

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДОВ И ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИД-СТИРОЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ

© Р. Х. Юмагулова¹, Т. А. Янгиров¹, А. Р. Аюпова¹, Е. М. Захарова^{1,2}, В. А. Крайкин¹

¹ Уфимский институт химии УФИЦ РАН,
450054, г. Уфа, пр. Октября, д. 71

² Уфимский университет науки и технологий,
450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32
E-mail: jmagulova@anrb.ru

Поступила в Редакцию 26 марта 2024 г.

После доработки 11 июля 2024 г.

Принята к публикации 30 июля 2024 г.

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа исследована тепло- и термостойкость серии полиариленфталидов с различным соотношением одиночных (α) и двух смежных [рацемической (β) и мезо- (γ) конфигураций] дифениленоксидфталидных групп и полученных на их основе сополимеров со стиролом. С уменьшением содержания дифталидных групп температура начала разложения полиариленфталидов повышается с 340 до 460°C, а энтальпия деструкции изменяется с $-32 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$ до 0. Увеличение содержания ариленфталидных звеньев приводит к увеличению температуры разложения сополимеров на 80°C и к снижению их энтальпии распада.

Ключевые слова: сополиариленфталиды; сополимеры стирола; термогравиметрия; калориметрия; энтальпия деструкции

DOI: 10.31857/S0044461824030058; EDN: ORKTHJ

Среди полимеров с повышенной тепло- и термостойкостью значительную часть составляют кардовые полигетероарилены [1]. На сегодняшний день было синтезировано множество полигетероариленов различных классов, например кардовые полиарилаты, ароматические простые полиэфиры, полиамиды, полиоксадиазолы и др. [1–3]. Многие из таких полимеров сочетают высокую теплостойкость и растворимость в органических растворителях, которая облегчает их переработку.

В последние два десятилетия проводится синтез и исследование не только самих полигетероариленов, но и их сополимеров с различными виниловыми мономерами, главным образом стиролом и метилметакрилатом. Наиболее подробно изучены сополимеры на основе ароматических полиимидов [4, 5]. Было

показано, что введение даже небольших количеств полиимидных фрагментов в цепи виниловых полимеров приводит к улучшению термических и прочностных характеристик по сравнению с виниловыми гомополимерами и их смесями с полигетероариленами. Так, радикальной полимеризацией стирола в присутствии 4–20 мас% фторированного кардового полиимиды были получены сополимеры, характеризующиеся теплостойкостью на 10–45°C выше, чем у полистирола [6]. Аналогично сополимеры на основе поли(мет)акрилатов и ароматических полиимидов различного строения демонстрируют более высокие механические и термические характеристики, чем соответствующие (мет)акриловые гомополимеры [7–9]. Полимеризация винилпирролидона, содержащего растворенные полигетероарилены, в частности по-

лиимиды, полиамиды и полиарилаты, позволила получить ряд сополимеров, превосходящих поливинилпирролидон по теплостойкости [10].

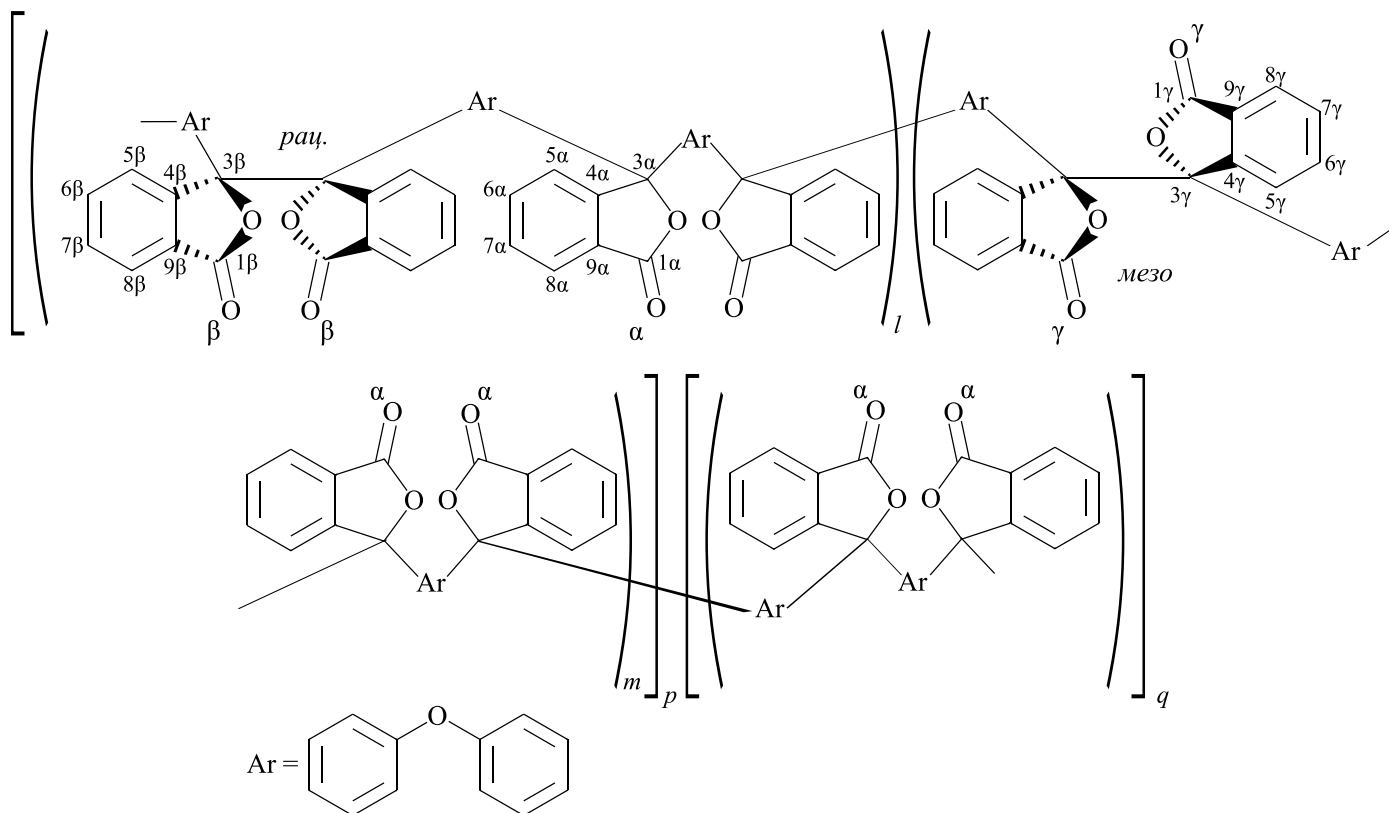
Среди прочих классов карбовых полигетероариленов следует выделить полиариленфталиды. Полимеры данного класса обладают механической прочностью, высокой термостойкостью (температура начала разложения достигает 460°C) и устойчивостью к длительному воздействию агрессивных химических сред (концентрированной соляной кислоты, аммиака, щелочей) [11, 12]. Наличие указанных свойств у полиариленфталидов позволяет предположить, что их сополимеры с виниловыми мономерами будут обладать термической и механической стабильностью в широком интервале температур и высокими эксплуатационными характеристиками.

