

УДК 678 = 13:678.746.678.01:(53 + 54)

О СВОЙСТВАХ ГАЛОГЕНМЕТИЛИРОВАННЫХ СОПОЛИМЕРОВ  
СТИРОЛА С ДИВИНИЛБЕНЗОЛОМ

С. В. Рогожин, В. А. Даванков

Ранее нами был описан синтез бром- и йодметилированных сополимеров стирола с дивинилбензолом (ДВБ) прямым галогенметилированием [1], а также замещением хлора на бром и йод в хлорметилированных сополимерах [2, 3].

В связи с тем, что бром- и йодметилированные сополимеры такого типа благодаря своей доступности и высокой реакционной способности могут найти широкое применение, нам представляется интересным более подробно рассмотреть некоторые их свойства в сравнении со свойствами хлорметилированных сополимеров. Синтез их двумя независимыми путями позволяет также сделать некоторые выводы о побочных реакциях, сопровождающих галогенметилирование стирола и его сополимеров.

Известно, что хлорметилирование ароматических соединений является реакцией электрофильного замещения [4] и в случае хлорметилирования алкилбензолов приводит к получению *o*- и *n*-замещенных продуктов, причем количество *орто*-изомера резко уменьшается с увеличением объема алкильного радикала. Например, при хлорметилировании по Блану [4] третичного бутилбензола образуется только *пара*-производное, а в случае изопропилбензола хлорметилированный продукт содержит до 15% *o*-хлорметилипропилбензола. В случае полистирола из-за блокирующего влияния полимерной цепи *орто*-замещение должно происходить в меньшей степени, чем для изопропилбензола, и вероятность такого замещения должна быстро уменьшаться с понижением температуры, так как известно, что понижение температуры приводит к подавлению побочных процессов, протекающих с большей энергией активации, чем основной процесс.

Действительно, нами было показано, что хлорметилирование полистирола и его сополимеров с ДВБ при комнатной температуре идет практически только в *пара*-положение. При этом было найдено, что и при комнатной температуре хлорметилирование можно провести практически количественно [1].

На рис. 1 представлены ИК-спектры исходного сополимера стирола с 1,5% ДВБ (кривая 1), сополимера после хлорметилирования в описанных условиях (кривая 3), а также спектр изопропилбензилхлорида (кривая 2), полученного в тех же условиях, что и полихлорметилстирол. В спектре хлорметилированного сополимера полностью отсутствуют полосы поглощения при 545, 700 и 763  $\text{см}^{-1}$ , характерные для незамещенных звеньев полистирола, что говорит о полноте хлорметилирования в выбранных нами условиях. Это подтверждается данными элементарного анализа сополимера: найдено 22,76% Cl; теоретически возможное содержание хлора в полностью хлорметилированном сополимере составляет 22,8%. Появление полос поглощения при 830, 1515, 1615, 1810 и 1920  $\text{см}^{-1}$

(кривые 2 и 3) убедительно указывает на наличие *para*-замещенных бензольных колец.

Отсутствие полос поглощения в области  $770\text{--}735$  и  $810\text{--}750\text{ см}^{-1}$ , характерных для внеплоскостных деформационных колебаний С—Н в *орто*- и *мета*-замещенных бензольных кольцах (очень интенсивные полосы), указывает на отсутствие таких звеньев в количествах, обнаруживаемых методом ИК-спектроскопии. Аналогичный вывод можно сделать и о 1, 2, 4-замещенных кольцах (полосы поглощения при  $1175$  и  $1740\text{--}1730\text{ см}^{-1}$ ).

Таким образом, приведенные данные показывают, что в выбранных нами условиях хлорметилирование сополимера стирола с  $1\text{--}2\%$  ДВБ приводит к получению продукта, содержащего в каждом бензольном кольце хлорметильную группировку в *para*-положении.

