl^- 离子为进攻物种)使醚键断裂,最终形成产物.

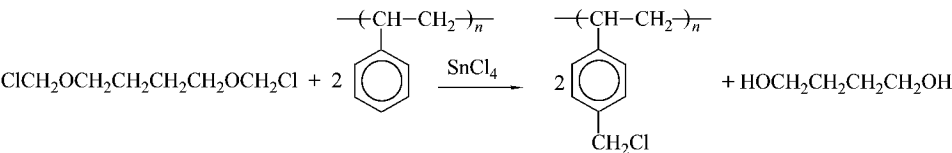
(1) 亲电取代反应：



(2) 亲核取代反应(醚键断裂)：



总的反应过程为：



根据上述反应机理,能合理解释加料方式对反应的影响.如果一次性将 BCMB 加入反应体系中,在 Lewis 酸催化剂的作用下,在很短时间内便会产生大量的高活性烷基正离子,进攻苯环的活性部位,快速进行亲电取代反应,导致整个氯甲基化反应的速率过快(可见亲电取代反应是控制步骤),短时间内 PS 大分子链苯环对位大量地被氯甲基化,这时通过 Friedel-Crafts 反应,大分子链之间极易发生交联作用(参见图 2).采用缓慢滴加氯甲基化试剂的方式,控制亲电取代反应的速率,同时适当调节其它反应条件,即可避免大分子链间交联现象的发生.

2.3 各种因素对 PS 氯甲基化反应的影响及适宜条件的确定

2.3.1 溶剂极性的影响及适宜溶剂的选择

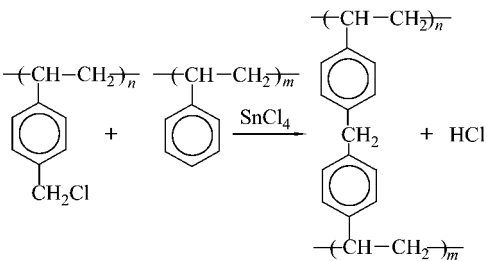


Fig. 2 Schematic expression of Friedel-Crafts crosslinking reaction between PS chains

分别采用二氯甲烷、氯仿和四氯化碳 3 种溶剂,以 ZnCl_2 为催化剂进行了 PS 的氯甲基化反应,图 3 给出了 3 种反应体系中 PS 氯甲基化程度随时间的变化.

图 3 显示,在相同的反应条件下四氯化碳的

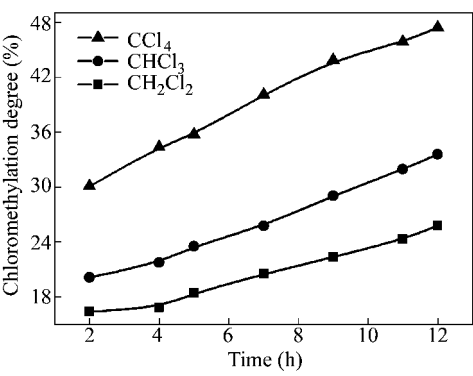


Fig. 3 Varying of chloromethylation degree with time for PS with different solvents

Solvent volume :30 mL ; Catalyst :ZnCl₂, 4.27×10^{-3} mol ; Added amount of BCMB and PS :7 mL and 2 g ;Temperature :18℃

效果明显好于二氯甲烷与氯仿,这是由 PS 大分子链在 3 种溶剂中的聚集形态的不同而造成的.各溶剂与 PS 的溶解度参数 δ 及介电常数 ϵ [22,23] 列于表 1.

Constants	PS	CCl ₄	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂
Solubility parameter $d(J^{0.5} \cdot cm^{-1.5})$	17.8	17.6	19.0	19.8
Dielectric constant ϵ	2.49	2.24	4.81	9.08

溶解度参数及介电常数都表征物质极性的
大小,数值越大,物质的极性越强.从表 1 中发
现 PS 与 CCl₄ 的极性很接近,因此对于 PS 的
溶解,与 CHCl₃ 及 CH₂Cl₂ 相比较,CCl₄ 是
更良的溶剂,PS 大分子链在溶剂 CCl₄ 中更
为伸展,烷基正离子更容易接近苯环的对位,
使氯甲基化反应更容易进行.而 PS 大分子链
在溶剂 CHCl₃ 及 CH₂Cl₂ 中,可能比较卷曲,
给烷基正离子进攻苯环活性部位造成一定的
困难,故氯甲基化反应的效果较差.本文选择
CCl₄ 为适宜的反应溶剂.

