

# ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ АРИЛЕНФТАЛИД-СТИРОЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ

© 2022 г. А. Р. Аюпова<sup>а</sup>, Т. А. Янгиров<sup>а</sup>, Р. Х. Юмагулова<sup>а,\*</sup>, А. А. Фатыхов<sup>а</sup>, В. А. Крайкин<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук,  
пр. Октября 71, Уфа, 450054 Россия

\*e-mail: jmagulova@anrb.ru

Поступило в редакцию 10 февраля 2022 г.

После доработки 10 февраля 2022 г.

Принято к печати 10 марта 2022 г.

Проведена реакция термоиницированной полимеризации стирола при 120°C в присутствии полиарил-ленфталидов, включающих дифенилоксидные фрагменты с различным соотношением двух смежных (*голова к голове*) и одиночных (*голова к хвосту*) фталидных групп. Изучена зависимость характеристик полимеризационной системы и состава продуктов реакции от строения и молекулярной массы исходных сополиарил-ленфталидов, от времени реакции и от массового соотношения компонентов смеси. Приведены данные структурно-морфологических исследований сополимеров различного состава.

**Ключевые слова:** сополиарил-ленфталиды, стирол, термоиницированная полимеризация

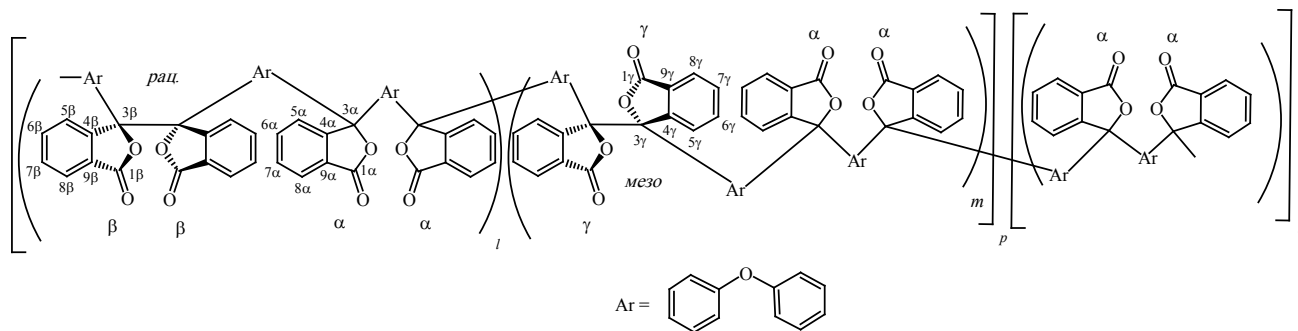
**DOI:** 10.31857/S0044460X22060117, **EDN:** CNGYLD

Сополимеры блочного строения обладают способностью к микрофазному разделению и образованию пространственно-упорядоченных структур [1–7]. Материалы на основе таких сополимеров востребованы в разных областях, а их применение в электронике и медицине называют революционным [8–19]. Пример эффективного использования амфифильных частиц – векторная доставка РНК блок-сополимером на основе полистирола и полиакриламида [9]. Высвобождение микроРНК происходит под действием L-глутатиона при комнатной температуре. Описан принцип создания наноконтейнеров на основе дисперсий блок-сополимерных частиц, в которых лекарство (доксорубин) присоединено к гидрофобному блоку лабильной ковалентной связью [10]. Способность дисперсий частиц некоторых амфифильных блок-сополимеров обратимо изменять морфологию при изменении температуры применяется при создании термочувствительных гелей, обладающих бакте-

рицидными свойствами [11], и при стерилизации гелей [12].

Современные синтетические методы позволяют получать сополимеры различной структуры и варьировать их функциональные свойства. Линейные блок-сополимеры могут быть синтезированы практически всеми известными методами полимеризации. Предпочтительным методом получения блочных сополимеров остается радикальная полимеризация, чему способствовали успехи в области «псевдоживой» (контролируемой) радикальной полимеризации [3, 20–23]. Большое количество блок-сополимеров получено методом поликонденсации, который имеет ряд преимуществ перед полимеризационным методом [1, 2, 24–31]. Поликонденсация позволяет получать практически неограниченное число полимерных материалов путем изменения природы мономеров и их соотношения, управлять молекулярно-массовым распределением и в некоторых случаях – тактичностью

Схема 1.



$$p = 0, 1, 2, 4, 10; q = 0, 1, 2, 4, 7, 10, 15, 20.$$

(со)полимеров. Совмещение методов радикальной полимеризации и поликонденсации открывает новые возможности для получения блочных сополимеров.

При радикальной термopolyмеризации (100–120°C) конденсационных полиимидов с виниловыми мономерами (метилметакрилат, аллилметакрилат, стирол и др.) формируются сополимеры за счет образования ковалентной связи между карбоцепной полимерной матрицей и полиимидом, при этом гомополимер винилового мономера отсутствует даже в присутствии малых добавок (4 мас%) полигетероарилена [32–43]. Синтез проводят с использованием радикального инициатора – динитрила азобисизомаляной кислоты (AIBN) [32–35], либо иницирующих систем: двухкомпонентной (циклогексилпероксидкарбонат–AIBN, 1:1, [36–40]) или окислительно-восстановительной (бензоилпероксид–третичный ароматический амин [41]). Исследована радикальная фотополимеризация (мет)акрилатов [42, 43] в присутствии растворенного в мономере полиимиды с использованием фотоинициатора IRGACURE-1700. Увеличение размера алифатического радикала в составе полиимиды приводит к формированию оптически неоднородных полимерных блоков.

Поликонденсационные полиарилефталиды (ПАФ) выступают в роли инициаторов и ингибиторов радикальной полимеризации стирола [7]. Одновременное протекание этих реакций приводит к образованию арилфталид-стирольных блок-сополимеров, склонных к микрофазному

разделению. В ходе эксперимента образование дисперсий частиц сополимеров можно наблюдать по расслоению реакционной смеси, состоящей из стирола и полиарилефталидов, растворенных в циклогексаноне, на две жидкие фазы, одна из которых (верхняя преобладающая – фракция А) – прозрачная, а вторая, более вязкая (нижняя минорная – фракция Б) – мутная. Фазовое состояние системы и скорость образования фракции Б (в случае двухфазных систем) зависят от состава полиарилефталидов (от соотношения  $q:p$ ).

