

УДК 541.64:547.538.141

## (СО)ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ<sup>1</sup>

© 2004 г. Я. С. Выгодский, А. М. Матиева, Т. В. Волкова,  
А. А. Сахарова, Д. А. Сапожников

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмейнова  
Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 30.09.2003 г.  
Принята в печать 26.11.2003 г.

Радикальной полимеризацией стирола, а также его сополимеризацией с ММА в присутствии полигетероариленов разного строения синтезированы новые полимеры, отличающиеся по молекулярно-массовым характеристикам, растворимости, термическим и механическим свойствам от соответствующих гомополимеров. Свойства полученных полимеров сопоставлены с аналогичными полимерными системами на основе различных (мет)акрилатов и полигетероариленов. Проведено калориметрическое исследование радикальной полимеризации стирола в присутствии модельного ароматического димида, а также его сополимеризации с ММА в присутствии ароматического ПИ при разной концентрации инициатора в изотермических условиях. На основании полученных результатов предложена схема реакции, приводящей к формированию химических связей между макромолекулами ПИ и звеньями стирола в сополимерах ПС-ПММА.

Ранее [1–3] методом радикальной полимеризации были синтезированы и изучены полимерные системы на основе различных (мет)акрилатов (главным образом ММА) и растворенных в них полигетероариленов (ПГА). Введение таким способом ПГА в ПММА даже в незначительном количестве (4 мас. %) привело к образованию теплостойких сополимеров, характеризующихся улучшенными термическими, прочностными характеристиками и растворимостью по сравнению с ПММА и смесями ПММА и ПИ.

Полученные положительные результаты модификации поли(мет)акрилатов явились стимулом к развитию этого направления, а именно, к исследованию радикальной полимеризации ненасыщенных мономеров других типов (например, стирола) в присутствии ПГА.

Выбор стирола в качестве ненасыщенного мономера обусловлен широким применением

полимеров на его основе [4], в том числе и в современных технологиях [5]. Кроме того, ароматическое строение ПС и ПГА позволяло рассчитывать на хорошую их совместимость и эффективную модификацию свойств образующихся сополимеров.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

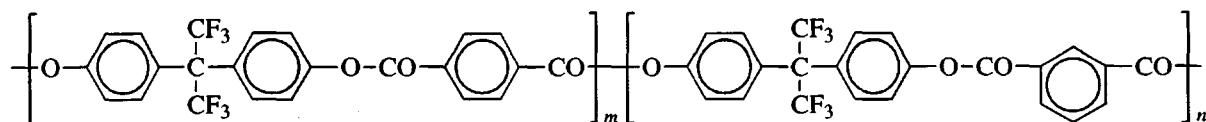
Известно, что в подавляющем большинстве ПГА не растворимы в ароматических углеводородах. Однако некоторые карбовые ПГА, содержащие к тому же гексафторпропилиденовые фрагменты, растворимы в бензole и толуоле, что стало предпосылкой введения их в стирол с последующей полимеризацией последнего.

#### Полимеризация стирола в присутствии полиарилата

В ряду апробированных нами полиарилатов в стироле растворяется полиарилат на основе бисфенола 6F и смеси 1 : 1 дихлорангидридов изо- и терефталевой кислот.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-33177a).

E-mail: yasvyg@ineos.ac.ru (Выгодский Яков Семенович).



( $m : n = 1 : 1$ ). Из-за высокой вязкости образующегося реакционного раствора удалось ввести не более 4 мас. % полиарилата. При добавлении больших количеств полиарилата в качестве инертного растворителя-разбавителя использовали циклогексанон. Соотношение полиарилата и стирола варьировали в интервале (4 : 96)–(2 : 80) по массе. Инициатором служила смесь 1 : 1 (моля) дициклогексилпероксидикарбоната и ДАК. Полимеризацию проводили с постепенным повышением температуры от комнатной до 100°C. После окончания полимеризации полимеры подвергали очистке переосаждением из раствора в CHCl<sub>3</sub> в MeOH. Выход полимеров составлял ≤95%.

В табл. 1 приведены результаты исследования синтезированных полимеров. Как видно, состав полимеров после переосаждения отвечает составу исходной реакционной смеси (стирол + полиарилат). При этом вязкостные характеристики образующихся полимеров ниже, чем у полученного в идентичных условиях ПС, но выше, чем у исходного полиарилата, что отличает данный процесс от полимеризации MMA в присутствии того же полиарилата [3].

Полимеры, синтезированные в присутствии 4 и 10 мас. % полиарилата, растворимы в CCl<sub>4</sub> и ДМФА, в которых растворяется ПС, но не растворяется полиарилат (табл. 1). Это дает основание предположить, что, как и в других ранее рассмотренных системах [1–3], в результате полимеризации стирола в присутствии полиарилата