2.3.2 溶剂用量的影响 保持其它反应条件
不变,改变 CCl₄ 的用量,考察了溶剂用量对
PS 氯甲基化反应的影响,图 4 给出了 PS 氯
甲基化程度与 CCl₄ 用量之间的关系.当溶
剂用量很低时,由于 PS 的浓度很高,大分子
链相互缠结与交迭现象严重,紧密的空间距
离,致使大分子链之间极易通过 Friedel-Crafts
反应而交联;当溶剂用量增大到一定程度时,
由于大分子链变得较为舒展,不再发生交联
现象,且因对位活性点更加暴露,故随着溶剂
体积的增大氯甲基化程度升高;当溶剂的用
量进一步

增大时,由于 PS 浓度变小而导致反应速度减
慢,故氯甲基化程度转而随溶剂用量的增大而
变小.

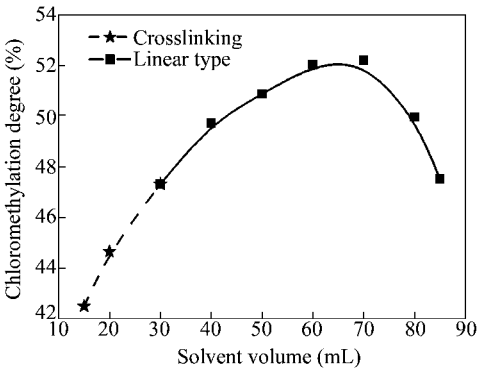


Fig. 4 Effect of solvent amount on chloromethylation reaction of PS

Catalyst :SnCl₄, 4.27×10^{-3} mol ; Temperature :18℃ ; Added amount of BCMB and PS :7 mL and 2 g ;Time :17 h

2.3.3 催化剂性质与用量的影响及催化剂的
选择 分别采用 SnCl₄、TiCl₄ 及 ZnCl₂ 3 种
Lewis 酸催化剂,进行了 PS 的氯甲基化反应,
图 5 给出了 3 种催化剂反应体系中 PS 氯甲
基化程度随时间的变化.图 5 显示,在相同的
反应条件下,以 SnCl₄ 为催化剂时,所得产品
的氯甲基化程度较高,可见 SnCl₄ 的催化效
果明显好于 TiCl₄ 及 ZnCl₂. 产品的氯甲
基化程度的高低与催化剂的酸性强弱有着直
接的关系,3 种 Lewis 酸催化剂的酸性相比
较,SnCl₄ > TiCl₄ > ZnCl₂ [24],所以
SnCl₄ 接受电子对的能力较强,更容易与
BCMB 作用形成烷基碳正离子,能更有效地
加快氯甲基化反应的速率,即 SnCl₄ 的催化
活性最高,故本研究选择 SnCl₄ 为适宜的
催化剂.

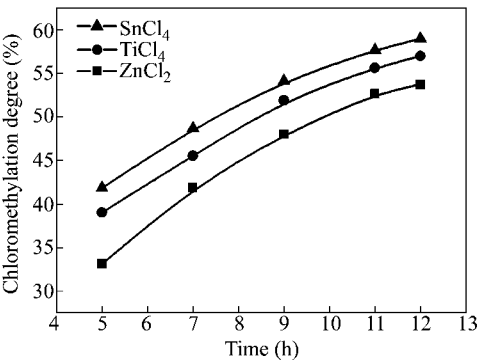


Fig. 5 Varying of chloromethylation degree with time for PS by using different catalysts

CCl₄ volume :30 mL ; Catalyst amount : 4.27×10^{-3} mol ; Added amount of BCMB and PS :7 mL and 2 g ;Temperature :18℃