Цель работы — определить температурные границы устойчивости сополиариленфталидов дифенилоксидного ряда с разным соотношением арилфталидных и арилendifталидных фрагментов и полученных

на их основе сополимеров со стиролом, а также охарактеризовать термические свойства сополимеров различного состава.

Экспериментальная часть

В работе была использована серия сополиариленфталидов I-1–I-12, синтезированных методом [13] интербисополиконденсацией псевдохлорангидрида 4,4'-бис(2-карбоксибензоил)дифенилоксида (получен по методике [14]) с взятыми в разных соотношениях дифенилоксидом (99%, Sigma-Aldrich, кат. номер 240834) и 3,3'-бис(4-феноксифенил)-3,3'-дифталидом (получен по методике [15]) в среде нитробензола (99%, Panreac, кат. номер 2161447.1211) в присутствии пятихлористой сурьмы (99%, Alfa Aesar, кат. номер 041978.18) при 70°C. Среднемассовая молекулярная масса M_w полимеров I-1–I-12 составляет $(13-99) \cdot 10^3$, полидисперсность $M_w/M_n = 2.2-6.3$.



I-1–I-12

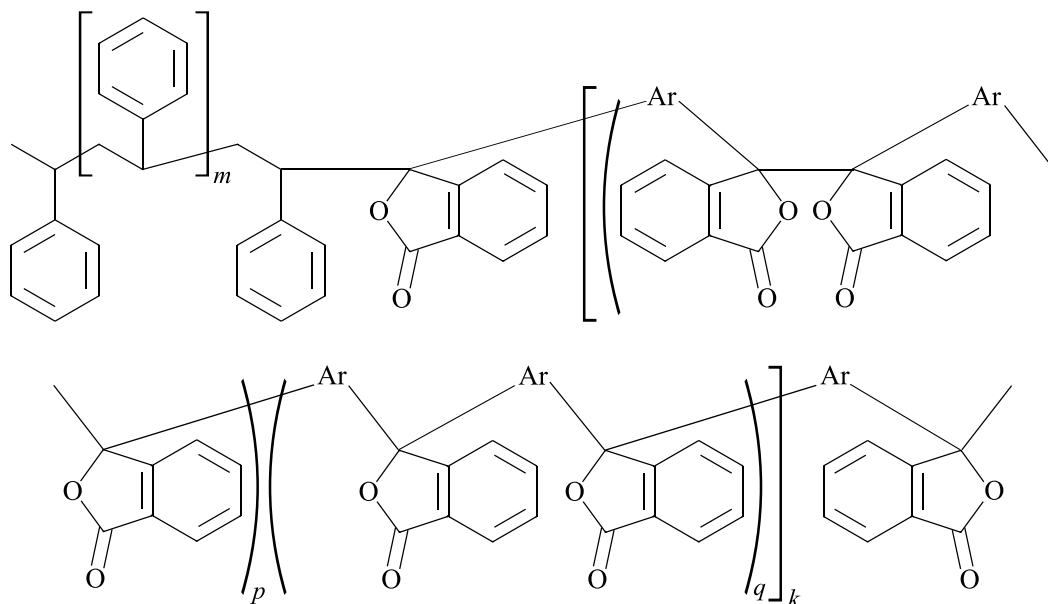
В основной цепи сополиариленфталидов содержатся дифениленоксидные фрагменты, чередующиеся либо только с одиночными (α) фталидными группами (в *q*-звеньях), либо с одиночными и двумя смежными фталидными (дифталидными) группами рацемической (β) и мезо- (γ) конфигураций (в *p*-зве-

нях). Полимеры I-1–I-12 различаются соотношением *p*- и *q*-звеньев, которое определяется молярным соотношением 3,3'-бис(4-феноксифенил)-3,3'-дифталида и дифенилоксида в исходной мономерной смеси (табл. 1). Содержание типов звеньев в полимерных цепях определяли, сравнивая в спектрах ЯМР

^{13}C интенсивности сигналов атомов углерода $\text{C}^{3\alpha}$ (~91.0 м. д.), $\text{C}^{3\beta}$ (~90.5 м. д.) и $\text{C}^{3\gamma}$ (~90.0 м. д.).

Арилфталид-стирольные сополимеры II-1–II-16 были получены в соответствии с методикой, описанной в [16], термической полимеризацией стирола (99.5%, Acros Organics, кат. номер 220532500) в присутствии сополиариленфталидов I-1–I-12 в среде ци-

клогексанона (ч.д.а., АО «Вектон») при $120 \pm 0.05^\circ\text{C}$. Стирол предварительно очищали от ингибитора пропусканием через колонку с окисью алюминия и двукратной перегонкой в вакууме при $69 \pm 1^\circ\text{C}$ и остаточном давлении 50 мм рт. ст. В макроцепях сополимеров II полистирольные блоки чередуются с фрагментами сополиариленфталидов I (табл. 1).



II-1–II-16

В процессе сополимеризации стирола с сополиариленфталидами при образовании дисперсий частиц арилфталид-стирольных сополимеров можно наблюдать расслоение реакционной смеси на две жидкие фазы, одна из которых (верхняя преобладающая — фракция А) — прозрачная, а вторая, более вязкая (нижняя минорная — фракция Б) — мутная. В составе сополимеров фракций А преобладают стирольные звенья (~80 мас%), тогда как в сополимерах фракций Б содержание фталидных звеньев сопоставимо со стирольными (табл. 1). В макроцепях сополимеров II-13–II-16, получаемых при соотношении сополиариленфталид/стирол = 3:2, массовая концентрация арилфталидных звеньев в ~4–6 раз выше стирольных.

Состав сополимеров II-1–II-16 определяли по данным ИК- и ЯМР-спектроскопии. В ИК-спектрах характерными являются полосы поглощения при 2927.1 (полистирол), 1764.9 (α -фталидные группы), 1776.5 cm^{-1} (β - и γ -фталидные группы). По интенсивности сигналов атомов $\text{C}^{3\alpha}$, $\text{C}^{3\beta}$ и $\text{C}^{3\gamma}$ в ЯМР ^{13}C спектрах арилфталид-стирольных сополимеров определили мольные доли α -, β - и γ -фталидных групп и рассчитали кумулятивные молярные коэффициенты экстинкции фталидных групп, входящих в состав

сополимеров, согласно [17]. Молекулярные массы сополимеров II-1–II-16 приведены в табл. 1.

Молекулярную массу полимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии с калибровкой по полистиролу на жидкостном хроматографе Маэстро ВЭЖХ (ООО «Интерлаб»), температура разделения 30°C , элюент — тетрагидрофуран (ч.д.а., ООО «Компонент-Реактив»).

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре BrukerAvance III (Bruker) при 500 и 126 МГц соответственно в CDCl_3 (Sigma-Aldrich, кат. номер 151823), внутренний стандарт — тетраметилсилан (99.7%, Merck).

ИК-спектры регистрировали на приборе Shimadzu IR Prestige-21 (Shimadzu) в диапазоне 400–4000 cm^{-1} . Полимеры I-1–I-12 анализировали в пленках, сополимеры II-1–II-16 — в растворах в хлороформе (х.ч., АО «Экос-1») в неразборных жидкостных кюветах с окнами из KBr толщиной 1.06 мм.

