

УДК 678 = 13+678.01 : 54 + 678.746

**СИНТЕЗ БРОМ- И ЙОДМЕТИЛИРОВАННЫХ СОПОЛИМЕРОВ  
СТИРОЛА С ДИВИНИЛБЕНЗОЛОМ**

*B. V. Коршак, C. V. Рогожин, B. A. Даванков*

Основная доля всех анионообменников, применяемых в настоящее время в различных областях науки и техники, получается на основе хлорметилированных сополимеров стирола с дивинилбензолом. Однако в ряде случаев реакционная способность хлорметильной группы недостаточно высока для последующего успешного замещения атома хлора на ионогенную группировку [1]. Легкость такого замещения особенно важна при синтезе специальных типов ионитов, например, хелатообразующих, биологически и оптически активных [2] ионообменных смол.

Повышение активности атома галоида, естественно, может быть достигнуто заменой атома хлора на более реакционноспособные атомы брома или йода.

Бромметилированные сополимеры стирола с дивинилбензолом, полученные прямым бромметилированием последних, упоминаются только в одной работе [3], результаты которой, как было показано [4], недостаточноубедительны. Йодметилированные сополимеры синтезированы нами впервые [4].

В связи с большим интересом, который могут представить бром- и йодметилированные сополимеры стирола с дивинилбензолом для разнообразных полимераналогичных превращений и для синтеза различных типов ионообменников, нами был разработан метод [5, 6] получения сополимеров такого типа путем замещения хлора на бром и йод в хлорметилированных сополимерах, выпускающихся в промышленных масштабах. Такого рода галоидный обмен нередко используется в органическом синтезе, но не описан для высокомолекулярных соединений.

В отличие от низкомолекулярных соединений, для успешного осуществления реакции галоидного обмена в полимерах решающее значение имеет их растворимость или набухаемость в применяющихся средах, в которых должны растворяться и другие исходные соединения, участвующие в реакции. Это резко ограничивает выбор растворителей и галоидных солей, пригодных для проведения реакции обмена. Так, спирты, хорошо растворяющие галоидные соли, но не вызывающие набухания сополимеров, а также ароматические углеводороды, в которых хорошо набухают сополимеры, но не растворяются галоидные соли, совершенно непригодны для этой реакции.

**Замена хлора на бром.** Наилучшей средой для проведения обмена хлора на бром являются ацетон и смешанные растворители: метанол — диоксан, вода — диоксан и т. п. В табл. 1 представлены результаты обмена хлора на бром в хлорметилированном сополимере стирола с 1,5% дивинилбензола (ДВБ), содержащем 13,5% Cl, при температуре кипения растворителей.

Как видно, в случае NaBr в метанольно-диоксановом растворе галоидный обмен идет довольно медленно. Степень завершенности реакции до-

Таблица I

## Взаимодействие хлорметилированного сополимера с NaBr и LiBr

Время реакции, часы	1 г сополимера в 15 мл диоксана и 10 мл насыщенного раствора NaBr в метаноле		1 г сополимера в 20 мл 20%-ного раствора LiBr в ацетоне	
	содержание Cl, в %	содержание Br, в %	содержание Cl, в %	содержание Br, в %
0	13,52	0	13,52	0
2	12,82	1,70	10,74	9,77
3	12,77	4,25	9,95	11,56
4	12,50	4,89	9,07	13,63
5	11,10	5,87	—	—
6	—	—	4,80	17,96
10	9,64	8,66	4,56	18,85

стигает 28,7% через 10 час. При уменьшении содержания диоксана в реакционной смеси скорость обмена еще более понижается.

При применении LiBr в ацетоне степень завершенности реакции значительно выше и достигает через 10 час. почти 75%.

Изменение концентрации LiBr в ацетоне при неизменном молярном соотношении LiBr и хлорметильных групп, равном четырем, существенно не влияет на степень замещения хлора на бром (см. ниже):

Концентрация LiBr, г/100 мл ацетона	2,5	5,0	7,5	10	15	19
Содержание галогена в конечном продукте, % : Cl	9,20	7,89	7,65	8,59	7,26	6,56
Br	11,02	13,75	14,01	13,28	14,59	15,85

Более существенным для ускорения галоидного обмена оказалось повышение молярного отношения LiBr к замещаемому хлору, а также применение в качестве среды смеси ацетона с диоксаном в отношении 1:1. Результаты обработки хлорметилированного сополимера стирола с 1,5% ДВБ 15%-ным раствором LiBr в смеси ацетона с диоксаном (1:1) при молярном соотношении LiBr к хлорметильным группам, равном 6—7, также:

Время, часы	0	0,5	1	2	3	5	10	15	19,5	30
Содержание, % : Cl	22,76	13,99	11,88	10,68	8,96	8,59	6,87	7,59	6,15	6,04
Br	0	19,9	20,08	22,17	24,02	26,28	28,19	27,80	28,96	29,04

Из приведенных данных видно, что полного замещения хлора на бром провести не удается, так как реакция имеет обратимый характер. Однако сохранившиеся хлорметильные группировки (6% Cl) в большинстве случаев не мешают дальнейшим полимераналогичным превращениям.

Применение других бромистых солей вместо LiBr значительно ухудшает галоидный обмен. Бромистый алюминий, который рекомендуется в качестве эффективного средства для галоидного обмена [7], в случае хлорметилированных сополимеров стирола вызывает в сероуглероде отщепление NHal и дальнейшее спшивание полимера. В результате резко падает как содержание галоида, так и способность полимеров к набуханию.

Высокая степень замещения хлора на бром (до 73—75%) достигается при кипячении хлорметилированного сополимера с избытком концентрированной бромистоводородной кислоты или со смесью ее с диоксаном (1:1). Однако сополимер в результате такой обработки приобретает коричневую окраску.

**Замена хлора на йод.** Как известно, хлор в органических соединениях довольно легко замещается на йод, однако в спиртах, ограниченно набу-

хающих сополимерах такой обмен может быть затруднен из-за стерических факторов, так как радиус атома йода намного превышает радиус атома хлора. Определяющее влияние на скорость обмена должна оказывать скорость диффузии реагентов и продуктов реакции из среды в нерас-творимый полимер и обратно.

Оказалось, что в водных растворах юдистых солей щелочных металлов обмен хлора на йод в хлорметилированных сополимерах практически не идет, а в водно-диоксановых средах происходит лишь на 15—25 %. Неожи-данно высокую степень замещения (до 75 %) дает длительное кипячение хлорметилированного сополимера в концентрированной юдистовойодородной кислоте; добавление диоксана (1 : 1) в этом случае приводит к резкому

Таблица 2  
Замещение хлора на йод в хлорметилированных сополимерах стирола с ДВБ  
(Опыты 1—5 — 1,5%, опыт 6 — 4,5 % ДВБ)

Опыт, №	Исходный сополимер			Растворитель, (мл)	Концентра-ция NaJ, г/100 мл, раствори-тель	Молярное соотношение сополимер: NaJ	Продолжи-тельность, часы	Конечный продукт	
	Фракция, диаметр в мм	количе-ство, г	GJ, %					J, %	степень замес-тения, %
1	0,02—0,05	15	20,14	Ацетон (2Х60)	42	1:4	2X15	19,25	31,5
2	0,25—0,5	50	16,13	То же (2Х286)	17	1:2	2X2	23,08	47,0
3	0,05—0,15	153	22,76	Ацетон (1125)	20	1:2	10	44,20	80,5
				Диоксан (375)					
4	0,15—0,25	13,5	17,62	Ацетон (100)	15	1:2	7	41,7	94,0
				Диоксан (50)					
5	0,15—0,25	117	16,78	Ацетон (1300)	10	1:2	20	39,93	95,0
				Диоксан (300)					
6	0,05—0,15	81,3	22,94	Ацетон (1200)	10	1:2	20	38,46	65,5
				Диоксан (400)					

уменьшению содержания йода в конечном продукте. Однако при проведении реакции обмена в описанных условиях в результате восстановления галогеналкильных группировок юдистовойодородной кислотой, особенно с диоксаном, наблюдается обильное выделение свободного йода; получающийся конечный продукт сильно окрашен и с трудом поддается очистке.

Наилучшие результаты по замещению хлора на йод были получены при обработке сополимера NaJ или KJ в ацетоне или в смеси ацетона с диоксаном (табл. 2), в присутствии которого увеличивается набухаемость сополимера.

