

УДК 541.64:542.944

**ОСОБЕННОСТИ ПРЯМОГО ИОДИРОВАНИЯ ПОЛИСТИРОЛА
В ПРИСУТСТВИИ ФЕНИЛИДОЗОТРИФТОРАЦЕТАТА**

Юдина Н. Д., Райда В. С., Васильева О. Л., Денискин В. В.,
Степанец М. П., Ситников А. С.

Проведено исследование реакции прямого иодирования ПС в присутствии фенилидозотрифторацетата, протекающей при комнатной температуре в среде хлороформа. Установлено, что образующийся поли-(*n*-иодстирол) имеет ММР, близкое к ММР исходного ПС. Изменение соотношения субстрата и реагентов позволило получить образцы иодированного ПС со степенью замещения $\alpha=0,05-1$.

Иодирование ПС, как метод активации его ароматических фрагментов, используют в самых различных полимераналогичных превращениях [1]. Кроме того, подполистирол имеет и самостоятельный интерес в связи с использованием в качестве электронорезистов [2]. В то же время в литературе практически отсутствуют данные по исследованию влияния условий иодирования на структуру иодированного ПС, его ММ и полидисперсность; данные, как правило, ограничиваются определением содержания иода [3-8].

Из описанных реакций иодирования ароматических соединений [9] к макромолекулам были применены прямое иодирование в присутствии иодноватой и иодной кислот [3, 4], пятиоксида иода [5] и органического окислителя — фенилидозотрифторацетата (ФИТФА) [8], а также непрямое иодирование в присутствии трифторацетата таллия или ртути [6, 7].

Наибольшее внимание из перечисленных реакций иодирования ПС привлекает реакция в присутствии ФИТФА, имеющая целый ряд преимуществ и описанная на единичном примере без деталей и результатов исследования строения продуктов. Преимущество реакции — достижение высоких степеней превращения в мягких условиях. В настоящей работе исследовали особенности этой реакции применительно к ПС.

Для иодирования использованы образцы ПС двух марок — продукт суспензионной полимеризации (ПСС) ($M_w=156\ 155$, $M_n=24\ 470$, $M_w/M_n=6,4$) и продукт блочной полимеризации (ПСМД) (ГОСТ 20282-74, $M_w=264\ 368$, $M_n=43\ 693$, $M_w/M_n=4,87$). Иодирование ПС проводили при 18-20° в течение 1-3 ч при интенсивном перемешивании эквимольных количеств (или при 10-20%-ном избытке ФИТФА [10]) исходных компонентов в среде хлороформа [11]. Продукты реакции выделяли путем двукратного переосаждения их в изопропанол, сушки на воздухе (~1 сут), затем в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса. Содержание иода определяли по методу Кайнца [12]. ИК-спектры образцов снимали в пленке на приборе «Specord IR-75».

ГПХ-анализ образцов ПС проводили на гель-хроматографе фирмы «Waters» (модель ALC-GPC 150) в ТГФ [11] при 25° на колонках размером 0,78×30 см, заполненных μ -стирагелем с номинальным размером пор $1 \cdot 10^3$, $1 \cdot 10^4$, $1 \cdot 10^5$ нм; калибровку хроматографа проводили по ПС-стандартам. Скорость потока растворителя 1,1 мл/мин, концентрация проб 0,1%, доза 10 мкл. Детектор — дифференциальный рефрактометр. Метод расчета весовой доли W_i — графическое интегрирование площади под хроматографической кривой [13].

Полученные образцы иодированного ПС хорошо растворимы в хлорированных углеводородах, бензоле, ДМФА, окраски не имеют.

Как видно из табл. 1, в описанных условиях иодирование ПСС (образец 1) проходит практически полностью в течение 0,5 ч, причем степень превращения близка к расчетной (99,3%). Аналогичное превращение

Результаты прямого иодирования ПС в присутствии окислителя ФИТФА

| Опыт, № | ПС, г | ФИТФА, г | Иод, г | Время реакции, ч | Выход продукта % | Содержание иода, % | |
|------------|-------|-----------------------------|--------|------------------------|------------------------|-----------------------|---------|
| | | | | | | вычисле- но | найдено |
| 1 | 5,20 | 12,01 | 6,35 | 0,5 | 99,33 | 55,16 | 54,33 |
| 2 | 2,08 | 5,16 | 2,54 | 3,0 | 98,00 | 55,16 | 52,75 |
| 3 | 2,08 | 10,32 | 5,08 | 24,0 | 61,01 | 71,35 | 53,16 |
| 4 | 2,08 | 0,258 | 0,127 | 1,5 | 90,74 | 5,76 | 3,20 |
| 5 | 2,08 | 0,516 | 0,254 | 1,5 | 89,02 | 10,89 | 8,91 |
| 6 | 2,08 | 1,204 | 0,508 | 3,0 | 82,42 | 19,66 | 18,82 |
| 7 | 2,08 | 1,548 | 0,762 | 1,0 | 91,20 | 26,86 | 23,25 |
| 8 | 2,08 | 2,064 | 1,016 | 3,0 | 86,56 | 32,90 | 32,36 |
| 9 | 2,08 | 2,580 | 1,270 | 2,3 | 96,97 | 37,13 | 36,85 |
| 10 | 10,40 | 12,9 | 7,62 | 3,0 | 77,69 | 42,42 | 41,25 |
| 11 | 2,08 | 3,612 | 1,778 | 2,8 | 96,77 | 46,25 | 45,72 |
| 12 | 2,08 | 4,128 | 2,032 | 3,5 | 91,00 | 49,60 | 45,30 |
| 13 | 2,08 | 4,979 | 2,286 | 2,8 | 94,59 | 52,58 | 50,74 |
| 14* | 5,20 | 8,05 (ФИА) | 6,35 | 3,0 | 60,00 | 55,16 | 24,63 |
| 15 | 5,20 | 8,85 (ФИА) + 6,27 (ТФУК) | 6,35 | 1,0 | 86,58 | 55,16 | 46,92 |
| 16 | 5,20 | 8,85 (ФИА) + 1,25 (ТФУК) | 6,35 | 8,0 | 73,91 | 55,16 | 37,22 |