Макромолекулы полиарилефталидов (схема 1) построены из дифенилоксидных фрагментов, чередующихся либо с одиночными  $\alpha$  (в звеньях  $q$ ), либо с одиночными  $\alpha$  и двумя смежными  $\beta$  и  $\gamma$  фталидными циклами (в звеньях  $p$ ). Две смежные фталидные группы связаны между собой через узловые четвертичные атомы углерода связью  $sp^3-sp^3$  в рацемические ( $\pm$ ) и мезо-конфигурации соответственно [44]. Анализ данных, полученных нами ранее [7], свидетельствует, что менее термически устойчивые блоки  $p$  формируют фракцию А, а более термостойкие блоки  $q$  – фракцию Б.

Использованные полиарилефталиды [7] были получены интербиополиконденсацией при 80–90°C 3,3'-бис(4-феноксифенил)-3,3'-дифталиды и дифенилоксида с интермономером – псевдодихлорангидридом, полученным кипячением 4,4'-оксисибис(2-бензоилкарбонилбензойной кислоты) в чистом хлористом тиониле [44].

В продолжение работы [7] нами изучены полиарилефталиды, в синтезе которых при 70°C

участвовал псевдодихлорангидрид, полученный в смеси тионилхлорида с дихлорэтаном. Полиариленфталиды с различным соотношением одиночных и двух смежных фталидных (мезо- и рацемических) групп в полимерной цепи в зависимости от условий синтеза различаются морфологической структурой, физико-механическими и термическими характеристиками [44]. Поэтому было важно установить, насколько отличается поведение полиариленфталидов, имеющих различные структуру и свойства, при взаимодействии со стиролом и изучить закономерности образования арилфталид-стирольных сополимеров в различных условиях.

В серии экспериментов изменялись следующие параметры процесса: (1) массовое соотношение полиариленфталидов и стирола (ПАФ–стирол), (2) концентрация полимеризационной смеси (ПАФ + стирол), (3) время реакции ( $\tau$ ).

**Влияние массового соотношения ПАФ–стирол.** Вне зависимости от состава (от соотношения  $q:p$ ) полиариленфталиды с молекулярной массой  $\sim 70\text{--}100$  кДа (табл. 1) формируют двухфазные системы. Расслоение реакционной смеси наблюдается в присутствии полиариленфталидов, в макроцепях которых  $q:p \geq 7$  (за исключением ПАФ11), хотя молекулярная масса этих соединений всего  $\sim 20\text{--}30$  кДа. В аналогичных условиях полиариленфталиды [7] вне зависимости от величин их молекулярной массы образуют двухфазные системы при  $q:p \geq 4$ , и, чем больше  $q:p$ , тем раньше появляется фракция Б.

Состав полиариленфталидов оказывает влияние на соотношение масс сополимеров в двух жидких фазах (рис. 1). В присутствии ПАФ с  $q:p \leq 1$  в реакционной массе верхней фазы формируется в  $\sim 5\text{--}6$  раз больше сополимера (фракция А), чем в нижней (фракция Б). В остальных двухфазных системах соотношение масс сополимеров во фракциях А и Б увеличивается с 2 до 5 по мере увеличения  $q$ -звеньев в макроцепях исходных полиариленфталидов. При соотношении полиариленфталид–стирол 3:2 фазовое состояние реакционной смеси не зависит ни от состава, ни от молекулярной массы полиариленфталидов: во всех случаях до завершения полимеризации система остается гомогенной. Выход сополимера в этих системах в  $\sim 1.5$  раза больше, чем при соотношении ПАФ:стирол = 1:9.

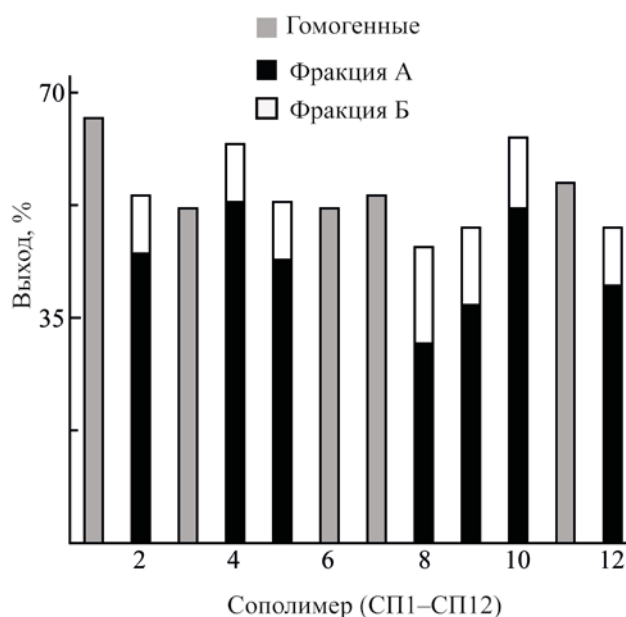
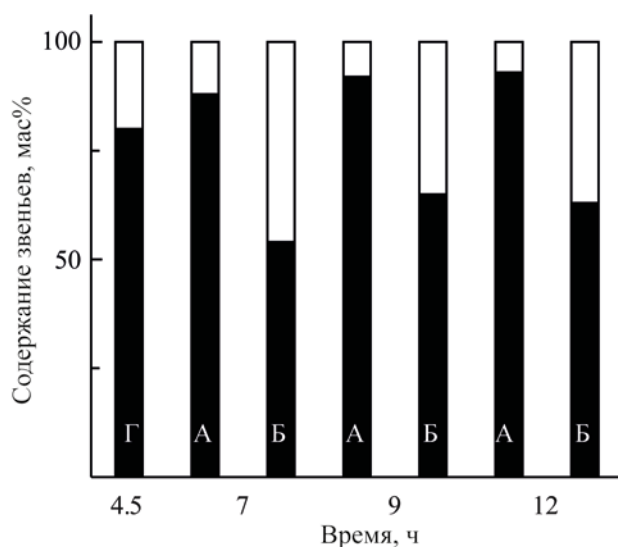


Рис. 1. Выход арилфталид-стирольных сополимеров (СП).