Термогравиметрический анализ выполняли на дериватографе MOM Q-1000 (MOM) при скорости нагрева 5 $^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Калориметрические измерения проводили на приборе DSC 214 Polyma (NETZSCH-Gerätebau

GmbH) в инертной среде (N_2 , 40 мл мин^{-1}) в интервале $-70 \div 550^\circ\text{C}$ при скорости нагрева $10.0 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$. Использовали образцы массой 1–6 мг.

Обсуждение результатов

По данным дифференциальной сканирующей калориметрии, термической деструкции полимеров I-1–I-12 предшествуют эндотермические процессы плавления (рис. 1). Во всех случаях (кроме полимера I-12) эндотермические пики на кривых теплового потока, соответствующие плавлению кристаллических фаз, частично перекрываются экзотермическими

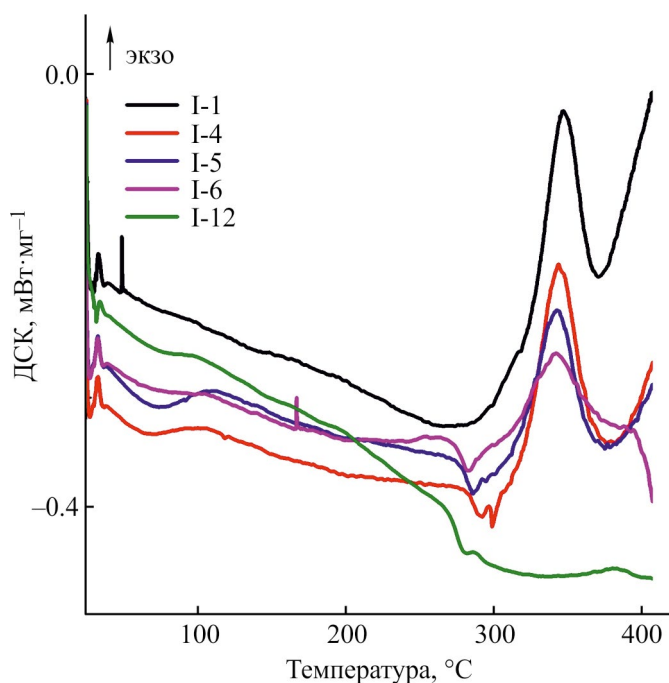


Рис. 1. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии сополиарилефталатов I.

I-1 — сополиарилефталат, полученный поликонденсацией псевдохлорангидрида 4,4'-бис(2-карбоксибензоил)дифенилоксида с 3,3'-бис(4-феноксифенил)-3,3'-дифталидом; I-4 — сополиарилефталат, полученный поликонденсацией псевдохлорангидрида 4,4'-бис(2-карбоксибензоил)дифенилоксида со смесью 3,3'-бис(4-феноксифенил)-3,3'-дифталида и дифенилоксида с мольным соотношением 2:1; I-5 — сополиарилефталат, полученный поликонденсацией псевдохлорангидрида 4,4'-бис(2-карбоксибензоил)дифенилоксида со смесью 3,3'-бис(4-феноксифенил)-3,3'-дифталида и дифенилоксида с мольным соотношением 1:1; I-6 — сополиарилефталат, полученный поликонденсацией псевдохлорангидрида 4,4'-бис(2-карбоксибензоил)дифенилоксида со смесью 3,3'-бис(4-феноксифенил)-3,3'-дифталида и дифенилоксида с мольным соотношением 1:2; I-12 — полиарилефталат, полученный поликонденсацией псевдохлорангидрида 4,4'-бис(2-карбоксибензоил)дифенилоксида с дифенилоксидом.

ми пиками, соответствующими процессам распада β - и γ -фталидных циклов (максимум при $\sim 350^\circ\text{C}$). Полимер I-12 не содержит в своем составе дифталидные группы и не подвергается термодеструкции при указанной температуре. По мере уменьшения содержания дифталидных групп [соотношения $(\beta + \gamma)/\alpha$] температура начала плавления ($T_{\text{пл}}$) (со)полиарилефталатов возрастает незначительно — с 260 до 270°C . Энтальпия деструкции (ΔH_p) для I-1–I-4, в составе которых преобладают дифталидные группы [$1 \geq (\beta + \gamma)/\alpha \geq 0.670$], составляет около $-32 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$. Повышение содержания α -фталидных групп [уменьшение соотношения $(\beta + \gamma)/\alpha$] в макроцепях сополиарилефталатов приводит к снижению экзотермического эффекта практически до нуля (для I-11 и I-12) (рис. 2).

Начало термической деструкции сополиарилефталатов обусловлено декарбоксилированием фталидных циклов: распад сдвоенных (β - и γ -) фталидных циклов начинается при температуре $\sim 350^\circ\text{C}$ [18], а одиночных (α -) фталидных циклов — при $\sim 460^\circ\text{C}$ [11, 12].

На кривых дифференциальной сканирующей калориметрии всех сополимеров II-1–II-16 в отличие от исходных полимеров I-1–I-12 отсутствуют эндотермические перегибы в области 270°C , отвечающие температурам плавления сополиарилефталатов (рис. 3). Это означает, что, как и полистирол, сополимеры II-1–II-16 обладают аморфной структурой. Распаду их полистирольных блоков соответствует эндотер-

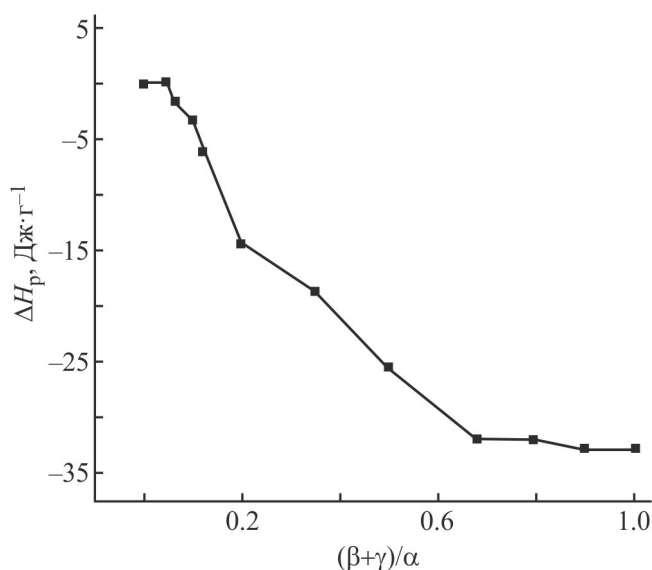


Рис. 2. Зависимость энтальпии деструкции (ΔH_p) сополиарилефталатов при 350°C от соотношения смежных [рацемических (β) и мезо- (γ)] и одиночных (α) фталидных групп.