Интересно отметить, что, несмотря на различную растворимость NaJ (~30 %) и KJ (~1,3 %) при комнатной температуре в ацетоне, степень замещения хлора на йод в обоих случаях практически одинакова. Оказалось, что изменение концентрации NaJ в ацетоне в довольно широких пределах не оказывает существенного влияния на степень замещения, и только в насыщенном растворе NaJ степень замещения резко понижается, вероятно, из-за плохой набухаемости сополимера в этих условиях. Оптимальной концентрацией следует считать 10—20 г NaJ на 100 мл ацетона или его смеси с диоксаном (3 : 1).

Влияние концентрации NaJ на замещение хлора на йод в хлорметилированном сополимере стирола с 1,5 % ДВБ (при начальном содержании хлора 13,52 %, диаметре гранул 0,25—0,5 мм, молярном соотношении NaJ к хлорметильным группам, равном 4, продолжительности 10 час.) выражается следующими цифрами:

г NaJ/100 мл ацетона	2,5	5	7,5	10	15	20	42,5
Содержание J в конечном продукте, %	31,35	31,80	32,03	30,47	32,43	30,97	13,69

В этих же условиях с помощью КJ удается ввести 32,32% йода.

Влияние молярного соотношения NaJ и хлорметильных групп на галоидный обмен в хлорметилированном сополимере (диаметр гранул 0,25—0,5 мм; 1,5% ДВБ, 13,52% Cl) в смеси ацетона с диоксаном (3:1) при продолжительности процесса 10 час. и концентрации NaJ 10 г / 100 мл растворителя таково:

Молярное отношение

NaJ : CH <sub>2</sub> Cl	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	5,0	10
Содержание йода в конечном продукте, %	11,72	19,33	26,41	28,47	29,31	27,30	26,46

Как видно из приведенных данных, для полного обмена хлора на йод достаточно ~2 молей NaJ на моль хлорметильных групп. Дальнейшее увеличение избытка NaJ не повышает степени замещения. Такое количество NaJ, вероятно, обеспечивает достаточно высокую концентрацию ионов

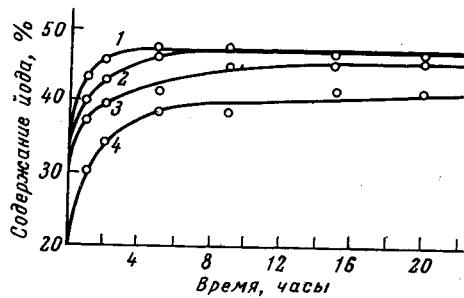


Рис. 1

Рис. 1. Изменение содержания йода в галогенметилированном сополимере при галоидном обмене.

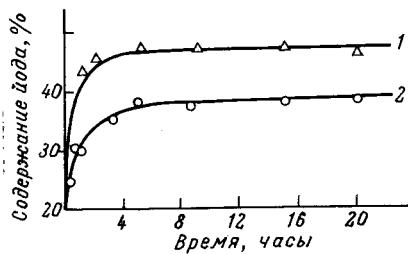


Рис. 2

Рис. 2. Изменение содержания йода в зависимости от продолжительности реакции.

Диаметр гранул 0,05—0,15 мм; 1 — сополимер с 1,5% ДВБ, 2 — сополимер с 4,5% ДВБ

йода, которая необходима для полного завершения реакции, учитывая, что образующийся NaCl вследствие плохой растворимости выводится из реакционной среды по мере его образования.

Можно ожидать, что на полноту замещения хлора на йод будет оказывать влияние и размер гранул, а также продолжительность реакции. Действительно, при обработке хлорметилированного сополимера стирола с ДВБ (1,5%) 4-кратным избытком NaJ в смеси ацетона с диоксаном (3:1) было найдено, что в более крупных гранулах обмен идет медленнее, что особенно заметно при небольшой продолжительности реакции (рис. 1). С увеличением времени реакции это различие становится меньше, но содержание йода в более крупных фракциях остается все же ниже теоретически возможного.

Еще более сильное влияние на полноту замещения оказывает увеличение в сополимере содержания ДВБ. На рис. 2 приведены результаты галоидного обмена в одиних и тех же условиях для двух сополимеров с разным содержанием ДВБ, из которых видно, что повышение содержания ДВБ вызывает уменьшение скорости и степени замещения хлора на йод. При содержании ДВБ 4,5% степень замещения достигает всего 75%, в то время как для той же фракции сополимера с содержанием ДВБ 1,5% степень замещения превышает 90%.

Эти результаты вполне понятны, если учесть, что скорость и полнота галоидного обмена в случае спицовых сополимеров определяются диффузией ионов из жидкой в твердую фазу и обратно и понижаются с увеличением диаметра гранул и степени спицости сополимера.