Сравнение ИК-спектров бром- и йодметилированных сополимеров, полученных замещением хлора на бром и йод по описанной нами методике [3], показывает смещение полос поглощения  $673$  и  $1270\text{ см}^{-1}$  для хлор-

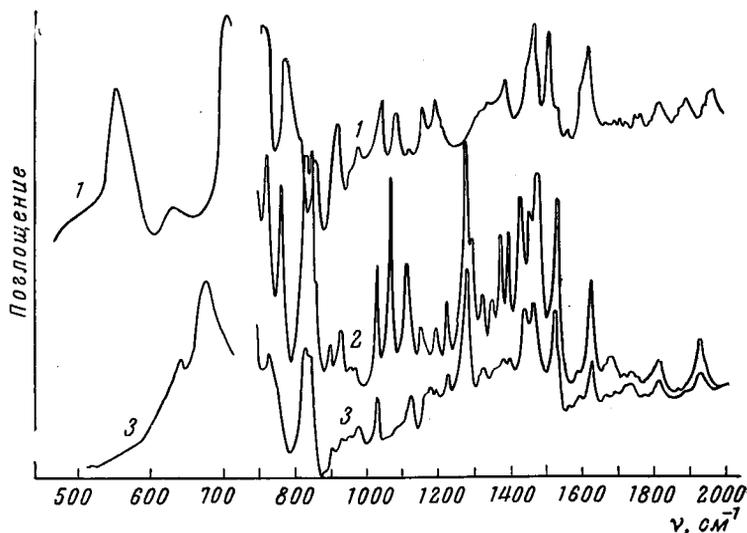


Рис. 1. ИК-спектры сополимера стирола с  $1,5\%$  ДВБ (1), изопропилбензилхлорида (2) и хлорметилированного сополимера стирола с  $1,5\%$  ДВБ (3)

метилированного сополимера в область  $607$  и  $1215\text{ см}^{-1}$  для бромметилированного и  $580$  и  $1160\text{ см}^{-1}$  для йодметилированного сополимеров (рис. 2). Полоса поглощения  $1270\text{ см}^{-1}$  наблюдалась ранее в замещенном бензилхлориде и была отнесена к верным деформационным колебаниям группы  $\text{СН}_2$  в бензилхлориде [5]. Очевидно, то же происхождение имеют и полосы поглощения при  $1215$  и  $1160\text{ см}^{-1}$  для бром- и йодметильных групп соответственно. Полосы поглощения при  $673$ ,  $607$  и  $580\text{ см}^{-1}$  можно, вероятно, отнести к валентным колебаниям связи С—Hal хлор-, бром- и йодметильных групп в бензольном ядре.

Анализ ИК-спектров наряду с данными элементарного анализа подтверждает также, что замещение хлора на йод проходит практически полностью, в то время как в бромметилированном сополимере, полученном заменой хлора на бром, частично сохраняются хлорметильные группировки (данные анализа [3]; полосы поглощения при  $673$  и  $1270\text{ см}^{-1}$  отмечены на рис. 2 пунктиром).

Бром- и йодметилированные сополимеры, полученные прямым галогенметилированием сополимера стирола с  $1,5\%$  ДВБ, имеют аналогичные по положению и соотношению интенсивностей полосы поглощения ИК-

спектры, позволяющие считать, что и прямое бром- и йодметилирование в найденных условиях идет практически только в *para*-положение и с высокими степенями превращения.