图 6 给出催化剂 SnCl_4 的用量对 PS 氯甲基化反应的影响规律. 当催化剂用量低时, 随着 SnCl_4 用量的增加, 在相同反应时间内 PS 氯甲基化程度迅速提高. 根据反应机理可知, SnCl_4 用量的增加会加快体系内烷基正碳离子的生成速率, 促进亲电取代反应的进行, 故使 PS 氯甲基化反应的速率加快, 氯甲基化程度不断提高. 但是, 若 SnCl_4 的用量过多, 在短时间内体系中烷基正碳离子的浓度就会剧增, 导致 PS 的氯甲基化反应的速率过快, 短时间内 PS 大分子链苯环对位大量地被氯甲基化, 会促使大分子链之间的 Friedel-Crafts 交联反应, 这种 Friedel-Crafts 交联反应是失氯的过程, 一旦发生交联, 不仅体系内析出不溶性的交联聚合物, 而且导致样品的表观氯甲基化程度降低, 从图 6 中看到, 当 SnCl_4 的加入量超过 1 mL 时就会发生交联现象. 因此, 为保持氯甲基聚苯乙烯的线型化, 催化剂的用量也要进行控制.

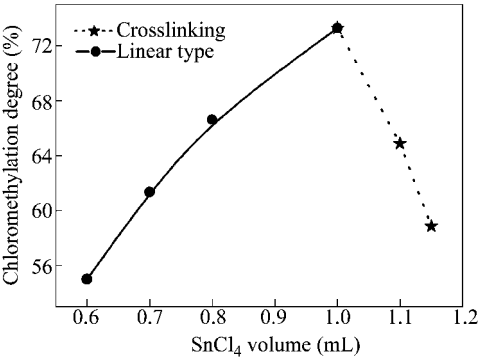


Fig. 6 Effect of used catalyst amount on chloromethylation reaction of PS
 CCl_4 volume :30 mL ; Catalyst : SnCl_4 ; Added amount of BCMB and PS :7 mL and 2 g ; Temperature :18℃ ;Time :17 h

2.3.4 反应温度的影响 对于任何的化学反应体系, 温度都是一个重要的影响因素, 本文考察了温度对 PS 氯甲基化反应的影响. 结果表明, CMPS 的 Friedel-Crafts 交联反应对温度十分敏感, 将 PS 氯甲基化反应的温度升高至 20℃ 以上时易发生交联现象, 故本研究选择在较低温度下 (20℃ 以下) 进行反应, 以充分保持 CMPS 的线型化.

总之, 在 BCMB 均相反应法实现 PS 氯甲基化的反应过程中, 既要考虑各种因素在提高 PS 氯甲基化程度方面的作用, 又要考虑各种条件对保持 CMPS 线型结构的影响.

2.3.5 氯甲基化试剂用量的选择 本研究还考察了氯甲基化试剂滴加总量对 PS 氯甲基化反

应的影响规律, 图 7 为 PS 的氯甲基化程度与 BCMB 滴加总量的关系曲线. 从图 7 可以看出, 随着 BCMB 滴加总量的增加, 产物的氯甲基化程度不断提高, 当氯甲基化试剂的滴加总量增大到一定值时 (10 mL, 接近理论值的 1.5 倍, 即将 PS 大分子链上苯环对位全部氯甲基化所需量的 1.5 倍), 氯甲基化程度变化趋于平缓. 随着氯甲基化试剂滴加总量的增加, 在给定的反应时间内, 体系中产生的烷基正碳离子数量增多, 故产物的氯甲基化程度也会不断提高, 而当 BCMB 滴加总量达到足够多时, 可能烷基正碳离子的数量对 PS 氯甲基化反应的影响已变得不很显著, 所以产物的氯甲基化程度的变化开始趋于平缓. 同时考虑 PS 的氯甲基化效果与原料物质的使用效率, BCMB 的滴加总量拟选择为理论值的 1.5 倍或以下.