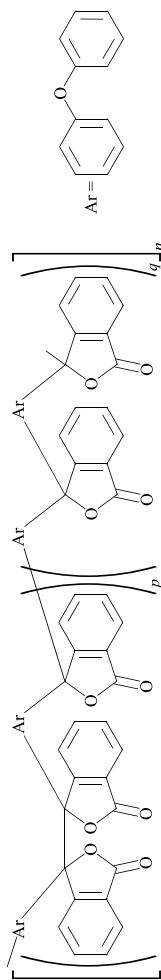
Таблица 1
Состав (со)полиариленфталидов и характеристики полученных на их основе арилленфталид-стирольных сополимеров*

Сополиарилен-фталид ^a	Соотношение сомономеров ^b	Сополимер ^c	Средневесовая молекулярная масса $M_w \cdot 10^{-3}$ (полидисперсность M_w/M_n)	Содержание звеньев стирола (фталита), мас.%	Содержание стирола, ε моль	Температура начала разложения $T_{н.р.}$, °C	Энтальпия разложения ΔH_p , Дж·г ⁻¹
Сополиариленфталид/стирол = 1:9							
I-1	1:0	II-1	68(1.6) ^d	81(19) ^d	22 ^d	380 ^d	852 ^d
I-2	10:1	II-1	34(1.7)	86(14)	17	345	1100
		II-2	83(1.6) ^d	80(20) ^d	20 ^d	370 ^d	794 ^d
I-3	4:1	II-2 (А)	70(1.6)	88(12)	38	—	—
		II-2 (Б)	—	54(46)	6	—	—
I-4	2:1	II-3	65(1.7)	85(15)	25	370	731
I-5	1:1	II-4 (А)	60(1.9)	90(10)	37	365	797
		II-4 (Б)	61(1.7)	53(47)	5	340	505
I-6	1:2	II-5	65(1.6) ^d	82(18) ^d	17 ^d	380 ^d	752 ^d
		II-5 (А)	61(1.6)	89(11)	30	370	928
I-7	1:4	II-5 (Б)	47(2.1)	46(54)	3	340	458
		II-6	72(1.7)	86(14)	21	355	925
I-8	1:7	II-7	64(1.7)	80(20)	13	360	752
I-9	1:10	II-8 (А)	71(1.6)	94(6)	46	360	1373
		II-8 (Б)	91(1.7)	49(51)	3	370	532
I-10	1:15	II-9	68(1.6) ^d	79(21) ^d	12 ^d	360 ^d	752 ^d
		II-9 (А)	63(1.6)	92(8)	35	350	803
I-11	1:20	II-9 (Б)	64(1.6)	45(55)	2	370	799
		II-10 (А)	48(1.8)	93(7)	40	340	815
I-12	0:1	II-10 (Б)	59(1.6)	56(44)	4	355	751
		II-11	49(1.9)	84(16)	15	340	913
		II-12 (А)	68(1.7)	93(7)	37	350	817
		II-12 (Б)	57(1.4)	31(69)	1	375	338

Таблица 1 (продолжение)

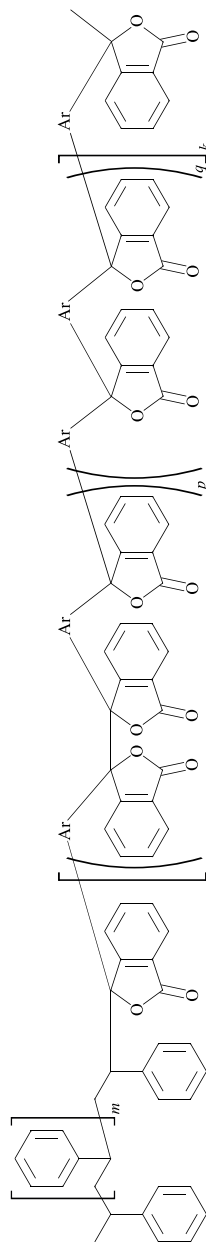
Сополиариленфталид ^a	Соотношение сомономеров ^b	Сополимер ^c	Средневесовая молекулярная масса $M_w \cdot 10^{-3}$ (полидисперсность M_w/M_n)	Содержание звеньев стирола (фталита), мас. %	Содержание стирола, ϵ моль	Температура начала разложения $T_{н.р.}, ^\circ\text{C}$	Энтальпия разложения $\Delta H_p, \text{Дж} \cdot \text{г}^{-1}$
Сополиариленфталид/стирол = 3:2							
I-1	1:0	II-13	33(1.5)	19(81)	1	330	589
I-2	10:1	II-14	54(1.4)	21(79)	1	330	203
I-5	1:1	II-15	31(2.3)	12(88)	0.5	340	125
I-12	0:1	II-16	52(1.3)	14(86)	0.5	350	—
		Полистирол	56(1.7)	—	—	300	918.9

* а — сополиариленфталиды I-1–I-12 получены поликонденсацией псевдохлорангидрида 4,4'-бис(2-карбоксибензил)дифенилоксида со смесью 3,3'-бис(4-феноксифенил)-3,3'-дифталита и дифенилоксида с разным молярным соотношением и имеют следующую общую структуру:



б — молярное соотношение 3,3'-бис(4-феноксифенил)-3,3'-дифталита и дифенилоксида в исходной мономерной смеси, использованной при синтезе сополиариленфталидов I.

с — сополимеры II-1–II-16 получены радикальной полимеризацией стирола в присутствии сополиариленфталидов I-1–I-12 и имеют следующую общую структуру:



В процессе полимеризации в ряде случаев наблюдалось расслоение реакционной смеси на прозрачную (А) и мутную (Б) фракции.

д — характеристики сополимеров II, полученных в течение 4.5 ч. Остальные образцы получены в течение 7 ч.

е — содержание стирольных звеньев в расчете на одно фталидное звено.

мический пик в области 400°C. В области 350°C вид кривых теплового потока зависит от состава [соотношения $(\beta + \gamma)/\alpha$] исходных сополиариленфталидов и соответственно от состава формирующихся в их присутствии арилленфталид-стирольных сополимеров. Так, в случае сополимера П-1 [в исходном полимере I-1 $(\beta + \gamma)/\alpha = 1$] регистрируется четкий экзотермический пик с интенсивностью намного меньшей, чем в самом полимере I-1.

Хотя и сополимеры фракций А, и сополимеры, формирующиеся в гомофазных условиях, обогащены стирольными звеньями, в составе первых на 1 моль фталидного фрагмента приходится от 30 до 46 моль стирольного, а в других — от 13 до 25 моль (табл. 1).

В ряду сополимеров фракций А, имеющих практически одинаковый состав (~35 моль стирольных звеньев на 1 моль фталидных), энтальпия деструкции на ~100 Дж·г⁻¹ меньше, чем у гомополистирола, но для П-5(А) (30 моль стирольных) практически совпадает с ΔH_p полистирола. В ряду этих сополимеров выделяется П-8(А), отличающийся от всех остальных наиболее высоким содержанием стирольных звеньев (46 моль стирольных звеньев на 1 моль фталидных), для которого энтальпия деструкции на 450 Дж·г⁻¹ выше, чем у полистирола.