**Таблица 1.** Полимеры, полученные полимеризацией стирола в присутствии ПГА

Образец	ПГА	[ПГА], мас. %	Полимер							
			$F, \%$ (найдено/вычислено)	$\eta_{\text{лог}}$ , дL/g	$T_c, ^\circ\text{C}$	растворимость				
						CHCl <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub>	ДМФА	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	PhMe
1*	–	0	–	1.75	85	+	+	+	+	+
2	ПАР	4	1.12/0.98	1.00	130	+	+	+	+	+
3		10	4.74/2.45	0.95	112	+	–	+	+	+
4		15	3.60/3.63	0.78	–	+	–	–	+	+
5		20	4.95/4.90	0.60	110	+	–	–	+	+
6	ПИ	4	0.73/0.76	0.73	110	+	+	+	+	–
7		10	3.44/1.89	0.46	130	+	+	+	+	–
8		15	2.92/2.83	0.50	95	+	+	+	–	–
9		20	3.80/3.78	0.55	95	+	–	+	–	–
10	ПА	4	1.56/1.32	0.29	107	–	–	+	–	–
11		10	4.40/3.30	0.50	107	–	–	+	–	–
12		15	4.80/4.96	0.37	107	–	–	+	–	–
13**		20	–	–	–	–	–	–	–	–

Примечание. Здесь и в табл. 5  $\eta_{\text{лог}}$  образцов 2–5 определена в CHCl<sub>3</sub>, остальных образцов – в ДМФА.

\* Приведен для сравнения.

\*\* Полимер не образуется.

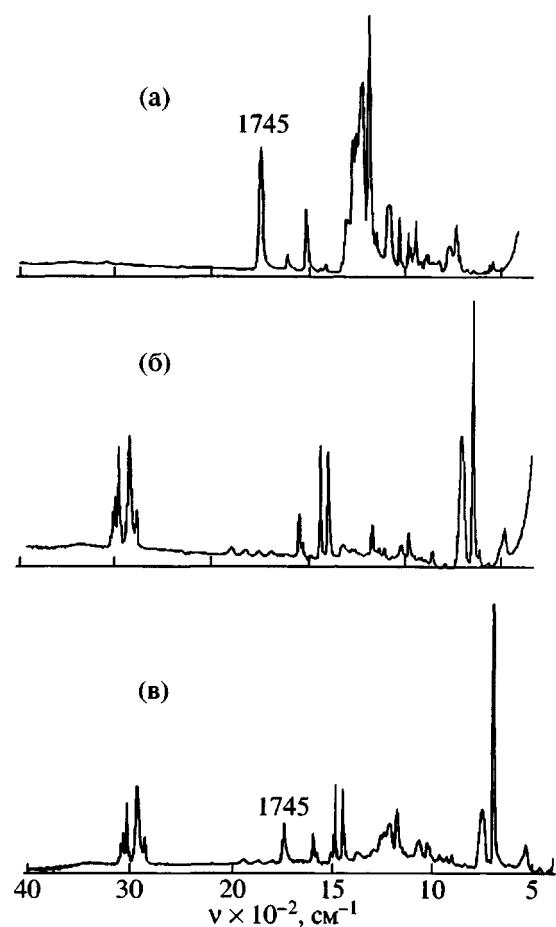


Рис. 1. ИК-спектры полиарилата (а), ПС (б) и ПС, содержащего 4 мас. % полиарилата (в).

образуются сополимеры, а не соответствующие полимерные смеси.

В ИК-спектре полимера на основе стирола и 4 мас. % полиарилата имеются полосы поглощения, отвечающие сложноэфирному карбонилу ( $1745\text{ cm}^{-1}$ ) и группе C—O ( $1000$ – $1300\text{ cm}^{-1}$ ), а также 1,3- и 1,4-дизамещенным бензольным кольцам ( $800$ – $900\text{ cm}^{-1}$ ) (рис. 1).

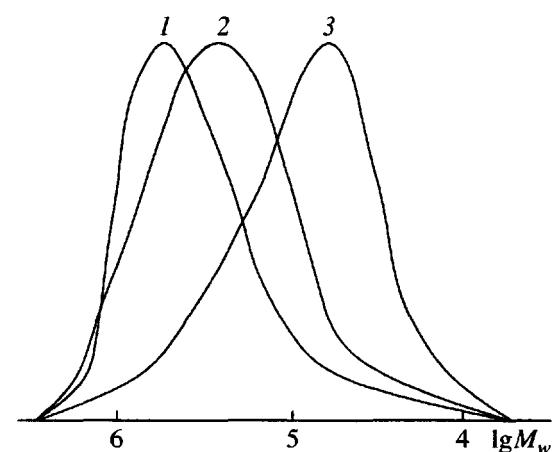


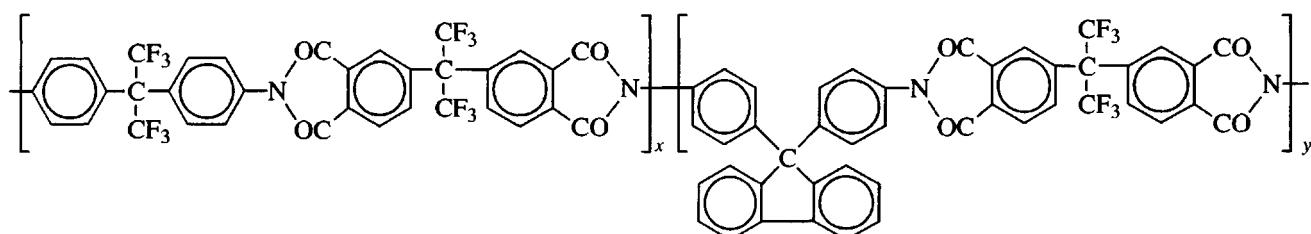
Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение ПС (1), полиарилата (2) и ПС, полученного полимеризацией стирола в присутствии 4 мас. % полиарилата (3).