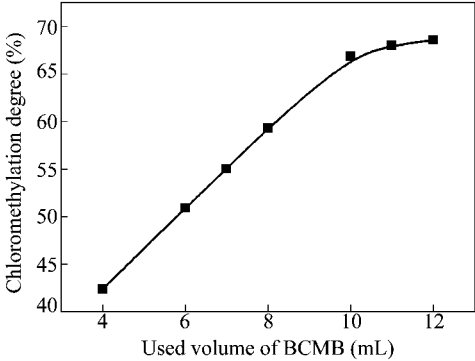


Fig. 7 Effect of total added amount of BCMB on chloromethylation reaction of PS
 CCl_4 volume :30 mL ; Catalyst : SnCl_4 , 4.27×10^{-3} mol ; Added amount of PS :2 g ; Temperature :18℃ ;Time :17 h

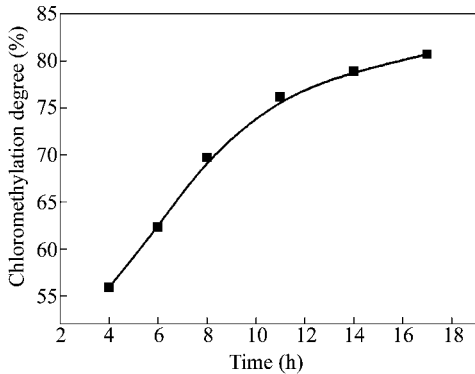


Fig. 8 Varying of chloromethylation degree with time for PS under optimum conditions
Solvent : CCl_4 , 50 mL ; Catalyst : SnCl_4 , 8.54×10^{-3} mol ; Added amount of BCMB and PS :10 mL and 2 g ; Temperature :18℃

2.4 适宜条件下的氯甲基化反应

本研究得到 PS 氯甲基化的适宜条件为 2 g PS 溶于 50 mL CCl_4 中,加入 1 mL SnCl_4 催化剂,向体系中缓慢加入 10 mL 氯甲基化试剂.图 8 为在适宜条件下进行反应时,产物的氯甲基化程度随时间的变化曲线,从图中看出,当反应 17 h,可以制得氯甲基化程度为 80% 的线型 CMPS.

综上所述,以 BCMB 为氯甲基化试剂,使用 Lewis 酸催化剂,采用均相反应体系,高效地实现 PS 的氯甲基化(氯甲基化程度高且丁二醇可回收),这是制备 CMPS 极具发展前景的方法.反应

机理由亲电取代与亲核取代两类反应构成.为制得高氯甲基化程度的 CMPS,催化剂宜采用酸性较强的 SnCl_4 ,溶剂宜采用极性与 PS 接近的 CCl_4 ,为避免交联,充分保证 CMPS 的线型化,须在较低温度下(约 20℃)进行反应,采用滴加 BCMB 的加料方式,反应体系溶剂的用量不能过少(应使聚苯乙烯的浓度低于 5%),催化剂的用量不能过多,反应体系中适宜的物料比拟为催化剂/聚苯乙烯/氯甲基化试剂 = 1:2.4:7.5(摩尔比),在此适宜的反应条件下,可制得氯甲基化程度为 80%、完全线型的 CMPS.