Сополимеры гомофазных систем по величине энтальпии деструкции можно разделить на две группы: в первой — П-1, П-6 и П-11, во второй — П-3 и

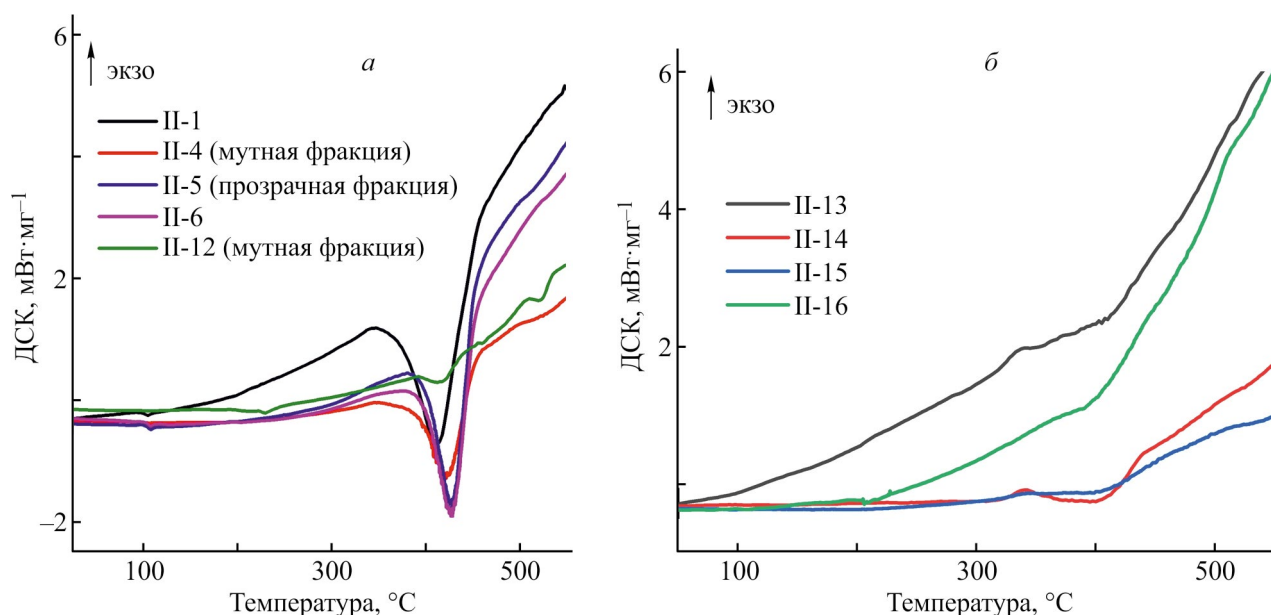


Рис. 3. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии арилленфталид-стирольных сополимеров П, синтезированных в течение 7 ч при массовом соотношении сополиариленфталид/стирол = 1:9 (а) и сополиариленфталид/стирол = 3:2 (б).

П-1 — сополимер на основе сополиариленфталид, полученного поликонденсацией псевдохлорангидрида 4,4'-бис(2-карбокисбензоил)дифенилоксида с 3,3'-бис(4-феноксифенил)-3,3'-дифталидом; П-4 — сополимер на основе сополиариленфталид, полученного поликонденсацией псевдохлорангидрида 4,4'-бис(2-карбокисбензоил)дифенилоксида со смесью 3,3'-бис(4-феноксифенил)-3,3'-дифталида и дифенилоксида с мольным соотношением 2:1; П-5 — сополимер на основе сополиариленфталид, полученного поликонденсацией псевдохлорангидрида 4,4'-бис(2-карбокисбензоил)дифенилоксида со смесью 3,3'-бис(4-феноксифенил)-3,3'-дифталида и дифенилоксида с мольным соотношением 1:1; П-6 — сополимер на основе сополиариленфталид, полученного поликонденсацией псевдохлорангидрида 4,4'-бис(2-карбокисбензоил)дифенилоксида со смесью 3,3'-бис(4-феноксифенил)-3,3'-дифталида и дифенилоксида с мольным соотношением 1:2; П-12 — сополимер на основе полиариленфталид, полученного поликонденсацией псевдохлорангидрида 4,4'-бис(2-карбокисбензоил)дифенилоксида с дифенилоксидом; П-13 — сополимер на основе сополиариленфталид, полученного поликонденсацией псевдохлорангидрида 4,4'-бис(2-карбокисбензоил)дифенилоксида с 3,3'-бис(4-феноксифенил)-3,3'-дифталидом; П-14 — сополимер на основе сополиариленфталид, полученного поликонденсацией псевдохлорангидрида 4,4'-бис(2-карбокисбензоил)дифенилоксида со смесью 3,3'-бис(4-феноксифенил)-3,3'-дифталида и дифенилоксида с мольным соотношением 10:1; П-15 — сополимер на основе сополиариленфталид, полученного поликонденсацией псевдохлорангидрида 4,4'-бис(2-карбокисбензоил)дифенилоксида со смесью 3,3'-бис(4-феноксифенил)-3,3'-дифталида и дифенилоксида с мольным соотношением 1:1; П-16 — сополимер на основе полиариленфталид, полученного поликонденсацией псевдохлорангидрида 4,4'-бис(2-карбокисбензоил)дифенилоксида с дифенилоксидом.