Сополимеры, формирующиеся в гомогенных условиях, и макромолекулы сополимеров фракций А состоят преимущественно из стирольных звеньев, тогда как в сополимерах фракции Б количество фталидных звеньев сопоставимо с количеством стирольных (табл. 2). Арилфталид-стирольные сополимеры, полученные ранее [7], имеют такой же состав. В макроцепях сополимеров, формирующихся в системах ПАФ–стирол, 3:2, массовая концентрация арилфталидных звеньев в  $\sim 6\text{--}7$  раз выше стирольных (табл. 2).

Таблица 1. Состав и молекулярная масса исходных полиариленфталидов (ПАФ) [44]

| ПАФ   | $p:q$ | $M_w \times 10^{-3}$ | $M_w/M_n$ |
|-------|-------|----------------------|-----------|
| ПАФ1  | 1:0   | 35                   | 3.7       |
| ПАФ2  | 10:1  | 71                   | 3.9       |
| ПАФ3  | 4:1   | 30                   | 3.4       |
| ПАФ4  | 2:1   | 73                   | 3.1       |
| ПАФ5  | 1:1   | 100                  | 3.6       |
| ПАФ6  | 1:2   | 34                   | 2.4       |
| ПАФ7  | 1:4   | 27                   | 2.2       |
| ПАФ8  | 1:7   | 84                   | 6.3       |
| ПАФ9  | 1:10  | 34                   | 3.6       |
| ПАФ10 | 1:15  | 17                   | 2.2       |
| ПАФ11 | 1:20  | 13                   | 2.3       |
| ПАФ12 | 0:1   | 26                   | 2.9       |

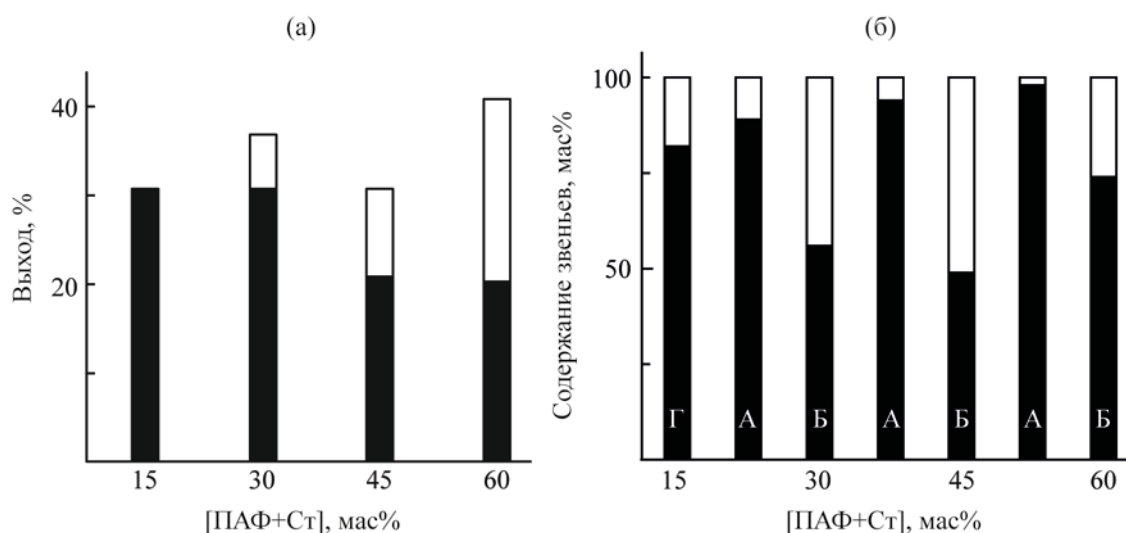


**Рис. 2.** Доля стирольных (■) и фталидных (□) звеньев в сополимере, полученном в гомогенных условиях (Г), и в сополимерах во фракциях А и Б в зависимости от продолжительности реакции.

**Влияние времени реакции (на примере ПАФ2).** При соотношении ПАФ:стирол = 1:9 в течение первой половины эксперимента ( $\tau \leq 4.5$  ч) не зависимо от состава и молекулярной массы полиарилефталата все исследованные системы гомогенные. В дальнейшем ( $4.5 \leq \tau \leq 7$  ч) система либо сохраняет гомогенное состояние, либо становится двухфазной в зависимости от состава и молеку-

лярной массы полиарилефталата. Увеличение времени полимеризации до 9 и 12 ч влияет только на выход сополимера: он в  $\sim 1.3$  раза больше, чем за 7 ч реакции. В составе всех сополимеров, выделенных в течение первой половины процесса, преобладают ( $\sim 80$  мас%) стирольные звенья (рис. 2). При увеличении времени полимеризации с 7 до 9 и 12 ч в макроцепях всех сополимеров возрастает доля стирольных звеньев и снижается доля арилфталидных звеньев.

**Влияние концентрации полимеризационной смеси ПАФ + стирол (на примере ПАФ8).** При соотношении ПАФ:стирол = 1:9 изменение концентрации их смеси в растворе (увеличение с 45 до 60 мас% или, наоборот, разбавление в 1.5 раза) не сказывается на фазовом состоянии реакционной смеси: сохраняется гомогенное или двухфазное состояние, наблюдаемое при 45 мас%. Тем не менее, изменяется соотношение масс сополимеров, формирующихся в двух жидких фазах (рис. 3а). При увеличении концентрации смеси образуется одинаковое количество сополимеров во фракциях А и Б, а при разбавлении соотношение масс этих сополимеров различается в 5 раз. При разбавлении исходного раствора в 3 раза система представляет собой гомогенную смесь в течение всего процесса, а масса сополимера, образовавшегося в этих условиях, совпадает с массой сополимера фракции А, полученного в растворе с кон-



**Рис. 3.** Зависимость выхода (а) и состава (б) сополимеров в гомогенных условиях (Г) и сополимеров во фракциях А и Б от концентрации полимеризационной смеси. (а), ■ – фракция А, □ – фракция Б; (б), ■ – Ст, □ – Фт.