Рассмотренный в данной статье способ получения бром- и йодметилированных сополимеров стирола с ДВБ отличается от описанного нами ранее [4] непосредственного галогенметилирования простотой пресведения процесса и сохранением числа спивок сополимера. К недостаткам метода следует отнести сохранение некоторого количества хлорметильных групп в бромметилированном продукте. При непосредственном галогенметилировании образуется трудно контролируемое число дополнительных спивок сополимера. Кроме того, этот метод связан с большим расходом труднодоступных бром- и йодметиловых эфиров. Правда, и при их синтезе можно воспользоваться реакцией обмена галоида. Так, например, монойоддиметиловый эфир образуется с отличным выходом при перемешивании эквимоляческих количеств монохлордиметилового эфира и тонкорастертого сухого NaJ в течение 7 час. при 40°.

### Экспериментальная часть

Хлорметилированный сополимер стирола с ДВБ был получен хлорметилированием соответствующего стирольного сополимера монохлордиметиловым эфиром в присутствии хлорного олова.

Замещение хлора на бром. Навеску хлорметилированного сополимера (диаметр гранул 0,25—0,5 мм) помещали в круглодонную колбу, в которую добавляли затем 10-кратное количество диоксана для набухания сополимера в течение ночи. Затем к набухшему сополимеру добавляли раствор LiBr в ацетоне, так чтобы концентрация соли в смеси диоксана с ацетоном составляла ~15 г/100 мл. Колбу нагревали до кипения смеси растворителей при перемешивании в течение 20 час. Сополимер отфильтровывали и промывали ацетоном, затем смесью ацетона с водой, постепенно увеличивая количество воды, и паконец, водой. Промытый бромметилированный сополимер сушили в вакууме при 40°. Содержание хлора и брома определяли методом потенциометрического титрования.

Замещение хлора на юд. Хлорметилированный сополимер помещали в колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, и добавляли 3-кратное количество диоксана для набухания сополимера. После этого добавляли раствор NaJ в ацетоне (25 г/100 мл) из расчета 2 моля NaJ на моль хлорметильных групп. Реакционную массу нагревали до кипения при перемешивании в течение 5—10 час. Сополимер отфильтровывали и тщательно промывали ацетоном, а затем смесью ацетона с водой. Маточный раствор после отфильтровывания сополимера из-за нерастворимости в нем NaCl содержит практически чистый NaJ и может быть снова использован в реакции с добавлением свежего NaJ.

Йодметилированный сополимер сушили в вакууме без нагревания и хранили в склянках из темного стекла при температуре ниже 0°. В этих условиях йодметилированный сополимер хранится длительное время без изменений.

### Выходы

1. Разработан метод получения юд- и бромметилированных сополимеров стирола с дивинилбензолом путем замены атомов хлора в хлорметилированных сополимерах на юд и бром.

2. Изучено влияние различных факторов (концентрация реагентов, температура и продолжительность процесса, влияние среды) на степень замещения хлора и найдены оптимальные условия проведения этой реакции.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
26 VII 1965

### ЛИТЕРАТУРА

1. M. Sugihara, M. Nishimura, T. Yamauchi, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 61, 809, 1958.
2. S. Tsuboyama, M. Yanagita, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo), 53, 245, 1959.
3. H. Suda, T. Yamazaki, R. Oda, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 64, 2060, 1961.
4. С. В. Рогожин, В. В. Коршак, В. А. Даванков, Л. А. Маслова, Высокомолек. соед., 8, 1275, 1966.

5. В. В. Коршак, С. В. Рогожин, В. А. Даванков, Авт. свид. 178098, 1966.  
Бюлл. изобретений, 1966, № 2, 93.
6. В. В. Коршак, С. В. Рогожин, В. А. Даванков, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1912.
7. H. S. Nutting, P. S. Petrie, пат. США 2120675, 1938; Chem. Zbl., 1938, II, 2840.

---

## SYNTHESIS OF BROM AND IODOMETHYLATED COPOLYMERS OF STYRENE WITH DIVINYLBENZENE

*V. V. Korshak, S. V. Rogozhin, V. A. Davankov*

### Summary

Highly active brom and iodomethylated copolymers of styrene with divinylbenzene were prepared by means of exchange of chlorine on bromine and iodine at action of LiBr and NaI on chloromethylated copolymers in organic solvents.