Дальнейшее подтверждение образования сополимеров было получено при исследовании их молекулярно-массовых характеристик методом ГПХ. На гель-хроматограммах продуктов полимеризации стирола в присутствии 4 мас. % полиарилата есть лишь один пик, положение которого отличается от пиков для ПС и полиарилата (рис. 2).

Анализ термических свойств полученных полимеров (табл. 1) свидетельствует о том, что введение в ПС 4 мас. % полиарилата повышает его  $T_c$ . При дальнейшем повышении массовой доли полиарилата наблюдается незначительное понижение  $T_c$ , которая, тем не менее, остается выше  $T_c$  ПС.

#### Полимеризация стирола в присутствии полииамида

Поскольку фторированный карбовый ПИ строения



( $x:y = 0.25:0.75$ ) не растворяется в стироле, ради-  
кальную сополимеризацию стирола с ПИ прово-

дили в присутствии циклогексанона в качестве  
растворителя-разбавителя ПИ. Соотношение

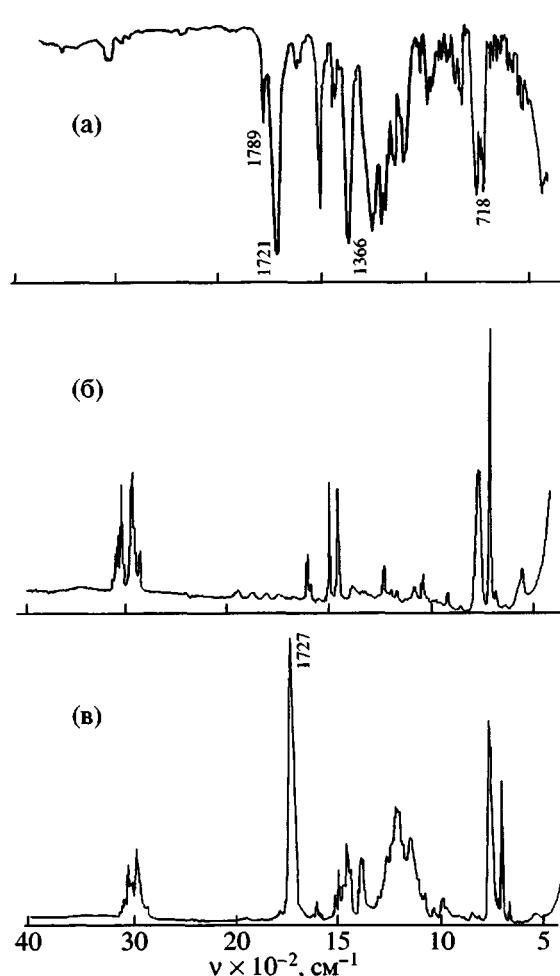


Рис. 3. ИК-спектры ПИ (а), ПС (б) и ПС, содержащего 20 мас. % ПИ (в).

кардового ПИ и стирола варировали от 4 : 96 до 20 : 80 (по массе). Полимеризацию проводили в условиях, указанных выше для систем стирол–полиарилат. Получены непрозрачные твердые образцы, из которых полимер выделяли переосаждением из раствора в хлороформе в MeOH. Выход переосажденных полимеров близок к количественному.

Из табл. 1 видно, что, как и в случае полиарилата, добавление ПИ в стирол понижает  $\eta_{\text{доп}}$  образующихся полимеров по сравнению с ПС, синтезированным в идентичных условиях.

Было установлено, что введение 4–15 мас. % ПИ в ПС приводит к образованию полимерных систем с улучшенной растворимостью по сравнению с ПИ (табл. 1).

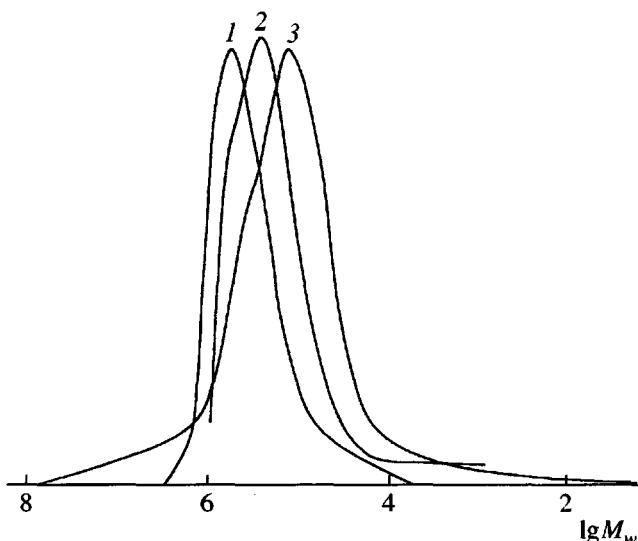


Рис. 4. Молекулярно-массовое распределение ПС (1), ПИ (2) и ПС, полученного полимеризацией стирола в присутствии 4 мас. % ПИ (3).