Таблица 2. Состав и характеристики ариленфталид-стирольных сополимеров (СП)<sup>а</sup>

| Сополимер                 | Конверсия стирола, % | Доля звеньев Ст (Фт), мас% |                      | Количество Ст <sup>б</sup> , моль |                 |
|---------------------------|----------------------|----------------------------|----------------------|-----------------------------------|-----------------|
|                           |                      | гравиметрия                | ИК                   | ЯМР <sup>1</sup> H                | ИК              |
| ПАФ–стирол, 1:9 (45 мас%) |                      |                            |                      |                                   |                 |
| СП1                       | 42 <sup>в</sup>      | 79 (21) <sup>в</sup>       | 81 (19) <sup>в</sup> | 12 <sup>в</sup>                   | 22 <sup>в</sup> |
|                           | 63                   | 85 (15)                    | 86 (14)              | 12                                | 17              |
| СП2А                      | 50 <sup>г</sup>      | 82 (18) <sup>г</sup>       | 88 (12)              | 28                                | 38              |
| СП2В                      |                      |                            | 54 (46)              | 3                                 | 6               |
| СП3                       | 46                   | 81 (19)                    | 85 (15)              | 16                                | 25              |
| СП4А                      | 58 <sup>г</sup>      | 84 (16) <sup>г</sup>       | 90 (10)              | 27                                | 37              |
| СП4В                      |                      |                            | 53 (47)              | 3                                 | 5               |
| СП5                       | 43 <sup>в</sup>      | 80 (20) <sup>в</sup>       | 82 (18) <sup>в</sup> | 15 <sup>в</sup>                   | 17 <sup>в</sup> |
| СП5А                      | 49 <sup>г</sup>      | 81 (19) <sup>г</sup>       | 89 (11)              | 28                                | 30              |
| СП5В                      |                      |                            | 46 (54)              | 3                                 | 3               |
| СП6                       | 47                   | 82 (18)                    | 86 (14)              | 19                                | 21              |
| СП7                       | 49                   | 82 (18)                    | 80 (20)              | 14                                | 13              |
| СП8А                      | 40 <sup>г</sup>      | 78 (22) <sup>г</sup>       | 94 (6)               | 49                                | 46              |
| СП8В                      |                      |                            | 49 (51)              | 7                                 | 3               |
| СП9                       | 38 <sup>в</sup>      | 77 (23) <sup>в</sup>       | 79 (21) <sup>в</sup> | 11 <sup>в</sup>                   | 12 <sup>в</sup> |
| СП9А                      | 45 <sup>г</sup>      | 80 (20) <sup>г</sup>       | 92 (8)               | 34                                | 35              |
| СП9В                      |                      |                            | 45 (55)              | 2                                 | 2               |
| СП10А                     | 59 <sup>г</sup>      | 84 (16) <sup>г</sup>       | 93 (7)               | 39                                | 40              |
| СП10В                     |                      |                            | 56 (44)              | 4                                 | 4               |
| СП11                      | 33                   | 82 (18)                    | 84 (16)              | 13                                | 15              |
| СП12А                     | 44 <sup>г</sup>      | 80 (20) <sup>г</sup>       | 93 (7)               | 40                                | 37              |
| СП12В                     |                      |                            | 31 (69)              | 1                                 | 1               |
| ПАФ–стирол, 3:2 (45 мас%) |                      |                            |                      |                                   |                 |
| СП2                       | 23                   | 14 (86)                    | 21 (79)              | 0.5                               | 1               |
| СП5                       | 18                   | 10 (90)                    | 12 (88)              | 0.4                               | 0.5             |
| СП12                      | 22                   | 13 (87)                    | 14 (86)              | 0.4                               | 0.5             |
| ПС                        | 62                   | –                          | –                    | –                                 | –               |

<sup>а</sup> Время реакции – 7 ч.<sup>б</sup> Доля стирольных звеньев в расчете на одно фталидное звено.<sup>в</sup> Характеристики сополимеров, полученных в течение 4.5 ч.<sup>г</sup> Суммарные значения для сополимеров, состоящих из фракций А и Б.

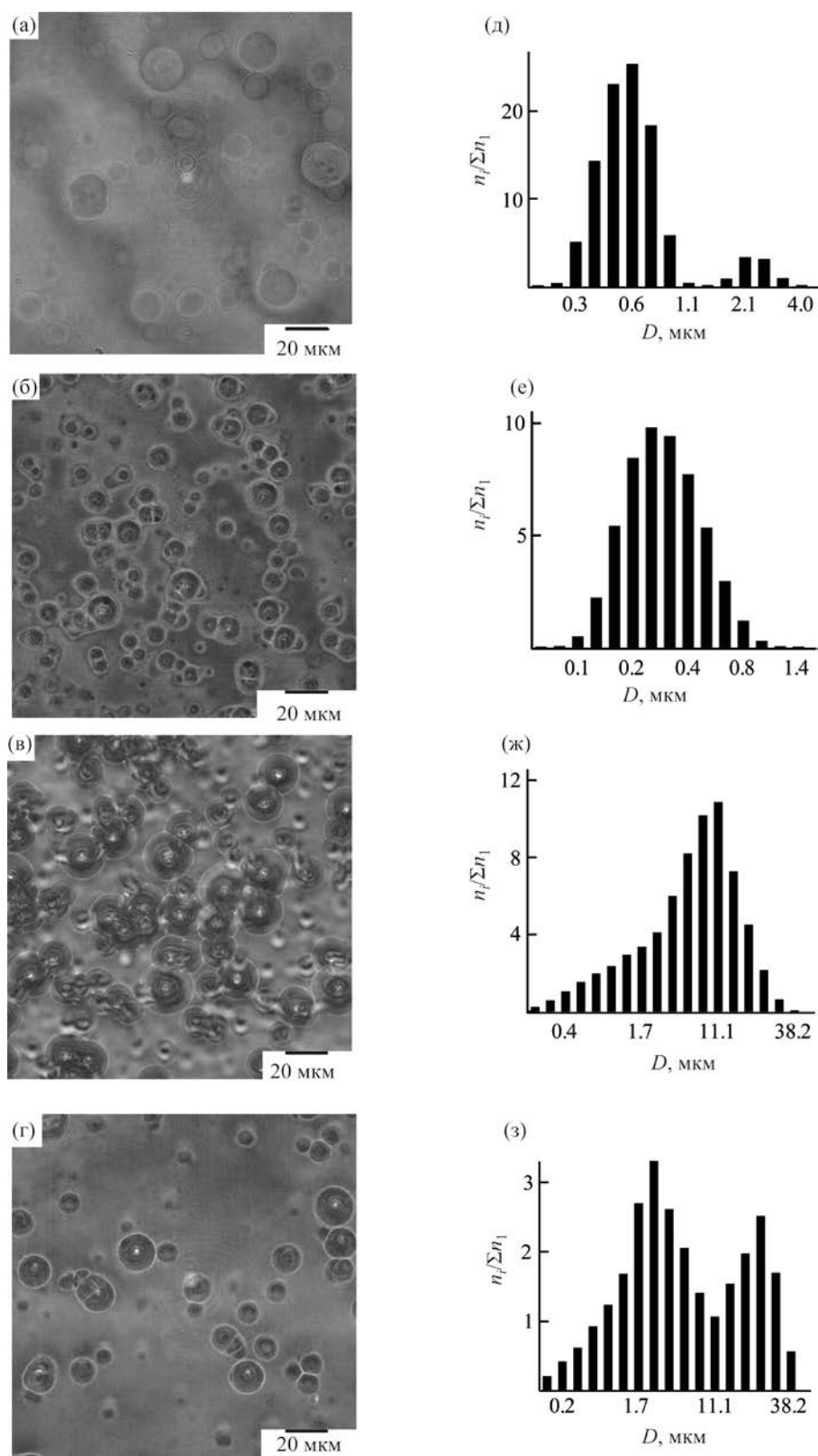
центрацией смеси ПАФ–стирол 30 мас%, а также с массой сополимеров, выделенных во всех системах в течение первой половины процесса.