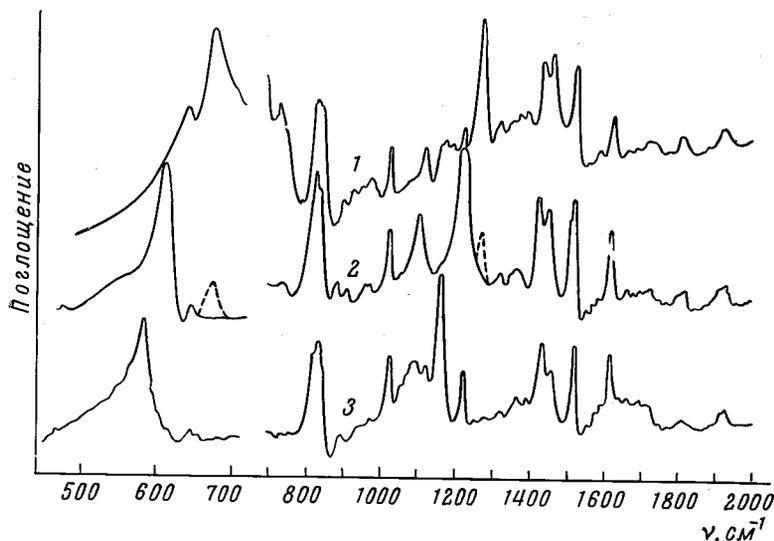


Рис. 2. ИК-спектры хлор- (1), бром- (2) и йодметилированного (3) сополимеров стирола с 1,5% ДВБ

В связи с отмеченным уменьшением содержания йода и набухаемости йодметилированных сополимеров при их хранении, особенно на свету,

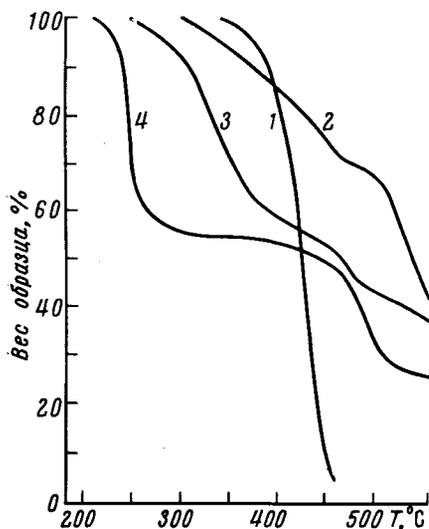


Рис. 3. Термогравиметрические кривые сополимера стирола с ДВБ (1), хлор- (2), бром- (3) и йодметилированных (4) сополимеров стирола с ДВБ

было интересно сравнить термическую и химическую устойчивость галогенметилированных продуктов. Оказалось, что хлор-, бром- и йодметильные группы в галогенметилированных сополимерах стирола с 1,5% ДВБ (диаметр гранул 0,1–0,15 мм) не гидролизуются при обработке 3,5 н. КОН при 50° в течение 10 час., что, вероятно, объясняется отсутствием набухания сополимеров в водной среде. Длительное кипячение в бензоле, сероуглероде и т. п. растворителях также не вызывает заметных изменений. Напротив, в растворителях, содержащих перекиси (диоксан, тетрагидрофуран), происходит быстрое отщепление йода из йодметилированного сополимера.

Из результатов термогравиметрического анализа сополимеров в атмосфере аргона (рис. 3) видно, что при термическом разрушении галогенметилированных сополимеров наблюдаются две стадии, проявляющиеся

особенно отчетливо в случае йодметилированного сополимера. При нагревании на воздухе деструкция начинается несколько раньше, а различие между стадиями сглаживается. На первой стадии термической деструкции йодметилированного сополимера в аргоне (210–300°) потеря в весе точно соответствует содержанию йода в образце. Первые стадии деструк-

ции бром- и хлорметилированных сополимеров менее выражены и находятся в области более высоких температур (260—350° и 300—450° соответственно), когда идет и частичное разрушение самой полимерной цепи. Вторая стадия деструкции галогенметилированных сополимеров (460—