Вероятно, улучшение растворимости полученных полимеров указывает на образование сополимера, в пользу чего свидетельствуют результаты ИК-спектроскопии и ГПХ. В ИК-спектрах полимеров на основе стирола и 20 мас. % ПИ имеются полосы поглощения, обусловленные пятивалентными имидными циклами (718, 1366, 1721 и 1789  $\text{cm}^{-1}$ ) (рис. 3), а на гель-хроматограмме образца, состоящего из ПС и 4 мас. % ПИ (рис. 4), имеется лишь один пик, отличный от пиков для ПС и ПИ.

На образование сополимеров, а не соответствующих механических смесей, указывают также результаты экстракции. Селективным растворителем для полимерной системы ПИ–ПС является толуол, растворяющий ПС, но не растворяющий ПИ. Однако при экстракции полученного образца толуолом с целью удаления ПС в экстракте его не обнаружено, а при этом масса полимера после такой обработки не изменяется<sup>2</sup>.

Как и при использовании полиарилата, добавление незначительных количеств (4 и 10 мас. %) ПИ в ПС вызывает увеличение его  $T_c$  (табл. 1).

Механические свойства пленок полученных сополимеров ПС и ПИ представлены в табл. 2. Как видно, введение даже небольших количеств

<sup>2</sup> При изучении ранее синтезированных нами полимеров на основе различных (мет)акрилатов и ПГА такого селективного растворителя найти не удалось [1–3].

Таблица 2. Механические свойства пленок полимеров, полученных (ко)полимеризацией стирола и ПГА

Образец	ПГА	Количество ПГА, мас. %	Механические свойства полимеров		
			$\sigma$ , МПа	$\varepsilon$ , %	$E$ , МПа
Полимеризация стирола					
1*	ПИ	0	25	5	640
2		4	40	3	1920
3		10	65	2	2100
Сополимеризация стирола с ММА					
4*	Полиарилат	0	50	4	2100
5		10	55	3	2200
6		15	55	3	2300
7*		100	55	80	1830
8	ПИ	4	40	3	1920
9		10	65	2	2700
10	ПА	4	50	3	2200
11		20	65	3	2700

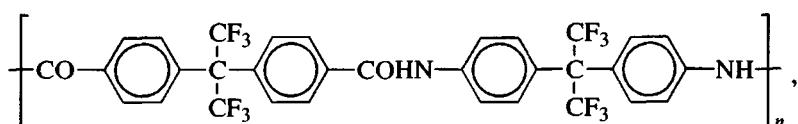
\* Приведены для сравнения.

ПИ в ПС приводит к значительному повышению его прочностных свойств, особенно модуля упругости при растяжении. Кроме того, при введении 10 мас. % ПИ в ПС образуются полимерные пленки с модулем упругости, превышающим его значения и для ПС, и для ПИ. Этот результат подтверждает предположение о том, что полимеризацию ненасыщенных мономеров в присутствии ПГА можно рассматривать с позиции модифика-

ции свойств не только соответствующих карбокцепных полимеров, но и ПГА.

#### Полимеризация стирола в присутствии полиамида

Так как использованный в работе ПА, содержащий гексафторпропилиденовые мостиковые группы



не растворим в стироле, свободнорадикальную полимеризацию стирола с добавлением 4–20 мас. % ПА проводили в присутствии циклогексанона с использованием того же инициатора и по аналогичному температурно-временному режиму. Получены непрозрачные гелеобразные продукты, из которых полимер выделяли с выходом, близким к количественному, переосаждением из раствора в ацетоне в воду или в метанол. Исключение составил образец, полученный в присутствии 20 мас. % ПА и представляющий собой желтую жидкость, не загустевающую даже при нагревании реакционной смеси до 120°C. Это позволяет

заключить, что полимеризация стирола в таких условиях практически подавлена.

Из табл. 1 видно, что использование ПА при полимеризации стирола, как и в реакциях с участием ПИ и полиарилата, приводит к образованию полимеров с низкой  $\eta_{\text{лог}}$ .

Заметим, что продукты полимеризации стирола в присутствии ПА, в отличие от систем, полученных полимеризацией стирола в присутствии ПИ или полиарилата, не отличаются по растворимости от исходного ПА (табл. 1).

Введение в ПС 4–15 мас. % ПА улучшает теплостойкость образующихся полимеров (табл. 1). Их  $T_c$  достигает 107°C, что на ~20°C выше, чем у ПС.

#### *Сополимеризация стирола и MMA в присутствии различных поли(гетеро)ариленов*

Поскольку некоторые из использованных ПГА, растворяясь в MMA, не растворимы в стироле, представлялось интересным изучить данный процесс на примере сополимеризации MMA и стирола. Дополнительным аргументом в пользу такого исследования было то, что сополимеры MMA и стирола, находящие широкое практическое использование благодаря улучшенным свойствам (атмосферо- и хемостойкость, отличная текучесть и т.д.) [6], обладают недостаточной теплостойкостью и механической прочностью.

Изучали сополимеризацию MMA и стирола в присутствии ПИ, ПА и полиарилата. Радикальную сополимеризацию смеси стирола и MMA, содержащего растворенный полиарилат или 4 мас. % ПИ, проводили в массе, а в присутствии 4–20 мас. % ПА, не растворимого в смеси указанных мономеров, и 10–20 мас. % ПИ – с добавлением циклогексанона. Полученные полимерные образцы, содержащие ПИ или полиарилат, переосаждали из раствора в  $\text{CHCl}_3$  в метанол, а при использовании ПА – из раствора в ацетоне в воду (метанол). Выход полимеров после переосаждения блочных образцов составляет 92–95%.