В сополимерах, полученных при полимеризации смеси с концентрацией ПАФ–стирол 60 мас%, доля арилфталидных звеньев (и во фракции А, и во фракции Б) заметно ниже (в ~2–3 раза), чем в сополимерах, полученных в растворе с концентрацией смеси 45 мас% (рис. 3б). Разбавление исходного раствора в 1.5 раза способствует увеличению концентрации фталидных звеньев в сополимере

фракции А и понижению их доли во фракции Б. При разбавлении в 3 раза образуется сополимер, состав которого идентичен составу сополимера, формирующегося во всех системах в течение первой половины реакции.

#### Морфологическая структура сополимеров.

На микрофотографиях (рис. 4а–г) видно, что все микрофазно разделенные пленки сополимеров имеют глобулярно-визукулярную морфологию. В зависимости от соотношения  $q:p$  в исходных сополиариленфталитах изменяется размер сфе-



**Рис. 4.** Микрофотографии морфологической структуры (а–г) ариленфталид-стирольных сополимеров (СП) и распределение частиц (д–з) в их бензольных растворах (0.1 мас%): СП1 (а, д), СП3 (б, е), СП7 (в, ж), СП12А (г, з).

**Таблица 3.** Величины удельных  $E^{1\%}_{1\text{см}}$  и молярных ( $\epsilon$ ) коэффициентов экстинкции полистирола (ПС) и полиариленфталидов ПАДФ и ПАФ12

| Полимер | $M$ ,<br>г/моль | $E^{1\%}_{1\text{см}}$ ,<br>л/(г·см) | $\epsilon$ ,<br>л/(моль·см) |
|---------|-----------------|--------------------------------------|-----------------------------|
| ПС      | 104.15          | 0.6                                  | 60                          |
| ПАДФ    | 431.44          | 3.7                                  | 1610                        |
| ПАФ12   | 300.32          | 2.8 <sup>a</sup>                     | 840 <sup>a</sup>            |

<sup>a</sup>  $\epsilon$  820 л/(моль·см) и  $E^{1\%}_{1\text{см}}$  2.7 л/г см для полиариленфталита [7].

рических частиц ариленфталид-стирольных сополимеров. Сополимеры, полученные в присутствии полиариленфталита с высокой долей смежных фталидных групп ( $q:p \leq 1$ ), состоят из более мелких частиц. С увеличением соотношения  $q:p$  возрастает (при одной и той же концентрации) размер образующихся ассоциатов. Подобная картина наблюдалась и при получении сополимеров в работе [7].

Согласно гистограммам распределения частиц по размерам (рис. 4д–з) сополимер СП1, полученный из полиариленфталита, макроцепи которого состоят только из  $p$ -звеньев, имеет бимодальное распределение частиц, а СП12А (сополимер полиариленфталита только с  $q$ -звеньями) характеризуется полимодальным распределением. Для всех остальных сополимеров, как и для СП3, и СП7, распределение частиц по размерам является унимодальным.

Результаты проведенного исследования показывают, что формирование ариленфталид-стирольных блок-сополимеров можно контролировать, изменяя состав, взаимное расположение и степень полимеризации звеньев  $p$  и  $q$  в макроцепях полиариленфталидов. Изменяя условия цепного полимеризационного процесса, можно регулировать длину блоков, состоящих из стирольных звеньев, а также количество сополимера, обогащенного либо стирольными, либо ариленфталидными звеньями.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полиариленфталиды ПАФ1–ПАФ12 получены по стандартной методике [44]. Синтез ариленфталид-стирольных сополимеров, их обработку селективными растворителями, анализ и расчет со-

става проводили согласно методикам, описанным в работе [7].

ИК спектры регистрировали на приборе Shimadzu IR Prestige-21 (Shimadzu, Япония) в диапазоне 400–4000  $\text{см}^{-1}$  в неразборных жидкостных кюветках с окнами из KBr (1.03 мм). Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  регистрировали на спектрометре BrukerAvance III (Bruker, Германия) при 500 и 126 МГц соответственно в  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт –  $\text{CHCl}_3$ .

Состав сополимеров устанавливали с использованием ИК и ЯМР спектроскопии. Удельные коэффициенты экстинкции ( $E^{1\%}_{1\text{см}}$ ) в ИК спектрах гомополимеров определяли из калибровочных зависимостей по характеристичным полосам поглощения 2927.1 (полистирол), 1764.9 (ПАФ12), 1776.5  $\text{см}^{-1}$  (полиарилендифталид, ПАДФ). При расчете молярных коэффициентов экстинкции ( $\epsilon$ ) учитывали молекулярную массу мономерного звена (табл. 3).