REFERENCES

- 1 Stoeckel N, Wieland P C, Nuyken O. *Polymer Bulletin*, 2002, 49: 243 ~ 250
- 2 Liu Bing(刘兵), Hu Chunpu(胡春圃). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2002, (1): 47 ~ 52
- 3 Gaynor S G, Edelman S, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1996, 29: 1079 ~ 1085
- 4 Weimer M W, Fréchet J M J, Gitsov I. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1998, 36: 955 ~ 970
- 5 Hafez M A H, Kenawy I M M, Akl M A, Lashein R R. *Talanta*, 2001, 53: 749 ~ 760
- 6 Abdelaal M Y, Kenawy I M M, Hafez M A H. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 77: 3044 ~ 3048
- 7 Moulay S, Mehdi N. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2006, 24(6): 627 ~ 635
- 8 Carre E L, Lewis N, Ribas C, Wells A. *Organic Process Research and Development*, 2000, 4: 606 ~ 610
- 9 Moghadam M, Tangestaninejad S, Mirkhani V, Moghadam M, Tangestaninejad S, Mirkhani V, Mohammadpoor-Baltork I, Kargar H. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2005, 13: 2901 ~ 2905
- 10 Itsuno S, Tsuji A, Takahashi M. *Tetrahedron Letters*, 2003, 44: 3825 ~ 3828
- 11 El-Shehawey A A. *Tetrahedron*, 2003, 59: 1909 ~ 1916
- 12 El-Shehawey A A. *Reactive & Functional Polymers*, 2003, 55: 239 ~ 247
- 13 Kedem M, Margel S. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2002, 40: 1342 ~ 1352
- 14 Khan A A, Abdelaal M Y, Ali M M, Abdel-Latif E H. *Polymer*, 1998, 40: 233 ~ 241
- 15 Unsai E, Bahar T, Tuncel M, Tuncel A. *Journal of Chromatography A*, 2000, 898: 167 ~ 177
- 16 Wang Y, Du Q, Huang J. *Macromol Rapid Commun*, 1998, 19: 247 ~ 250
- 17 Jang B B, Lee K, Kwon W J, Suh J. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1999, 37: 3169 ~ 3177
- 18 Carre E L, Lewis N, Ribas C, Wells A. *Organic Process Research & Development*, 2000, 4: 606 ~ 610
- 19 Liu Qifa(刘启发), Gao Baojiao(高保娇), Yang Yunfeng(杨云峰), An Fuqiang(安富强). *Chemical Journal of University Chinese(高等学校化学学报)*, 2006, 27(2): 380 ~ 385
- 20 Shen Dongsheng(申东升). *Chemical Research and Application(化学研究与应用)*, 1999, 11(3): 229 ~ 234
- 21 Liu Wenjuan(刘文娟), Li Hui(李辉). *Journal of Nanjing University (Science & Engineering Edition)(南京大学学报,理工版)*, 2002, 16(3): 78 ~ 79
- 22 Brandrup J, Immergut E H. *Polymer Handbook*. New York: Wiley Interscience Publication, 1975. V: 59
- 23 Dean J A(迪安 J A). *Lange's Handbook of Chemistry(兰氏化学手册)*. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1991. 10 ~ 100
- 24 Luo Daixuan(罗代喧), Wu Peicheng(吴培成), Yang Guodong(杨国栋), He Hanwen(何汉文). *Synthesis Foundation of Chemical Reagent and Fine Chemicals(化学试剂与精细化学品合成基础)*. Beijing(北京): Higher Education Press(高等教育出版社), 1991. 252 ~ 253

SYNTHESIS OF LINEAR CHLOROMETHYLATED POLYSTYRENE WITH
1,4-BIS(CHLOROMETHOXYL)BUTANE AS CHLOROMETHYLATION REAGENT

SHEN Yanling, YANG Yunfeng, GAO Baojiao, ZHU Yong
(*Chemical Engineering Department, North University of China, Taiyuan 030051*)

Abstract The chloromethylation of polystyrene (PS) was performed high effectively in a homogeneous system using self-made 1,4-bis(chloromethoxyl)butane (BCMB) as the chloromethylation reagent and adopting Lewis acid catalysts. The reaction mechanism was investigated, the effects of various factors on the chloromethylation reaction were examined, and the optimum reaction conditions were determined. The chemical structure and composition of the products were characterized with infrared spectrum and Volhard method. The experimental results show that the reaction mechanism consists of two kinds of reactions possibly, electrophilic substitution on benzene ring and nucleophilic substitution accompanying by ether linkage fission. All the used amount of BCMB, the property and used amount of the catalysts, the property and used amount of solvents and temperature influence distinctly the chloromethylation of polystyrene. There are two types of effects of reaction conditions on the chloromethylation of polystyrene, one is the influence on PS chloromethylation degree, and the other is the influence on the remaining linearity for PS. The chloromethylated polystyrene (CMPS) with 80% of chloromethylation degree and complete linearity was obtained under the optimum reaction conditions.

Key words Polystyrene, 1, 4-Bis(chloromethoxyl)butane, Chloromethylation, Electrophilic substitution, Ether linkage fission