Кинетику сополимеризации стирола с MMA в присутствии ароматического ПИ изучали калориметрическим методом, поскольку при сополимеризации этих мономеров составы мономерной смеси и сополимеров постоянны на протяжении всего процесса [7]. Мольную теплоту сополимеризации рассчитывали путем усреднения теплот гомополимеризации обоих мономеров:  $\Delta H = 0.5(\Delta H_1 + \Delta H_2)$ .

На рис. 5 приведены дифференциальные кривые тепловыделения и конверсионные кинетические кривые гомополимеризации стирола, а также его сополимеризации с MMA (1 : 1) в присутствии 4 мас. % карбового ПИ с  $M_n = 27.3 \times 10^3$  и без него при различной концентрации инициатора полимеризации. Как видно, для гомополимери-

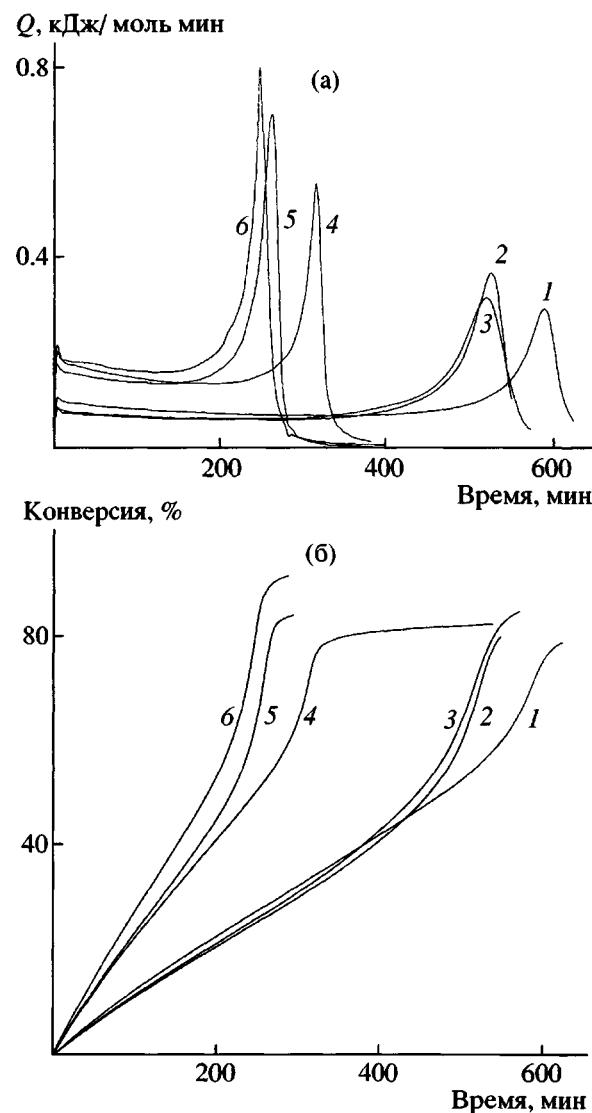


Рис. 5. Дифференциальные кривые тепловыделения (а) и изменения конверсии (б) в процессе радикальной гомополимеризации стирола (1, 4), сополимеризации его с MMA (2, 5), а также их сополимеризации в присутствии 4 мас. % ПИ (3, 6). [ДАК] = 0.0277 (1–3) и 0.1053 моль/л (4–6),  $T = 70^\circ\text{C}$ .

зации стирола характерна обычная кинетика до сравнительно глубоких конверсий мономера. Полагают [8], что это обусловлено относительно короткой длиной кинетических цепей, которая предупреждает появление “перепутываний” в большей части конверсионной области. Увеличение концентрации ДАК оказывает заметное влияние на скорость тепловыделения в процессе гомополимеризации стирола и его сополимеризации с MMA и в присутствии ПИ. Порядок реакций по инициатору, определенный из логарифмической

**Таблица 3.** Кинетические параметры сополимеризации стирола с ММА в присутствии ПИ и без него в сопоставлении с гомополимеризацией стирола ( $T = 70^\circ\text{C}$ )

Состав реакционной системы				$w_0 \times 10^4$ , моль/л с	$w_{\max} \times 10^4$ , моль/л с	$t - w_{\max}$ , мин	$q_0$ , %	$q_t$ , %	Конверсия, %
[ММА], мол. %	[стирол], мол. %	[ПИ], мас. %	[ДАК], моль/л						
0	100	0		1.66	5.57	590	39	73	83
50	50	0	0.0277	1.89	8.37	530	31	74	83
50	50	4		1.80	7.24	520	32	76	86
0	100	0		3.07	10.76	315	43	73	83
50	50	0	0.1053	3.74	15.83	261	35	77	84
50	50	4		4.42	18.55	247	38	81	94

зависимости начальной скорости соответствующих реакций (рис. 5) от концентрации инициатора, составляет 0.47 для гомополимеризации стирола, 0.51 для его сополимеризации с ММА и 0.67 для сополимеризации в присутствии ПИ. Известно [9], что порядок по инициатору 0.50 связан с обрывом реакционных цепей за счет взаимодействия растущих полимерных радикалов. Увеличение порядка от 0.50 в сторону единицы свидетельствует о частичном протекании обрыва цепей в результате реакции полимерного радикала с ингибитором [9], роль которого в данном случае могут играть макромолекулы ПИ; увеличение порядка реакции по инициатору отмечается также в области Троммсдорфа в результате действия вязкостного фактора [10].