По интенсивности ( $S$ ) сигналов  $\delta_{\text{C}3}$  в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  сополимеров определяли молярные доли  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  фталидных групп по формулам (1) и (2), а по формуле (3) рассчитали кумулятивные молярные коэффициенты экстинкции ( $\epsilon_{\text{ПАФ}}$ ) фталидных групп, входящих в состав сополимеров. Для сополимеров, в спектрах которых присутствуют сигналы только  $\alpha$  фталидных групп, расчет  $\epsilon_{\text{ПАФ}}$  проводили по коэффициенту экстинкции ПАФ12. Расчет состава ариленфталид-стирольных сополимеров проводили по формуле (4).

$$C^\alpha = S^\alpha / (S^\alpha + S^\beta + S^\gamma), \quad (1)$$

$$C^\beta + C^\gamma = (S^\beta + S^\gamma) / (S^\alpha + S^\beta + S^\gamma), \quad (2)$$

$$\epsilon_{\text{ПАФ}} = C^\alpha \epsilon_{\text{ПАФ10}} + (C^\beta + C^\gamma) \times \epsilon_{\text{ПАДФ}}, \quad (3)$$

$$c_{\text{Ст}}/c_{\text{Фт}} = (A_{\text{ПС}} \epsilon_{\text{ПАФ}}) / (A_{\text{ПАФ}} \epsilon_{\text{ПС}}), \quad (4)$$

$$c_{\text{Фт}} + c_{\text{Ст}} = 1.$$

Здесь  $c_{\text{Ст}}$  и  $c_{\text{Фт}}$  – молярные доли стирольных (Ст) и фталидных (Фт) звеньев в сополимере;  $A_{\text{ПС}}$  и  $A_{\text{ПАФ}}$  – значения оптической плотности характеристичных полос поглощения полистирола и полиариленфталита,  $\epsilon_{\text{ПС}}$  и  $\epsilon_{\text{ПАФ}}$  – молярные коэффициенты экстинкции полистирола и кумулятивные молярные коэффициенты экстинкции полиариленфталита.

Микрофотографии тонких пленок, подготовленных на часовом стекле из бензольных растворов (3 мас%), получены на конфокальном лазерном сканирующем микроскопе Olympus Fluoview FV3000 на базе Регионального центра коллективного пользования «Агидель» Уфимского федерального центра РАН с использованием стандартного программного обеспечения для приема и анализа изображения FV31S-SW для FV3000. Размеры мицелл сополимеров в  $C_6H_6$  измеряли при 25°C методом лазерного рассеяния на приборе Shimadzu SALD-7101 (длина волны полупроводникового лазера 375 нм). Рабочий диапазон измерения диаметров частиц от 10 нм до 300 мкм. Все вычисления проводили с использованием программного комплекса Wing-Sald II-7101-BC [45].

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Аюпова Альфия Равкатовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0479-4250>

Янгиров Тагир Айратович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7267-9716>

Юмагулова Роза Хайбулловна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3596-1875>

Фатыхов Ахнэф Амирович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7839-7402>

Крайкин Владимир Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8826-8885>

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность С.В. Веселовой (Институт биохимии и генетики Уфимского федерального исследовательского центра РАН) за помощь в выполнении снимков на электронном микроскопе.

#### ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследования выполнены в рамках государственного задания № 1021062311389-5-1.4.4 с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия» Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Batuashvili M. R., Tsegelskya A. Y., Perov N. S., Semenova G. K., Abramov I. G., Kuznetsov A. A.* // High Perform. Polym. 2014. Vol. 26. N 4. P. 470. doi 10.1177/0954008313518950
2. *Батуашвили М.Р., Цегельская А.Ю., Перов Н.С., Семенова Г.К., Орлинсон Б.С., Кузнецов А.А.* // Изв. АН. Сер. хим. 2015. Т. 64. № 4. С. 930; *Batuashvili M.R., Tsegelskaya A. Y., Perov N. S., Semenova G. K., Kuznetsov A. A., Orlinson B. S.* // Russ. Chem. Bull. 2015. Vol. 64. N 4. P. 930. doi 10.1007/s11172-015-0957-8
3. *Черникова Е.В., Лысенко Е.А., Серхачева Н.С., Прокопов Н.И.* // Высокомолекул. соед. (С). 2018. Т. 60. № 2. С. 296; *Chernikova E. V., Lysenko E. A., Serkhacheva N. S., Prokopov N. I.* // Polym. Sci. (C). 2018. Vol. 60. N 1. P. 192. doi 10.1134/S2308114718020048
4. *Чалых А.Е., Никулова У.В., Герасимов В.К., Хасбиуллин Р.Р.* // Высокомолекул. соед. (А). 2020. Т. 62. № 2. С. 89; *Chalykh A. E., Nikulova U. V., Gerasimov V. K., Khasbiullin R. R.* // Polym. Sci. (A). 2020. Vol. 62. N 2. P. 85. doi 10.1134/S0965545X20010010
5. *Чалых А.Е., Герасимов В.К., Никулова У.В., Ежова А.А., Грицкова И.А.* // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 9. С. 1735; *Chalykh A. E., Gerasimov V. K., Nikulova U. V., Ezhova A. A., Gritskova I. A.* // Russ. Chem. Bull. 2019. Vol. 68. N 9. P. 1735. doi 10.1007/s11172-019-2618-9
6. *Иванов И.В., Мелешко Т.К., Кашина А.В., Якиманский А.В.* // Усп. хим. 2019. Т. 88. № 12. С. 1248; *Ivanov I. V., Meleshko T. K., Kashina A. V., Yakimansky A. V.* // Russ. Chem. Rev. 2019. Vol. 88. N 12. P. 1248. doi 10.1070/RCR4870
7. *Аюпова А.Р., Янгиров Т.А., Абдуллин Б.М., Юмагулова Р.Х., Фатыхов А.А., Крайкин В.А.* // Изв. АН. Сер. хим. 2021. Т. 70. № 9. С. 1804; *Ayupova A. R., Yangirov T. A., Abdullin B. M., Yumagulova R. Kh., Fatykhov A. A., Kraikin V. A.* // Russ. Chem. Bull. 2021. Vol. 70. N 9. P. 1804. doi 10.1007/S11172-021-3286-0
8. *Li W., Guo X., Aili D., Martin S., Li Q., Fang J.* // J. Membr. Sci. 2015. Vol. 481. P. 44. doi 10.1016/j.memsci.2015.01.048
9. *Zetterlund P. B., Thickett S. C., Perrier S., Bourgeat-Lami E., Lansalot M.* // Chem. Rev. 2015. Vol. 115. N 18. P. 9745. doi 10.1021/cr500625k
10. *Blanz A., Verber R., Mykhaylyk O. O., Ryan A. J., Heath J. Z., Douglas C. W. I., Armes S. P.* // J. Am. Chem. Soc. 2012. Vol. 134. P. 9741. doi 10.1021/ja3024059
11. *Qiu L., Xu C.-R., Zhong F., Hong C.-Y., Pan C.-Y.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. Vol. 8. P. 18347. doi 10.1021/acsami.6b04693