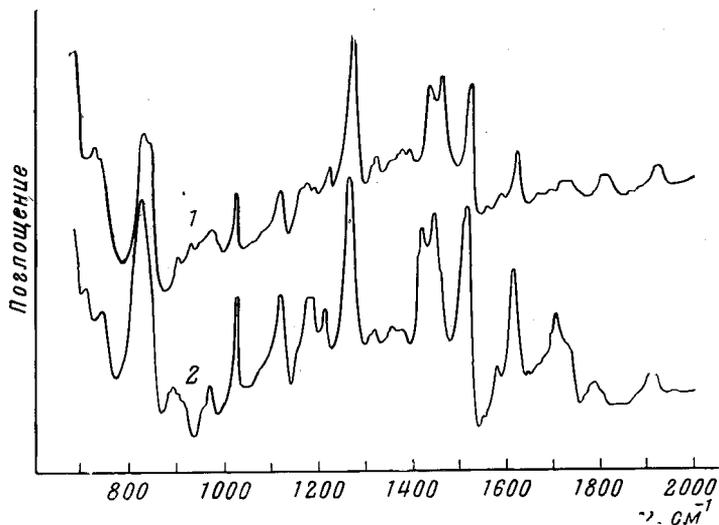


Рис. 4. ИК-спектр хлорметилированного сополимера до (1) и после (2) термообработки

550°) в отличие от полной деполимеризации исходного сополимера стирола с ДВБ (кривая 1) приводит к образованию кокса, что указывает на возникновение полностью сшитой структуры.

После нагревания галогенметилированных сополимеров при постоянной температуре (ниже начала второй стадии) в течение 15 мин. в токе

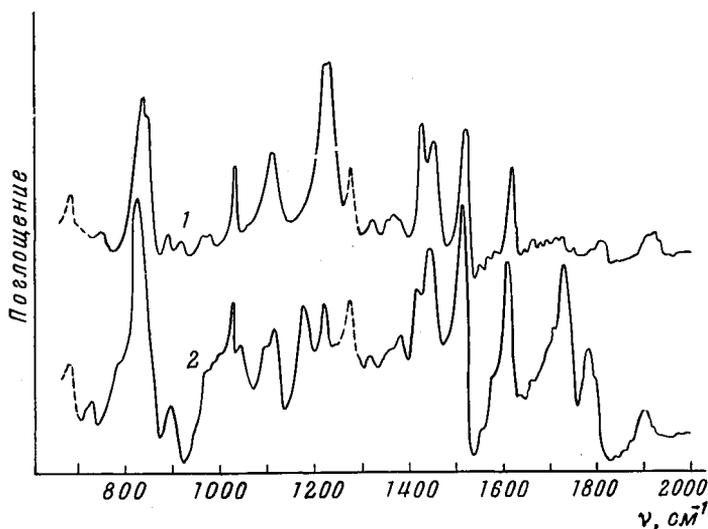


Рис. 5. ИК-спектр бромметилированного сополимера до (1) и после (2) термообработки

азота — йодметилированного сополимера при 250°, а бром- и хлорметилированных сополимеров при 330° — были определены летучие продукты, а для полимерных остатков, полностью потерявших способность набухать в бензоле, сняты ИК-спектры (рис. 4—6).

В результате такой термообработки йодметилированного сополимера произошло количественное отщепление йода (потеря в весе 47%). В ИК-спектре полностью исчез пик при  $1160\text{ см}^{-1}$ , но характер замещения в бензольных ядрах не изменился. Это позволяет утверждать, что отщепление йода происходит при взаимодействии двух йодметильных групп и сопровождается образованием мостика  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  между бензольными кольцами.

В продуктах деструкции хлорметилированного полимера найдено 37%  $\text{HCl}$  (от теоретического количества); элементарный хлор отсутствует.