* Реакцию вели в кипящем хлороформе.

Примечание. В опыте 1 — ПСС, в остальных — ПСМД. Растворитель — хлороформ в количестве 25 мл (в опытах 1, 15 и 16 — 62 мл, в опыте 10 — 125 мл). ФИА — фенилидоацетат, ТФУК — трифторуксусная кислота.

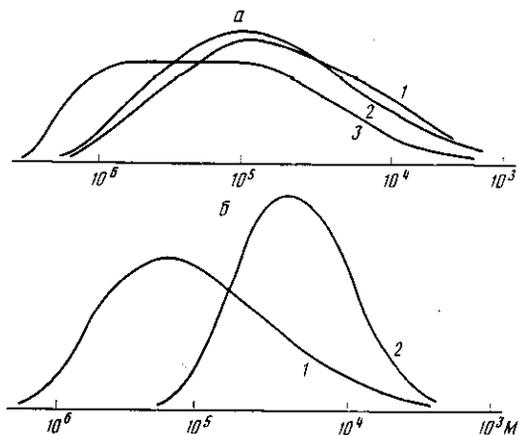
ПСМД (образец 2) наблюдается в течение более длительного времени (3 ч) с несколько меньшей степенью замещения (95,6%). Мягкие условия протекания реакций в присутствии ФИТФА и высокие степени превращения позволили осуществить синтез иодированного ПС с заданной степенью замещения. Достигалось это простым регулированием соотношения ПС, иода и окислителя. Таким образом были получены иодированные образцы ПСМД с содержанием иода 3,20–50,74%, что соответствует степени замещения $\alpha=0,05-0,9$ (табл. 1, образцы 4–13). В ИК-спектрах всех продуктов иодирования ПС наблюдается уменьшение интенсивности и исчезновение при высоких степенях превращения полос поглощения, характерных для монозамещенного бензольного кольца (690 и 740 см^{-1}), и появляется единственная новая полоса в области 820 см^{-1} , отвечающая колебаниям двух смежных атомов водорода в пара-замещенном ароматическом кольце, при этом уменьшение интенсивности полос 690 и 740 см^{-1} и увеличение интенсивности полосы 820 см^{-1} пропорционально степени замещения ПС. Полосы поглощения, характерные для иных положений заместителей ароматического кольца, в ИК-спектрах продуктов отсутствуют. Таким образом, данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что реакция заканчивается на стадии введения только одного атома иода с образованием исключительно пара-замещенного ароматического кольца.

Попытка введения в состав ПС большего количества иода (двух атомов иода на элементарное звено) при действии двукратным избытком иода и

Таблица 2

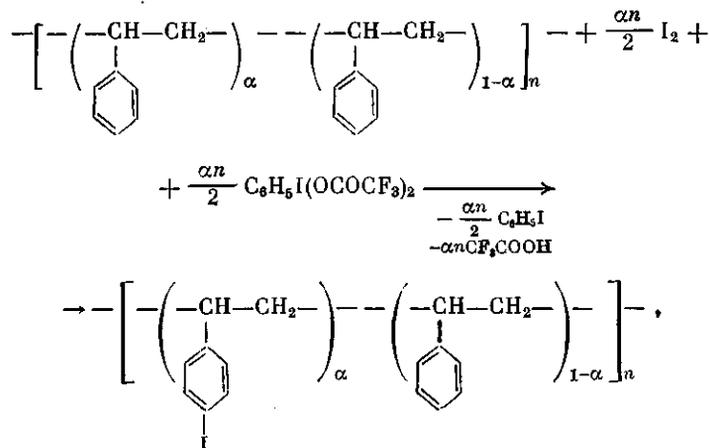
Данные ГПХ продуктов иодирования полистирола

| Образец, № (по табл. 1) | $\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$ | $\bar{M}_n \cdot 10^{-2}$ | $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$ |
|----------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------------|
| Исходный ПСС | 156 | 245 | 6,4 |
| 1 | 193 | 305 | 6,3 |
| Исходный ПСМД | 213 | 437 | 4,87 |
| 2 | 35 | 145 | 2,4 |