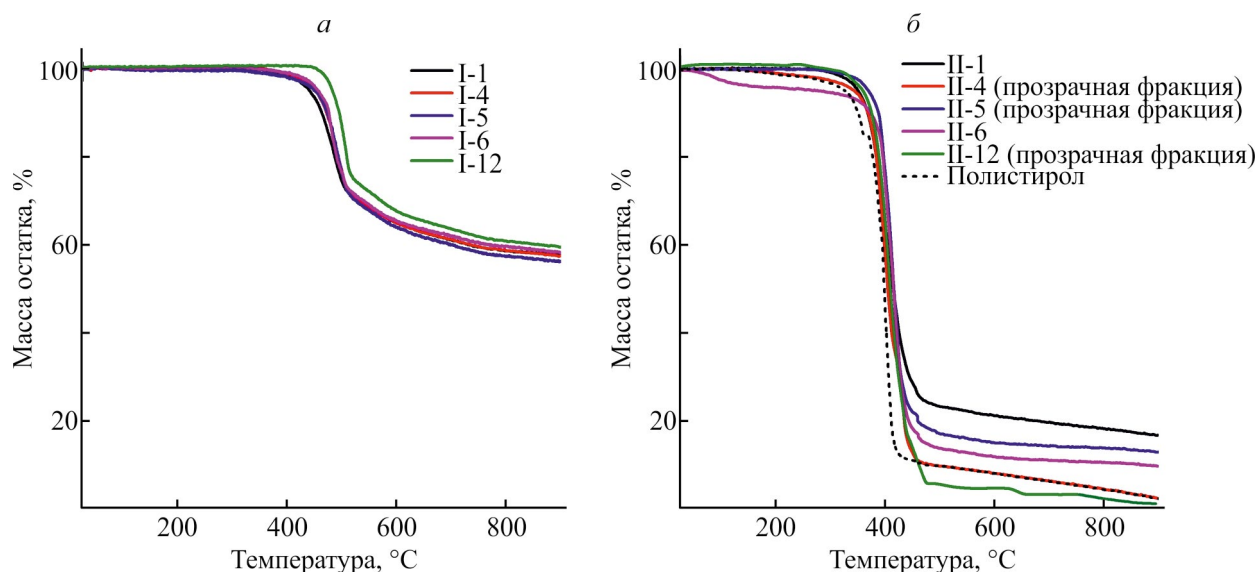


Рис. 4. Кривые термогравиметрического анализа сополиарилентфалидов I (а) и их сополимеров со стиролом II (б). I-1 — сополиарилентфалид, полученный поликонденсацией псевдохлорангидрида 4,4'-бис(2-карбоксибензоил)дифенилоксида с 3,3'-бис(4-феноксифенил)-3,3'-дифталидом; I-4 — сополиарилентфалид, полученный поликонденсацией псевдохлорангидрида 4,4'-бис(2-карбоксибензоил)дифенилоксида со смесью 3,3'-бис(4-феноксифенил)-3,3'-дифталида и дифенилоксида с мольным соотношением 2:1; I-5 — сополиарилентфалид, полученный поликонденсацией псевдохлорангидрида 4,4'-бис(2-карбоксибензоил)дифенилоксида со смесью 3,3'-бис(4-феноксифенил)-3,3'-дифталида и дифенилоксида с мольным соотношением 1:1; I-6 — сополиарилентфалид, полученный поликонденсацией псевдохлорангидрида 4,4'-бис(2-карбоксибензоил)дифенилоксида со смесью 3,3'-бис(4-феноксифенил)-3,3'-дифталида и дифенилоксида с мольным соотношением 1:2; I-12 — полиарилентфалид, полученный поликонденсацией псевдохлорангидрида 4,4'-бис(2-карбоксибензоил)дифенилоксида с дифенилоксидом; II-1 — сополимер на основе сополиарилентфалида I-1; II-4 — сополимер на основе сополиарилентфалида I-4; II-5 — сополимер на основе сополиарилентфалида I-5; II-6 — сополимер на основе сополиарилентфалида I-6; II-12 — сополимер на основе сополиарилентфалида I-12.

II-7. Энтальпии распада сополимеров первой группы близки по величине к ΔH_p гомополистирола, а сополимеров второй группы почти на 200 Дж·г⁻¹ меньше.

Сополимеры, в составе которых преобладают арилентфалидные фрагменты (сополимеры фракций Б), характеризуются меньшими значениями энтальпии распада (табл. 1), а минимальное значение ΔH_p свойственно сополимерам II-13–II-16 (получены при соотношении сополиарилентфалид/стирол = 3:2), на их кривых дифференциальной сканирующей калориметрии эндотермические пики в области 400°C слабо выражены (рис. 3, б). С одной стороны, это может быть обусловлено высокой термостабильностью арилентфалидных фрагментов, начинающих распадаться при более высоких температурах, чем полистирол. С другой — экзотермический эффект разложения дифталидных групп может частично компенсировать эндотермический эффект распада полистирольных фрагментов (при высоком содержании β - и γ -фталидных циклов).

По данным термогравиметрического анализа, температура начала разложения ($T_{н.р}$) полиарилентфалидов возрастает с 340 до 460°C по мере увеличения

α -фталидных групп в составе исходного сополиарилентфалида (рис. 4, а; табл. 2).

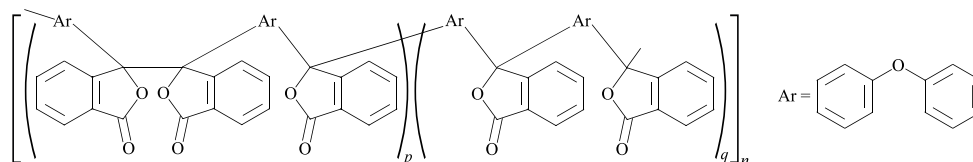
Температура начала разложения арилентфалид-стирольных сополимеров выше, чем у полистирола (300°C) (табл. 1, 2). В отличие от исходных сополиарилентфалидов I в ряду и сополимеров фракций А, и сополимеров гомогенных систем наблюдается снижение $T_{н.р}$ (с 370 до 340°C). Для сополимеров фракций Б, обогащенных фталидными фрагментами, отмечается обратная тенденция: в ряду этих сополимеров, как и в ряду полимеров I-1–I-12, $T_{н.р}$ возрастает.

Данные термогравиметрического анализа сополимеров II-1–II-12 (рис. 4, б) полностью согласуются с результатами метода дифференциальной сканирующей калориметрии. Температура начала распада II-1–II-12 на 40–80°C выше, чем у полистирола. По мере увеличения содержания α -фталидных групп в составе исходного сополиарилентфалида для сополимеров, формирующихся в гомогенных условиях (исключение — сополимер II-1), и сополимеров фракций А прослеживается снижение $T_{н.р}$; обратная закономерность, как и в случае самих I-1–I-12, характерна для сополимеров фракций Б (табл. 1, 2).

Таблица 2
Термические свойства (со)полиариленфталидов и их сополимеров со стиролом*

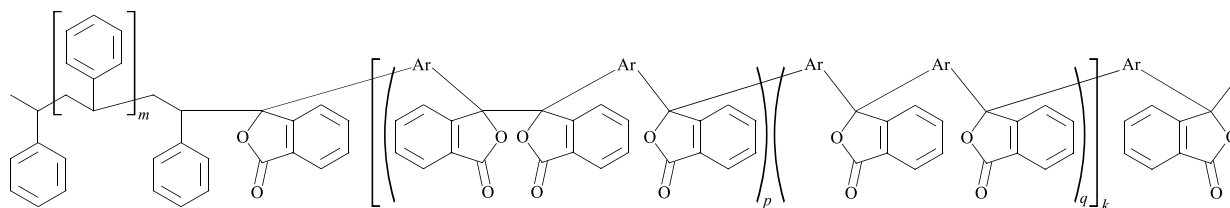
Сополиарилен-фталид ^а	Соотношение сомономеров ^б	Температура плавления $T_{пл}, ^\circ\text{C}$	Температура начала разложения $T_{н.р}, ^\circ\text{C}$	Сополимер ^с	Температура начала разложения $T_{н.р}, ^\circ\text{C}$	Остаток, ^д %
I-1	1:0	270	350	II-1	355	22
I-2	10:1	270	350	II-2 (A)	370	9
I-3	4:1	269	370	II-3	375	14
I-4	2:1	269	390	II-4 (A)	360	9
I-5	1:1	267	400	II-5 (A)	380	15
I-6	1:2	265	410	II-6	380	15
I-7	1:4	262	430	II-7	375	15
I-8	1:7	262	440	II-8 (A)	370	3
I-9	1:10	262	450	II-9 (A)	365	11
I-10	1:15	260	450	II-10 (A)	360	8
				II-10 (Б)	345	36
I-11	1:20	260	450	II-11	350	12
I-12	0:1	260	460	II-12 (A)	375	5

* а — сополиариленфталиды I-1–I-12 получены поликонденсацией псевдохлорангидрида 4,4'-бис(2-карбокисбензоил)-дифенилоксида со смесью 3,3'-бис(4-феноксифенил)-3,3'-дифталаида и дифенилоксида с разным мольным соотношением и имеют следующую общую структуру:



б — мольное соотношение 3,3'-бис(4-феноксифенил)-3,3'-дифталаида и дифенилоксида в исходной мономерной смеси, использованной при синтезе сополиариленфталидов I.

с — сополимеры II получены радикальной полимеризацией стирола в присутствии сополиариленфталидов I и имеют следующую общую структуру:



В процессе полимеризации в ряде случаев наблюдалось расслоение реакционной смеси на прозрачную (А) и мутную (Б) фракции.