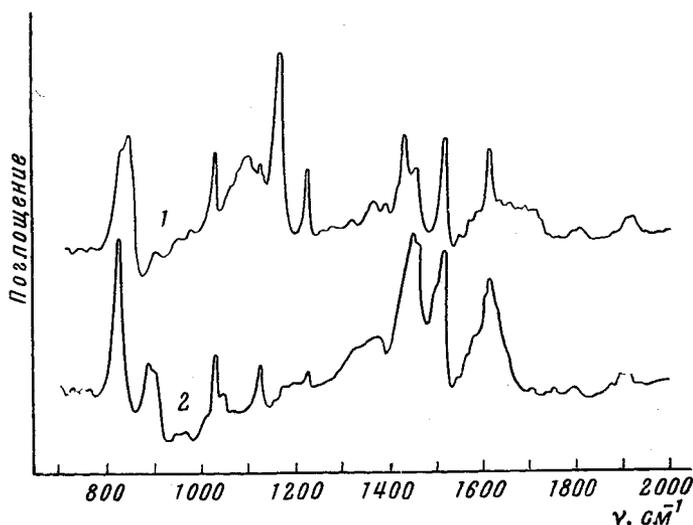


Рис. 6. ИК-спектр йодметилированного сополимера до (1) и после (2) термообработки

В спектре остатка незначительно уменьшилась интенсивность полосы при  $1270\text{ см}^{-1}$  и появились новые полосы при  $1175$  и  $1740-1700\text{ см}^{-1}$ , характерные для 1, 2, 4-замещенных колец, возникших в результате взаимодействия хлорметильных групп одной цепи с бензольными ядрами другой с отщеплением  $\text{HCl}$  и образованием метиленовых мостиков между ядрами. Найдено, что при этом происходит и частичная деструкция самого полимера.

Деструкция бромметилированного сополимера проходит аналогично. В летучих продуктах найдено 56%  $\text{HBr}$  (от теоретического количества), следы  $\text{Br}_2$  и  $\text{HCl}$ . Уменьшение интенсивности полосы  $1215\text{ см}^{-1}$  при сохранении интенсивности полосы  $1270\text{ см}^{-1}$  указывает на то, что образование метиленовых мостиков между кольцами идет в основном за счет бромметильных группировок.

Таким образом, механизм и продукты термодеструкции йодметилированного сополимера оказались отличными от таковых для бром- и хлорметилированных сополимеров. Это явление, несомненно, связано с различием в энергиях связи  $\text{ArCH}_2-\text{Hal}$  ( $39$ ,  $50,5$  и  $68\text{ ккал/моль}$  соответственно).

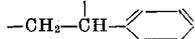
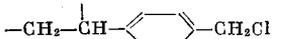
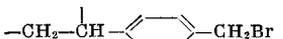
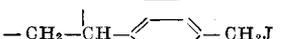
Интересно отметить, что набухаемость бром- и йодметилированных продуктов, полученных прямым галогенметилированием сополимера стирала с 1,5% ДВБ, ниже набухаемости продуктов галогидного обмена в хлорметилированном сополимере с тем же содержанием ДВБ. Это объясняется тем, что процессы бром- и йодметилирования в данных условиях сопровождаются дополнительным сшиванием сополимера в большей мере, чем это имеет место при хлорметилировании.

Напротив, замена хлора на бром и на йод по методике [3] протекает без образования дополнительных сшивков. Это доказывается тем, что анио-

ниты, образующиеся при аминировании диэтаноламином хлорметилированного сополимера, а также только что полученных из него бром- и йодметилированных сополимеров, обладают одинаковой набухаемостью в HCl. Получение растворимого полийодметилстирола при обработке полихлорметилстирола йодистым натрием дополнительно подтверждает это.

В таблице приведены результаты измерения истинной плотности и набухаемости галогенметилированных сополимеров стирола с 1,5% ДВБ в некоторых растворителях. По рассчитанным из этих данных объемам, занимаемым одним осново-молем сополимера в набухшем состоянии, ясно

Свойства галогенметилированных сополимеров

Структурное звено	Мол. вес звена	Плотность, г/мл	Мольный объем, мл/осново-моль	Набухаемость (г/г) в				Мольный объем в набухшем состоянии (мл/осново-моль) в			
				диоксане	бензоле	ацетоне	хлороформе	диоксане	бензоле	ацетоне	хлороформе
	104,1	1,06	98	4,02	4,18	0,54	7,30	503	593	169	604
	152,6	1,26	121	2,42	1,69	1,20	3,57	478	414	351	484
	197,1	1,58	125	1,82	1,30	0,55	3,96	472	417	249	645
	244,1	1,80	136	1,32	0,79	0,24	1,88	447	358	208	444

видны различия в степени сольватации полимерных цепей различными растворителями. Если сольватация галогенметилированных сополимеров диоксаном и бензолом примерно одинакова, то сродство к ацетону и хлороформу резко колеблется в зависимости от типа галогена.