12. *Nguyen D., Zondanos H.S., Farrugia J.M., Serelis A.K., Such C.H., Hawkett B.S.* // *Langmuir*. 2008. Vol. 24. P. 2140. doi 10.1021/la7027466
13. *Mazzucco M.L., Marchesin M.S., Fernandes E.G., Da Costa R.A., Marini J., Bretas R.E., Bartoli J.R.* // *J. Comp. Mater.* doi 10.1177/0021998315581509
14. *Berges C., Oriol L., Piñol M., Sánchez-Somolinos C., Alcalá R.* // *Opt. Mat.* 2013. Vol. 35. N 5. P. 1095. doi 10.1016/j.optmat.2012.12.030
15. *Yu H.* // *Prog. Polym. Sci.* 2014. Vol. 39. N 4. P. 781. doi 10.1016/j.progpolymsci.2013.08.005
16. *Simao C., Khunsin W., Kehagias N., Salaun M., Zelsmann M., Morris M.A., Sotomayor Torres C.M.* // *Nanotechnology*. 2014. Vol. 25. N 17. P. 175703. doi 10.1088/0957-4484/25/17/175703
17. *Zhang J., Yan Y., Chen J., Chance W.M., Hayat J., Gai Z., Tang C.* // *Chem. Mater.* 2014. Vol. 26. N 10. P. 3185. doi 10.1021/cm5007058
18. *Ramazani F., Hiemstra C., Steendam R., Kazazi-Hyseni F., Van Nostrum C.F., Storm G., Kiessling F., Lammers T., Hennink W.E., Kok R.J.* // *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 2015. Vol. 95. P. 368. doi 10.1016/j.ejpb.2015.02.011
19. *Karavelidis V., Bikiaris D., Avgoustakis K.* // *J. Pharm. Pharmacol.* 2015. Vol. 67. N 2. P. 215. doi 10.1111/jphp.12337
20. *Otsu T., Yosuda M.* // *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 1982. Vol. 3. P. 133. doi 10.1002/marc.1982.030030208
21. *Kotani Y., Kato M., Kamigaito M., Sawamoto M.* // *Macromolecules*. 1996. Vol. 29. N 22. P. 6979. doi 10.1021/MA960418A
22. *Mori H., Müller A.H.E.* // *Prog. Polym. Sci.* 2003. Vol. 28. P. 1403. doi 10.1016/S0079-6700(03)00076-5
23. *Grubbs R.B.* // *Polym. Rev.* 2011. Vol. 51. P. 104. doi 10.1080/15583724.2011.566405
24. *Korshak V.V., Valezkii P.M., Storozhuk I.P.* // *Makromol. Chem.* 1984. Vol. 6. P. 55. doi 10.1002/macp.1984.020061984106
25. *Гилева Н.Г., Фатыхов А.А., Янгиров Т.А., Юмагулова Р.Х., Крайкин В.А.* // *Вестн. БГУ*. 2020. Т. 25. № 1. С. 38. doi 10.33184/bulletin-bsu-2020.1.6
26. *Крайкин В.А., Носовская И.И., Фатыхов А.А., Лачинов А.Н., Рахмеев Р.Г.* // *Вестн. БГУ*. 2014. Т. 19. № 2. С. 411.
27. *Kraikin V.A., Fatykhov A.A., Sakhipova I.I., Sedova E.A., Egorov A.E., Salazkin S.N.* // *Magn. Res. Chem.* 2013. Vol. 51. N 10. P. 621. doi 10.1002/mrc.3991
28. *Крайкин В.А., Лебедев Ю.А., Седова Э.А., Сахинова И.И., Салазкин С.Н.* Докл. АН. 2011. Т. 437. № 6. С. 772; *Kraikin V.A., Lebedev Yu.A., Sedova E.A., Sakhipova I.I., Salazkin S.N.* // *Doklady Chem.* 2011. Vol. 437. N 2. P. 124. doi 10.1134/S0012500811040112
29. *Сапожников Д.А., Выгодский Я.С.* // *Высокомогл. соед. (Б)*. 2015. Т. 57. № 4. С. 231; *Sapozhnikov D.A., Vygodskii Y.S.* // *Polym. Sci. (B)*. 2015. Vol. 57. N 4. P. 275. doi 10.7868/S2308113915040117
30. *Крайкин В.А., Гилева Н.Г., Седова Э.А., Кузнецов С.И., Лобов М.С., Лаврешина Ю.Н., Сунагатуллин А.Ф., Салазкин С.И.* // *ЖПХ*. 2008. Т. 81. Вып. 1. С. 95; *Kraikin V.A., Gileva N.G., Sedova E.A., Kuznetsov S.I., Lobov M.S., Lavreshina Yu.N., Sunagatullin A.F., Salazkin S.N.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2008. Vol. 81. N 1. P. 91. doi 10.1134/S1070427208010217
31. *Chen G., Pei X., Wei H., Xu L., Fang X.* // *J. Appl. Pol. Sci.* 2015. Vol. 132. N 8. doi 10.1002/app.41501
32. *Выгодский Я.С., Волкова Т.В., Сахарова А.А., Матиева А.М.* // *Высокомогл. соед. (Б)*. 2001. Т. 43. № 3. С. 572; *Vygodskii Ya.S., Volkova T.V., Sakharova A.A., Matieva A.M.* // *Polym. Sci. (B)*. 2001. Vol. 43. N 3. P. 90.
33. *Выгодский Я.С., Матиева А.М., Волкова Т.В., Сахарова А.А., Сапожников Д.А.* // *Высокомогл. соед. (А)*. 2004. Т. 46. № 4. С. 604; *Vygodskii Ya.S., Matieva A.M., Volkova T.V., Sakharova A.A., Sapozhnikov D.A.* // *Polym. Sci. (A)*. 2004. Vol. 46. N 4. P. 352.
34. *Выгодский Я.С., Волкова Т.В., Сахарова А.А., Сапожников Д.А., Никифорова Г.Г., Бузин М.И.* // *Высокомогл. соед. (А)*. 2004. Т. 46. № 7. С. 1125; *Vygodskii Ya.S., Volkova T.V., Sakharova A.A., Sapozhnikov D.A., Nikiforova G.G., Buzin M.I.* // *Polym. Sci. (A)*. 2004. Vol. 46. N 7. P. 681.
35. *Сапожников Д.А., Байминов Б.А., Выгодский Я.С.* // Докл. АН. 2016. Т. 468. № 4. С. 408; *Sapozhnikov D.A., Bajminov B.A., Vygodskii Ya.S.* // *Doklady Chem.* 2016. Vol. 468. N 4. P. 169. doi 10.7868/s0869565216110141
36. *Выгодский Я.С., Сахарова А.А., Матиева А.М.* // *Высокомогл. соед. (Б)*. 1998. Т. 40. № 8. С. 1394; *Vygodskii Ya.S., Sakharova A.A., Matieva A.M.* // *Polym. Sci. (B)*. 1998. Vol. 40. N 8. P. 282.
37. *Выгодский Я.С., Сахарова А.А., Матиева А.М.* // *Высокомогл. соед. (Б)*. 2000. Т. 42. № 3. С. 538; *Vygodskii Ya.S., Sakharova A.A., Matieva A.M.* // *Polym. Sci. (B)*. 2000. Vol. 42. N 3. P. 62.
38. *Выгодский Я.С., Волкова Т.В., Сахарова А.А., Сапожников Д.А., Матиева А.М.* // *Высокомогл. соед. (А)*. 2002. Т. 44. № 12. С. 2096; *Vygodskii Ya.S., Volkova T.V., Sakharova A.A., Sapozhnikov D.A., Matieva A.M.* // *Polym. Sci. (A)*. 2002. Vol. 44. N 12. P. 1249.
39. *Выгодский Я.С., Волкова Т.В., Сахарова А.А., Сапожников Д.А., Никифорова Г.Г., Матиева А.М.* // *Высокомогл. соед. (А)*. 2006. Т. 48. № 7. С. 1066; *Vygodskii Ya.S., Volkova T.V., Sakharova A.A., Sapozhnikov D.A., Nikiforova G.G., Matieva A.M.* //