д — масса остатка после разложения при 900°C.

Выводы

Эксперименты показали, что эндотермический эффект распада полистирольных блоков сополимеров частично компенсируется экзотермическим эффектом разложения фталидных фрагментов цепи. Наименьшей энтальпией деструкции характеризу-

ются сополимеры, в составе которых преобладают арилентфталидные фрагменты (~12–20 мас% стирольных звеньев). Температура начала разложения сополимеров с высоким содержанием стирольных звеньев (~80–90 мас%) снижается с 370 до 340°C по мере увеличения одиночных фталидных групп в составе исходных сополиарилентфталидов, а для сополимеров,

содержащих ~30–50 мас% стирольных звеньев, — возрастает с 340 до 380°C.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия» Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН и Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий».

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по темам «Синтез и свойства (со)полиарилефталидов с различным типом присоединения фталидных групп («голова к голове» и «голова к хвосту»)» (№ 122031400279-9, FMRS-2022-0049) и «Разработка современных технологий, цифровых методов анализа и моделей, предназначенных для работы с большими объемами разрозненной биохимической, химической и технической информации с учетом и без учета влияния внешних условий» (FZWU-2023-0002).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Р. Х. Юмагулова провела сбор литературных данных, принимала участие в интерпретации экспериментальных результатов термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии, сформулировала выводы работы; Т. А. Янгиров осуществил синтез образцов сополиарилефталидов, выполнил инструментальное исследование их термической стабильности методом термогравиметрического анализа, провел сравнительный анализ энтальпий деструкции сополиарилефталидов; А. Р. Аюпова осуществила синтез образцов ариллефталид-стирольных сополимеров и исследование их строения методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, провела сравнительный анализ энтальпий деструкции ариллефталид-стирольных сополимеров; Е. М. Захарова выполнила инструментальное исследование термических свойств образцов всех полимеров методом дифференциальной сканирующей

калориметрии, а также термической стабильности ариллефталид-стирольных сополимеров методом термогравиметрического анализа, интерпретировала полученные результаты; В. А. Крайкин обосновал концепцию статьи, осуществил постановку цели и задачи работы, принимал участие в интерпретации всех экспериментальных результатов.

Информация об авторах

Юмагулова Роза Хайбуловна, д.х.н., с.н.с. УФИХ УФИЦ РАН

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3596-1875>

Янгиров Тагир Айратович, к.х.н., с.н.с. УФИХ УФИЦ РАН

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7267-9716>

Аюпова Альфия Равкатовна, м.н.с. УФИХ УФИЦ РАН

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0479-4250>

Захарова Елена Михайловна, к.х.н., н.с. УФИХ УФИЦ РАН, УУНиТ

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5266-4026>

Крайкин Владимир Александрович, д.х.н., г.н.с. УФИХ УФИЦ РАН

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8826-8885>

Список литературы

- [1] Виноградова С. В., Васнев В. А., Выгодский Я. С. Кардовые полигетероарилены. Синтез, свойства и своеобразие // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 3. С. 266–295. <https://www.elibrary.ru/movbmt> [Vinogradova S. V., Vasnev V. A., Vygodskii Ya. S. Cardo polyheteroarylenes. Synthesis, properties, and characteristic features // Russ. Chem. Rev. 1996. V. 65. N 3. P. 249–277. <https://doi.org/10.1070/RC1996v065n03ABEH000209> <https://www.elibrary.ru/ldyjyx>].
- [2] Виноградова С. В., Васнев В. А. Тенденции развития поликонденсации и конденсационных полимеров // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 5. С. 526–541. <https://www.elibrary.ru/hqubup> [Vinogradova S. V., Vasnev V. A. Trends in the development of polycondensation and condensation polymers // Russ. Chem. Rev. 2004. V. 73. N 5. P. 487–500. <https://doi.org/10.1070/RC2004v073n05ABEH000884> <https://www.elibrary.ru/zcnubp>].
- [3] Сапожников Д. А., Выгодский Я. С. Успехи в области поликонденсации и конденсационных полимеров // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. 2015. Т. 57. № 4. С. 231–248. <https://doi.org/10.7868/S2308113915040117> <https://www.elibrary.ru/txvnbr>