Кривые ММР полистирола и продуктов его иодирования:
 а. 1 — ПСС, 2 — образец 1, 3 — образец получен аналогично 1, но при 40°; б: 1 — ПСМД, 2 — образец 2. Номера образцов соответствуют табл. 1

окислителя (табл. 1, образец 3) не привела к положительному результату, хотя все добавленное количество иода при этом расходуется полностью. В результате получен продукт с содержанием иода 53,16%, что отвечает поли(*n*-иодстиролу). Этот факт легко объяснить, исходя из представленной ниже схемы реакции: при введении первого атома иода из окислителя выделяется эквимольное количество иодбензола, который подвергается дальнейшему иодированию с образованием *n*-диодбензола и полным расходом окислителя и иода



где $\alpha=0,05-1$, n — средняя степень полимеризации.

Для получения образцов иодированного ПС методом ГПХ было изучено ММР (рисунок, табл. 2). Как видно из рисунка, а, иодирование ПСС не изменяет унимодального характера кривых ГПХ, что свидетельствует об отсутствии значительных побочных макромолекулярных превращений. Степень полидисперсности продуктов иодирования близка к ее значению для исходных полимеров. При повышении температуры реакции до 40° кривая ММР образующихся продуктов становится более полой, максимум кривой «сглаживается», а сама она смещается в сторону больших ММ, что свидетельствует о частичном сшивании полимера в ходе реакции. В связи с этим реакции иодирования необходимо проводить при 18–20°.

Для серии ПСМД ($\alpha=0,05-1$) характерно уменьшение степени полидисперсности, унимодальная кривая ММР становится уже, \bar{M}_w и \bar{M}_n уменьшаются. Максимум кривой ММР смещен в область более низкой ММ, что свидетельствует о наличии незначительной деструкции макромолекул.

Нужно отметить, что попытки иодирования ПС с использованием не готового ФИТФА, а смеси ФИА [10] с ТФУК по методике, приведенной в работе [14], дали худшие результаты. Так, иодирование ПСМД (табл. 1, образец 15) привело к образованию иодированного продукта со степенью замещения 85,06%. В данном случае ТФУК должна быть взята не менее чем в эквимольном количестве по отношению к ФИА, так как в противном случае найденная степень замещения значительно меньше расчетной. Так, например, она достигает 67,47% при использовании 20 мол. % от необходимого количества ТФУК или 44,65% без применения ТФУК даже при проведении реакции в кипящем хлороформе (табл. 1, опыты 16, 14).

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о возможности иодирования ПС при использовании системы ФИТФА — I₂ с достижением необходимой степени превращения в пределах 0,05—1 и с сохранением исходных макромолекулярных характеристик.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ходж П., Шеррингтон Д. Реакции на полимерных подложках в органическом синтезе. М., 1983. 604 с.
2. Ueno T., Shiraishi H., Nonogaki S. // J. Appl. Polymer Sci. 1984. V. 29. № 1. P. 223.
3. Heitz W., Michels R. // Makromolek. Chem. 1971. B. 148. S. 9.
4. Braun D. // Makromolek. Chem. 1959. B. 30. S. 85.
5. Yamada Y., Okawara M. // Makromolek. Chem. 1972. B. 152. S. 153.
6. Bullen N., Hodge P., Thorpe F. G. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1981. № 7. P. 1863.
7. Farral M. T., Frechet J. M. J. // Macromolecules. 1979. V. 12. № 3. P. 426.
8. Меркушев Е. Б., Ковешникова Г. М., Юдина Н. Д. А. с. 829634 СССР // Б. И. 1981. № 18. С. 109.
9. Меркушев Е. Б. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 4. С. 583.
10. Синтезы иодистых органических соединений/Под ред. Ягупольского Л. М., Новикова А. Н., Меркушева Е. Б. Томск, 1976. 88 с.
11. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М., 1983. 541 с.
12. Губен И., Вейль Т. Методы органической химии. Т. 2. М., 1967. 1032 с.
13. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. Т. 2. М., 1983. 479 с.
14. Акимото Т. // Полимеры специального назначения/Под ред. Исэ Н., Табуси И. М., 1983. 204 с.
15. Стефаненко Г. М., Сиянко П. И., Меркушев Е. Б. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 3. С. 181.

Томский государственный педагогический институт им. Ленинского комсомола

Поступила в редакцию
14.XII.1987

FEATURES OF DIRECT IODINATION OF POLYSTYRENE WITH *bis*-(TRIFLUOROACETOXY) PHENYLIODINE

Yudina N. D., Raida V. S., Vasil'eva O. L., Deniskin V. V.,
Stepanets M. P., Sitnikov A. S.

S u m m a r y

Direct iodination of PS with *bis*-(trifluoroacetoxy)phenyliodine at room temperature in chloroform solvent has been studied. MMD of obtained poly-*p*-iodostyrene is shown to be similar to that of initial PS. The change of the substrate: reactants ratio permits to obtain the iodinated PS samples having the degree of iodination α ranging from 0.05 to 1.