Весьма существенно влияние концентрации инициатора на время достижения максимальной скорости процесса (табл. 3). Согласно работе [11],

**Таблица 4.** Полимеризация стирола при  $60^\circ\text{C}$  в присутствии модельного дииимида I ([ДАК] = 0.0277 моль/л)

[I], моль/л	$\bar{P}_n$	Конверсия мономера, %	$w_0 \times 10^5$ , моль/л с
0	1970	3.8	7.50
0.05	1710	3.8	6.70
0.10	1020	4.2	4.80

изменение отношения  $k_p/k_o$  ( $k_p$ ,  $k_o$  – константы скорости роста и обрыва полимерной цепи) в ходе полимеризации стирола значительно меньше (больше чем на порядок) изменения отношения соответствующих констант при полимеризации MMA, что коррелирует с меньшей величиной гель-эффекта для первого мономера (рис. 5 и работа [12]). Из табл. 3 также следует, что сополимеризация стирола с MMA сопровождается увеличением начальной  $w_0$  и максимальной  $w_{\max}$  скорости превращения, уменьшением конверсии начала автоускорения  $q_0$  и ростом конверсии начала автоторможения  $q_t$  (немного больше при большей концентрации ДАК по сравнению с гомополимеризацией стирола). Добавление ПИ в реакционную систему при сополимеризации приводит к незначительному уменьшению  $w_0$  при меньшей концентрации ДАК и увеличению – при большей его концентрации. Одновременно происходит увеличение  $q_0$  и  $q_t$ . При обеих концентрациях ДАК время достижения  $w_{\max}$  изменяется в ряду гомополимеризация стирола > сополимеризация стирола с MMA > сополимеризация в присутствии ПИ. В этом же ряду отмечается небольшое увеличение выхода полимерного продукта. При сополимеризации стирола и MMA в присутствии карбового ПИ образуются однородные непрозрачные блоки (мутноватый при меньшей концентрации ДАК и матовый желтоватый – при большей), что связано с высокой скоростью сопо-

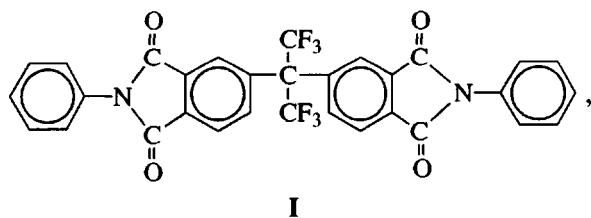
Таблица 5. Сополимеры, полученные сополимеризацией стирола и ММА (1 : 1) в присутствии ПГА

Образец	ПГА	[ПГА], мас. %	Полимер					Растворимость			
			<i>F</i> , % (найдено/вы- числено)	$\eta_{\text{дог}}$ , дл/г	$T_c$ , °C	Растворимость					
						CHCl <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub>	ДМФА	PhMe		
1*	—	0	—	1.16	105	+	+	+	+	+	+
2	Полиарилат	4	1.39/0.98	2.18	112	+	+	+	+	+	+
3		10	1.52/2.45	1.72	140	+	+	+	+	+	+
4		15	3.55/3.63	1.93	120	+	+	+	+	+	+
5		20	4.68/4.90	1.46	110	+	+	+	+	+	+
6	ПИ	4	0.60/0.76	1.28	135	+	+	+	+	+	+
7		10	1.50/1.89	0.97	140	+	+	+	+	+	+
8		15	2.75/2.83	0.49	110	+	—	—	+	+	+
9		20	3.67/3.78	0.53	120	+	—	—	+	+	+
10	ПА	4	1.28/1.32	0.52	105	—	—	—	+	—	—
11		10	3.12/3.30	0.54	115	—	—	—	+	—	—
12		15	4.90/4.90	0.40	110	—	—	—	+	—	—
13		20	6.37/6.60	0.56	110	—	—	—	+	—	—

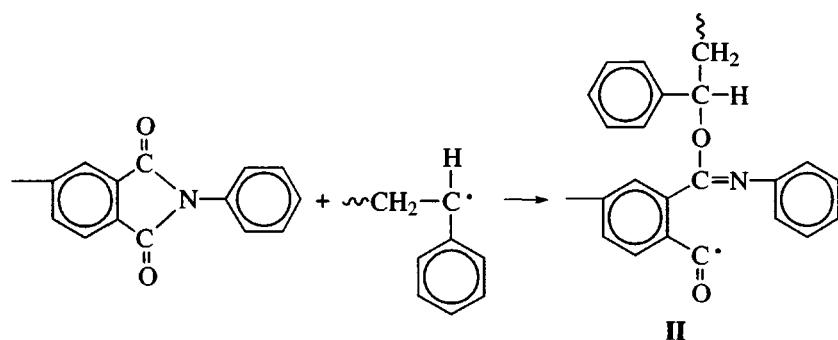
\* Приведен для сравнения.