- [Sapozhnikov D. A., Vygodskii Y. S. Achievements in polycondensation and condensation polymers // Polym. Sci. Ser. B. 2015. V. 57. N 4. P. 275–291. <https://doi.org/10.1134/S1560090415040119> <https://www.elibrary.ru/uonrzp>].
- [4] Чалых А. Е., Степаненко В. Ю., Будылин Н. Ю., Щербина А. А., Иванов И. В., Мелешко Т. К., Якиманский А. В. Энергетические характеристики поверхности пленок молекулярных щеток на основе полиимида и полметилметакрилата // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. 2016. Т. 58. № 3. С. 246–254. <https://doi.org/10.7868/S2308112016030044> <https://www.elibrary.ru/vtqhxd> [Chalykh A. E., Stepanenko V. Y., Budylin N. Y., Shcherbina A. A., Ivanov I. V., Meleshko T. K., Yakimansky A. V. Surface-energy characteristics of films of molecular brushes based on polyimide and poly(methyl methacrylate) // Polym. Sci. Ser. A. 2016. V. 58. N 3. P. 336–344. <https://doi.org/10.1134/S0965545X16030044> <https://www.elibrary.ru/wvkkxkx>].
- [5] Мелешко Т. К., Пулялина А. Ю., Тянь Н. С., Полоцкая Г. А., Иванов И. В., Кукаркина Н. В., Тойкка А. М., Якиманский А. В. Молекулярные полиимидные щетки как новый мембранный материал для процессов переработки // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. 2017. Т. 59. № 2. С. 143–153. <https://doi.org/10.7868/S2308113917020164> <https://www.elibrary.ru/yivznn> [Meleshko T. K., Tyan N. S., Polotskaya G. A., Ivanov I. V., Kukarkina N. V., Yakimansky A. V., Pulyalina A. Y., Toikka A. M. Molecular polyimide brushes as a novel membrane material for pervaporation processes // Polym. Sci. Ser. B. 2017. V. 59. N 2. P. 183–193. <https://doi.org/10.1134/S1560090417020063> <https://www.elibrary.ru/xnijyo>].
- [6] Выгодский Я. С., Матиева А. М., Волкова Т. В., Сахарова А. А., Сапожников Д. А. (Со)полимеризация стирола в присутствии полигетероариленов // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. 2004. Т. 46. № 4. С. 604–614. <https://www.elibrary.ru/oqoiwz> [Vygodskii Y. S., Matieva A. M., Volkova T. V., Sakharova A. A., Sapozhnikov D. A. (Co)polymerization of styrene in the presence of polyheteroarylenes // Polym. Sci. Ser. A. 2004. V. 46. N 4. P. 352–360. <https://www.elibrary.ru/limwbp>].
- [7] Выгодский Я. С., Сахарова А. А., Матиева А. М. Новые полимерные системы, получаемые полимеризацией акрилатов, содержащих растворенные полиимиды // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. 1998. Т. 40. № 8. С. 1394–1397. <https://www.elibrary.ru/mpajgh> [Vygodskii Y. S., Sakharova A. A., Matieva A. M. New polymeric systems prepared by polymerization of acrylates containing dissolved polyimides // Polym. Sci. Ser. B. 1998. V. 40. N 8. P. 282–285. <https://www.elibrary.ru/levitl>].
- [8] Сапожников Д. А., Волкова Т. В., Сахарова А. А., Гасанов Р. Г., Voytekunas V. Yu., Abadie M. J. M., Sanchez J.-Y., Выгодский Я. С. Фотополимеризация (мет)акрилатов в присутствии полигетероариленов // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. 2009. Т. 51. № 2. С. 286–297. <https://www.elibrary.ru/jvslvj> [Sapozhnikov D. A., Volkova T. V., Sakharova A. A., Gasanov R. G., Voytekunas V. Yu., Abadie M. J. M., Sanchez J. Y., Vygodskii Y. S. Photopolymerization of (meth)acrylates in the presence of polyheteroarylenes // Polym. Sci. Ser. B. 2009. V. 51. N 1–2. P. 1–12. <https://doi.org/10.1134/S1560090409010011> <https://www.elibrary.ru/lsgfd>].
- [9] Сапожников Д. А., Попова Н. А., Выгодский Я. С. Полимеризация метилметакрилата и стирола в присутствии полиимидов с алифатическими фрагментами в основной цепи // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. 2013. Т. 55. № 10. С. 1301–1306. <https://doi.org/10.7868/S0507547513080114> <https://www.elibrary.ru/qzxfbt> [Sapozhnikov D. A., Popova N. A., Vygodskii Y. S. Polymerization of methyl methacrylate and styrene in the presence of polyimides containing aliphatic moieties in the backbone // Polym. Sci. Ser. B. 2013. V. 55. N 9–10. P. 541–545. <https://doi.org/10.1134/S1560090413080058> <https://www.elibrary.ru/skxxbt>].
- [10] Сапожников Д. А., Байминов Б. А., Выгодский Я. С. Сополимеры N-винил-2-пирролидона и конденсационных полимеров // ДАН. 2016. Т. 468. № 4. С. 408–412. <https://doi.org/10.7868/S0869565216110141> <https://www.elibrary.ru/vylweh> [Sapozhnikov D. A., Baiminov B. A., Vygodskii Y. S. Copolymers of N-vinyl-2-pyrrolidone and condensation polymers // Doklady Chemistry. 2016. V. 468. N 2. P. 169–173. <https://doi.org/10.1134/S0012500816040066> <https://www.elibrary.ru/wtqgix>].
- [11] Салазкин С. Н. Ароматические полимеры на основе псевдохлорангидридов // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. 2004. Т. 46. № 7. С. 1244–1269. <https://www.elibrary.ru/oqobzt> [Salazkin S. N. Aromatic polymers based on pseudoacid chlorides // Polym. Sci. Ser. B. 2004. V. 46. N 7–8. P. 203–223. <https://www.elibrary.ru/litgdr>].
- [12] Салазкин С. Н., Шапошникова В. В., Мачуленко Л. Н., Гилева Н. Г., Крайкин В. А., Лачинов А. Н. Синтез полиарилефталидов, перспективных в

- качестве «умных» полимеров // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. 2008. Т. 50. № 3. С. 399–417. <https://www.elibrary.ru/ijkoml>
- [Salazkin S. N., Shaposhnikova V. V., Machulenko L. N., Gileva N. G., Kraikin V. A., Lachinov A. N. Synthesis of polyarylenephthalides prospective as smart polymers // Polym. Sci. Ser. A. 2008. V. 50. N 3. P. 243–259. <https://doi.org/10.1134/S0965545X08030024> <https://www.elibrary.ru/bipxij>].
- [13] Янгиров Т. А., Абдуллин Б. М., Фатыхов А. А., Захарова Е. М., Салазкин С. Н., Крайкин В. А. Сополиарилефталиды дифенилоксидного ряда с разным соотношением фталидных и дифталидных групп // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. 2021. Т. 63. № 1. С. 16–24. <https://doi.org/10.31857/S2308113921010083> <https://www.elibrary.ru/twqnjt>
- [Yangirov T. A., Abdullin B. M., Fatykhov A. A., Zakharova E. M., Kraikin V. A., Salazkin S. N. Diphenyl oxide copolyarylenephthalides with different ratio of phthalide and diphtalide groups // Polym. Sci. Ser. B. 2021. V. 63. N 1. P. 13–21. <https://doi.org/10.1134/S1560090421010085> <https://www.elibrary.ru/axtazw>].
- [14] Wolfe J. F., Stille J. K. The synthesis and solution properties of aromatic polymers containing 2,4-quinoline units in the main chain // Macromolecules. 1976. V. 9. N 3. P. 489–496. <https://doi.org/10.1021/ma60051a020>
- [15] Yangirov T. A., Fatykhov A. A., Sedova E. A., Ivanov S. P., Kraikin V. A., Khalilov L. M., Meshcheryakova E. S., Salazkin S. N. The rotameric (R*,S*)- and (R*,R*)-biaryl-3,3'-diphthalides of polyphenylene series // Tetrahedron. 2019. V. 75. N 9. P. 1282–1292. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2019.01.043> <https://www.elibrary.ru/aavboq>
- [16] Аюпова А. Р., Янгиров Т. А., Абдуллин Б. М., Юмагулова Р. Х., Фатыхов А. А., Крайкин В. А. Сополиарилефталиды в реакции термической полимеризации стирола // Изв. АН. Сер. хим. 2021. Т. 70. № 9. С. 1804–1815. <https://www.elibrary.ru/pbwjgg>
- [Ayupova A. R., Yangirov T. A., Abdullin B. M., Yumagulova R. Kh., Fatykhov A. A., Kraikin V. A. Copoly(arylenephthalides) in the thermal polymerization of styrene // Russ. Chem. Bull. 2021. V. 70. N 9. P. 1804–1815. <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3286-0> <https://www.elibrary.ru/lxfwym>].
- [17] Аюпова А. Р., Янгиров Т. А., Юмагулова Р. Х., Фатыхов А. А., Крайкин В. А. Влияние условий синтеза на закономерности формирования ариленфталид-стирольных сополимеров // ЖОХ. 2022. Т. 92. № 6. С. 915–924. <https://doi.org/10.31857/S0044460X22060117> <https://www.elibrary.ru/cngyld>
- [Ayupova A. R., Yangirov T. A., Yumagulova R. Kh., Fatykhov A. A., Kraikin V. A. Effect of synthesis conditions on the formation regularities of arylenephthalide-styrene copolymers // Russ. J. Gen. Chem. 2022. V. 92. N 6. P. 996–1004. <https://doi.org/10.1134/S1070363222060111> <https://www.elibrary.ru/xohkri>].
- [18] Kraikin V. A., Yangirov T. A., Fatykhov A. A., Ivanova V. P., Sedova E. A., Gileva N. G., Ionova I. A. Polyarylenediphthalides: A new class of phthalide-type polyheteroarylenes // High Performance Polym. 2017. V. 29. N 6. P. 677–690. <https://doi.org/10.1177/0954008317698031> <https://www.elibrary.ru/uxqbch>