Бром- и йодметилированные сополимеры можно вновь превратить в хлорметилированные обработкой их двумя молями SnCl<sub>4</sub> на моль галогенметильных групп при кипячении в сероуглероде в течение 10 час. Этот обмен происходит достаточно полно. Содержание хлора в конечном продукте близко к содержанию хлора в исходном хлорметилированном сополимере, однако набухаемость не достигает первоначальной величины. Очевидно, при обратном обмене брома и йода на хлор, в котором принимают участие большие количества SnCl<sub>4</sub>, происходит образование дополнительных сшивок между цепями.

### Экспериментальная часть

Во всех опытах использовали сополимер стирола с 1,5 мол. % *n*-ДВБ; диаметр гранул 0,10—0,15 мм.

Хлорметилирование сополимера проводили по методике [4]; замену хлора в хлорметилированном продукте на бром и йод — по методике [3].

Для определения набухаемости навески свежеприготовленных, но не подвергнутых высушиванию сополимеров заливали растворителем, через сутки центрифугировали на пористом фильтре и взвешивали. Одновременно высушивали навеску сополимера до постоянного веса. Набухаемость рассчитана на 1 г сухого сополимера.

Термогравиметрические кривые сняты на пружинных весах при помощи катетометра. Навески сополимеров 20 мг, скорость нагревания 20°/мин.

### Выводы

1. Методом ИК-спектроскопии показано, что хлор-, бром- и йодметилирование сополимеров стирола с *n*-дивинилбензолом по разработанной методике протекает в *пара*-положение и с очень высокими степенями превращения.

2. Полосы поглощения в ИК-спектрах при 607 и 1215 см<sup>-1</sup> для бромметилированных и при 580 и 1160 см<sup>-1</sup> для йодметилированных сополи-

меров отнесены к валентным и деформационным колебаниям группы  $-\text{CH}_2\text{Hal}$  в ядре.

3. Показано, что при нагревании йодметилированных сополимеров происходит отщепление  $\text{I}_2$  и образование этиленовых мостиков между ядрами. В случае бром- и хлорметилированных сополимеров термодеструкция сопровождается частичным отщеплением  $\text{HNaI}$  с образованием метиленовых мостиков.

4. Проведено сравнение набухаемости, плотности и химической устойчивости галогенметилированных сополимеров.

5. Проведено превращение бром- и йодметильных групп в хлорметильные при помощи  $\text{SnCl}_4$ .

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
12 V 1966

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Рогожин, В. В. Коршак, В. А. Даванков, Л. А. Маслова, Высокомолек. соед., 8, 1275, 1966.
2. В. В. Коршак, С. В. Рогожин, В. А. Даванков, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1912.
3. В. В. Коршак, С. В. Рогожин, В. А. Даванков, Высокомолек. соед., 8, 1686, 1966.
4. И. Н. Назаров, А. В. Семеновский, Изв АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 100.
5. J. J. Mannion, T. S. Wang, Spectrochim. acta, 20, 45, 1964.

## BEHAVIOUR OF HALOGENOMETHYLATED COPOLYMERS OF STYRENE WITH DIVINYLBENZENE

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

### Summary

Chloro-, bromo- and iodomethylation of copolymers of styrene by means of halogenomethylethers proceeds with high conversion in *para*-position of benzene rings. IR-spectra, swelling and thermal degradation of the copolymers have been studied. Br and I have been replaced on Cl using  $\text{SnCl}_4$ .