лимеризации в выбранном режиме, затрудняющей совмещение макромолекул ПИ и сополимера ПС–ПММА на уровне растворов. Согласно данным элементного анализа, состав сополимеров стирола с ММА соответствует расчетному 1 : 1, а сополимер, полученный в присутствии ПИ, после высаживания содержит 0.58% F и растворяется в бензole. Как было отмечено выше, при ступенчатом подъеме температуры от 30 до 100°C прозрачные блоки образуются и при [ПИ] = 10 мас. % в исходном реакционном растворе.

В развитие работы [13] и для проверки возможности ингибирующего влияния ПИ на сополимеризацию стирола с ММА были рассмотрены параметры радикальной полимеризация стирола в присутствии модельного дииимида формулы



который в отличие от ПИ растворяется в стироле. Из табл. 4 следует, что повышение концентрации растворенного в стироле дииимида I в диапазоне 0–0.1 моль/л сопровождается уменьшением среднечисленной степени полимеризации ПС (при малой конверсии) при одновременном уменьшении начальной скорости полимеризации  $w_0$ , т.е. имеет место ингибирование полимеризации стирола дииимиидом (в отличие от MMA [13]); это согласуется с увеличением порядка реакции по инициатору при сополимеризации стирола с MMA в присутствии карбового ПИ от 0.50 до 0.67. Расчет константы передачи цепи на дииимида I при полимеризации стирола с использованием уравнения Майо [9] дает лишь весьма ориентировочное значение  $C_s = 0.03$  (для сравнения  $C_s$  на бензол в аналогичном процессе при 60°C:  $0.23 \times 10^{-5}$  [10]). Такое значение  $C_s$  (дополнительно к ингибирующему действию дииимида I) свидетельствует о возможности протекания при сополимеризации стирола с MMA в присутствии карбового ПИ наряду с передачей цепи на бензольные кольца дииимида других превращений. Это может быть, например, взаимодействие макромолекул ПИ со звенями стирола в сополимере ПС–ПММА по схеме



Включение в цепь сопряжения в радикале II еще одного бензольного кольца будет способствовать стабилизации и уменьшению активности этого радикала.

Из табл. 5 видно, что сополимер, синтезированный в массе, подобно реакциям с участием ПММА и ПГА [1–3], характеризуется более высокой  $\eta_{\text{лог}}$  (образцы 2–6), чем при добавлении в реакционную систему циклогексанона. Возможно, это связано с гель-эффектом, обусловленным более высокой вязкостью исходной реакционной системы при блочной сополимеризации, чем с использованием циклогексанона.

Сополимеры, полученные сополимеризацией стирола и MMA в присутствии 4 и 10 мас. % ПИ, растворимы в  $\text{CCl}_4$ , а при всех использованных количествах ПИ они растворяются в бензоле и толуоле. Существенно лучшей растворимостью характеризуются образцы, полученные сополимеризацией стирола и MMA в присутствии полиарилата. Образцы с различным содержанием полиарилата растворимы в  $\text{CCl}_4$  и ДМФА, в которых растворяется ПС, но не растворяется полиарилат (табл. 5).

Анализ термических свойств сополимеров и соответствующего сополимера стирола и MMA показывает, что наиболее высокими  $T_c$  характеризуются полимеры, содержащие 4 и 10 мас. % ПИ и 10 мас. % полиарилата. При этом введение ПА в сополимер стирола и MMA лишь незначительно улучшает их теплостойкость (табл. 5).

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод, что (ко)полимеризация стирола в присутствии ряда ПГА приводит к образованию новых сополимеров, не уступающих, а по ряду показателей и превосходящих соответствующие карбоцепные полимеры и поз-

воляет модифицировать как ПГА, так и полимеры на основе стирола.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПИ на основе анилинфлуорена (0.75 моля), 4,4"-диаминодифенилгексафторпропана-2 (0.25 моля) и диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксиdifенилгексафторпропана-2 получали одностадийной полициклизацией по методике [14]. Выход ПИ близок к количественному,  $\eta_{\text{лог}} \approx 1.0$  дL/g (ДМФА). Низкомолекулярный ПИ ( $\eta_{\text{лог}} \approx 0.29$  дL/g (ДМФА)), использованный впоследствии как добавка в процессе сополимеризации стирола и MMA, был получен в аналогичных условиях, но без катализатора в течение 20 мин.

Полиамид, содержащий гексафторпропилиденоевые мостиковые группы в аминном и кислотном компонентах, получали низкотемпературной поликонденсацией 4,4'-диаминодифенилгексафторпропана-2 и дихлорангидрида 4,4'-дикарбоксидифенилгексафторпропана-2 в растворе в N-метилпирролидоне при  $-20^{\circ}\text{C}$  по методике [14]. Выход ПА близок к количественному,  $\eta_{\text{лог}} = 1.14$  дL/g (ДМФА).

Полиарилат на основе 4,4'-диоксидифенилгексафторпропана-2 и равномольной смеси дихлорангидридов изо- и терефталевой кислот синтезировали поликонденсацией в растворе  $\alpha$ -хлорнафталина при  $220^{\circ}\text{C}$  по методике [14]. Выход полиарилата составил 95%,  $\eta_{\text{лог}} \approx 0.60$  дL/g ( $\text{CHCl}_3$ ).