- Polym. Sci. (A). 2006. Vol. 48. N 7. P. 683. doi 10.1134/S0965545X06070030
40. Сапожников Д.А., Попова Н.А., Выгодский Я.С. // Высокомогл. соед. (Б). 2013. Т. 55. № 10. С. 1301; Sapozhnikov D.A., Popova N.A., Vygodskii Ya.S. // Polym. Sci. Ser. (B). 2013. Vol. 55. N 10. P. 541. doi 10.7868/s0507547513080114
41. Новаков И.А., Выгодский Я.С., Ваниев М.А., Волкова Т.В., Лукасик В.А., Гресь И.М. // Высокомогл. соед. (А). 2006. Т. 48. № 7. С. 1095; Novakov I.A., Vygodskii Ya.S., Vaniev M.A., Volkova T.V., Lukasik V.A., Gres I.M. // Polym. Sci. (A). 2006. Vol. 48. N 7. P. 707. doi 10.1134/S0965545X06070066
42. Abadie M.J.M., Voytekunas V.Yu., Матиева А.М., Выгодский Я.С. // Высокомогл. соед. (Б). 2003. Т. 45. № 3. С. 514; Abadie M.J.M., Voytekunas V.Yu., Matieva A.M., Vygodskii Ya.S. // Polym. Sci. (B). 2003. Vol. 45. N 3. P. 514.
43. Сапожников Д.А., Волкова Т.В., Сахарова А.А., Voytekunas V.Yu., Abadie M.J.M., Sanchez J.-Y., Выгодский Я.С. // Высокомогл. соед. (Б). 2009. Т. 51. № 2. С. 286; Sapozhnikov D.A., Volkova T.V., Sakharova A.A., Abadie M.J.M., Sanchez J.-Y., Vygodskii Ya.S. // Polym. Sci. (B). 2009. Vol. 51. N 1–2. P. 1. doi 10.1134/S1560060090409010011
44. Янгиров Т.А., Абдуллин Б.М., Фатыхов А.А., Захарова Е.М., Салазкин С.Н., Крайкин В.А. // Высокомогл. соед. (Б). 2021. Т. 63. № 1. С. 16; Yangirov T.A., Abdullin B.M., Fatykhov A.A., Zakharova E.M., Salazkin S.N., Kraikin V.A. // Polym. Sci. (B). 2021. Vol. 63. N 1. P. 13. doi 10.31857/S2308113921010083
45. Kinoshita T. // Adv. Powder Technol. 2001. Vol. 12. P. 589. doi 10.1163/15685520152756697

## Effect of Synthesis Conditions on the Formation Regularities of Arylenephthalide-Styrene Copolymers

A. R. Ayupova<sup>a</sup>, T. A. Yangirov<sup>a</sup>, R. Kh. Yumagulova<sup>a,\*</sup>, A. A. Fatykhov<sup>a</sup>, and V. A. Kraikin<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Ufa, 450054 Russia

\*e-mail: jmagulova@anrb.ru

Received February 10, 2022; revised February 10, 2022; accepted March 10, 2022

In the thermal initiators polymerization (120°C) of styrene in the presence of copoly(arylene phthalides) of the diphenyl oxide series with different ratios of two adjacent (“head-to-head”) and single (“head-to-tail”) phthalide groups, the dependence of the characteristics of the polymerization system and reaction products on the chemical structure and the molecular weight of the initial copolyarylene phthalides, the reaction time, and the mass ratio of the components of the mixture, was studied. The data are given about of structural-morphological studies of copolymers of various compositions.

**Keywords:** copolyarylenephthalides, styrene, thermoinitiated polymerization