К раствору стирола с ПГА в добавляли 0.1 мас. % (в расчете на мономер) смеси 1 : 1 дициклогексилпероксидикарбоната и ДАК. Когда ПГА не растворялся в мономере, в реакционную смесь добавляли циклогексанон (30 мас. % от мономера).

Полученный реакционный раствор помещали в стеклянные ампулы, которые после многократного замораживания и вакуумирования (для удаления кислорода) запаивали в вакууме. Радикальную полимеризацию стирола в присутствии ПГА проводили при медленном, постепенном повышении температуры от комнатной до 100°C. Полученные полимерные образцы подвергали переосаждению для удаления циклогексанона, непрореагировавших мономеров и (или) их гомополимеров, многократно промывали и сушили.

В аналогичных условиях проводили сополимеризацию стирола и MMA в присутствии различных ПГА.

Модельный димид I синтезировали как в работе [13].

Кинетику радикальной гомополимеризации стирола и сополимеризации его с MMA в массе под действием ДАК в присутствии 4 мас. % растворенного ПИ и без него при 70°C, а также гомополимеризации стирола в присутствии соединения I при 60°C исследовали с использованием дифференциального изотермического калориметра ДАК-1-1а по методике [12].

Для получения образцов с “малой” конверсией мономера полимеризацию стирола с добавлением соответствующих количеств соединения I проводили в стеклянных ампулах диаметром 15 мм в термостате в течение времени, ориентировочно определенного из соответствующих кинетических кривых.

Полимерные продукты растворяли в хлороформе и высаживали метанолом. Состав полученных полимеров характеризовали по содержанию фтора. Характеристическую конверсию начала автоускорения находили, как в работе [12].

Молекулярную массу образцов ПС, синтезированных в присутствии соединения I с конверсией ~4%, рассчитывали по формуле  $[\eta] = KM_n^\alpha$ , где  $[\eta]$  – характеристическая вязкость ПС (бензол, 20°C);  $K = 1.23 \times 10^{-4}$ ;  $\alpha = 0.72$  [15]. Константы передачи цепи  $C_s$  на соединение I определяли из угла наклона прямых, построенных в координатах уравнения Майо [9]  $1/P_n = 1/P_{no} + C_s[S]/[M]$ , ( $P_n$  и  $P_{no}$  – среднечисленная степень полимеризации образцов, полученных (с конверсией ~4%) в присутствии модельного соединения и без него;  $[S]$  и  $[M]$  –

концентрация модельного соединения и стирола соответственно). Температуру стеклования измеряли термомеханическим методом при скорости нагревания 2.5 град/мин.

Авторы выражают благодарность В.В. Казанцевой за определение прочностных характеристик пленок, Л.И. Комаровой за анализ полимеров методом ИК-спектроскопии и В.М. Меньшову (ИОХ РАН) за исследования молекулярно-массовых характеристик полимеров.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Выгодский Я.С., Сахарова А.А., Матиева А.М. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 8. С. 1394.
2. Выгодский Я.С., Сахарова А.А., Матиева А.М. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 3. С. 538.
3. Vygodskii Ya.S., Matieva A.M., Sakharova A.A., Sapozhnikov D.A., Volkova T.V. // High Perform. Polym. 2001. V. 13. P. 317.
4. Технология пластических масс / Под ред. Коршака В.В. М.: Химия, 1985. С. 77.
5. Ларин Ю.Г., Нестерко В.А. // Радиоэлектроника и телекоммуникации. 2002. № 4. С. 22.
6. Marek O., Tomka M. Акриловые полимеры. М.: Химия, 1966. С. 93.
7. Королев Г.В. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 3. С. 1.
8. Soh S.K., Sundberg D.C. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1982. V. 20. P. 1345.
9. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966. С. 15.
10. Odian G. Principles of Polymerization. New York: Wiley, 1991. P. 217.
11. Matheson M.S., Aner E.E., Bevilacque E.B. // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 5315.
12. Выгодский Я.С., Волкова Т.В., Сахарова А.А., Матиева А.М. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 3. С. 572.
13. Выгодский Я.С., Волкова Т.В., Сахарова А.А., Сапожников Д.А., Матиева А.М. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 12. С. 2096.
14. Виноградова С.В., Выгодский Я.С. // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 7. С. 1225.
15. Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 323.

**(Co)Polymerization of Styrene in the Presence of Polyheteroarylenes**

**Ya. S. Vygodskii, A. M. Matieva, T. V. Volkova,  
A. A. Sakharova, and D. A. Sapozhnikov**

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia*

**Abstract**—The free-radical polymerization of styrene and its copolymerization with MMA in the presence of polyheteroarylenes of various structures yielded new polymers that differed in solubility, molecular mass characteristics, solubility, and thermal and mechanical properties from the corresponding homopolymers. The properties of the as-synthesized polymers were compared with those of analogous polymer systems based on various (meth)acrylates and polyheteroarylenes. The free-radical polymerization of styrene in the presence of a model aromatic diimide and its copolymerization with MMA in the presence of an aromatic polyimide (PI) at various initiator concentrations was studied by calorimetry under isothermal conditions. Based on the experimental data obtained, the reaction scheme, including the formation of chemical bonds between PI macromolecules and styrene units in polystyrene (PS)–PMMA copolymers, was suggested.