———— ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ———

УДК 541.64:547.58

СОПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДЫ ДИФЕНИЛОКСИДНОГО РЯДА С РАЗНЫМ СООТНОШЕНИЕМ ФТАЛИДНЫХ И ДИФТАЛИДНЫХ ГРУПП

© 2021 г. Т. А. Янгиров^{*a*}, Б. М. Абдуллин^{*a*}, А. А. Фатыхов^{*a*}, Е. М. Захарова^{*a,b*}, С. Н. Салазкин^{*c*}, В. А. Крайкин^{*a*,*}

^а Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук 450054 Уфа, пр. Октября, 69, Россия

^b Башкирский государственный университет 450076 Уфа, ул. Заки Валиди, 32, Россия ^cИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук 119991 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия *e-mail: kraikin@anrb.ru Поступила в редакцию 04.03.2020 г. После доработки 17.07.2020 г. Принята к публикации 27.08.2020 г.

Интербисополиконденсацией 3,3'-*бис*-(4-феноксифенил)-3,3'-дифталида и дифенилоксида с интермономером — псевдодихлорангидридом 4,4'-*бис*-(2-карбоксибензоил)дифенилоксида, протекающей по механизму электрофильного замещения Фриделя—Крафтса, синтезирован ряд новых сополиариленфталидов дифенилоксидного ряда с различным соотношением фталидных и дифталидных групп в полимерной цепи. Показано, что соотношение дифталидных (мезо- и рацемических) и обычных фталидных групп в основной цепи существенно влияет на морфологическую структуру сополимеров. Обнаружена побочная реакция "перефталидирования", заключающаяся в каталитическом расщеплении дифталидной группы с образованием двух фталоильных карбкатионов, которые наряду с интермономером взаимодействуют с дифенилоксидом, участвуя в полимеробразующей реакции.

DOI: 10.31857/S2308113921010083

введение

Один из широко применяемых подходов к созданию полимерных материалов с заданными характеристиками основан на синтезе статистических сополимеров, свойства которых можно регулировать, меняя мольные соотношения исходных мономеров. При поликонденсационном способе синтеза сополимеров наиболее часто используют реакцию интербисополиконденсации [1] двух (или более) сомономеров, не вступающих в реакцию между собой, но реагирующих с интермономером. По такой схеме осуществлен синтез и изучены структурные, термические, механические, оптические и некоторые другие характеристики широкого круга статистических полигетероариленов: сополиариленкетонов [2], ароматических сополикарбонатов (в смесях с полистиролом) [3], сополиамидов [4], сополиариленэфирнитрилов [5], сополиариленэфирсульфонов [5–10].

Среди других классов полигетероариленов значительное место занимают полиариленфталиды (ПАФ), в которых высокие тепло-, термо- и хемостойкость, а также механическая прочность и необычные электрофизические свойства [11–20] сочетаются с хорошей растворимостью в широком круге органических растворителей. Сополиариленфталиды (как и все ПАФ вообще), обладающие в субмикронных пленках металлической и полупроводниковой проводимостью, были использованы для модификации поверхности электродов в системе химического распознавания "электронный язык", где проявили различную склонность к адсорбции лекарственных аналитов [21–23].

Реакция электрофильного замещения Фриделя—Крафтса, которую применяют для получения ПАФ поликонденсацией мономеров с разнотипными взаимодействующими (псевдомонохло-

рангидриды о-ароилбензойных кислот) и однотипными невзаимодействующими (псевдодихлорангидриды *о*-дикетокарбоновых кислот) реакционными центрами, приводит к образованию полимеров, построенных по типу "голова к хвосту" [24-26]. В синтезируемых таким способом ПАФ, а также во всех фталидсодержащих полигетероариленах, получаемых на основе фенолфталеина и его производных [27–29], фталидная группировка регулярно чередуется с ароматическими (гетероароматическими) фрагментами основной цепи (Ar) и связана с ними через свой узловой четвертичный атом углерода связью *sp*³ sp^2 . В таких ПАФ ариленфталидные фрагменты с разным конфигурационным строением, из-за свободного врашения вокруг связи sp³-sp² конформационно не различимы, и все свойства полимеров определяются преимущественно химическим строением ароматических фрагментов основной цепи.

Недавно нами был разработан метод синтеза полиарилендифталидов (**ПАДФ**) – нового класса фталидсодержащих полигетероариленов [30–32]. В таких полимерах с Аг чередуется не одна изолированная фталидная группа (как в традиционных полиариленфталидах), а две смежные фталидные группы, связанные между собой через узловые четвертичные атомы углерода связью sp^3-sp^3 , вращение вокруг которой стерически затруднено, а ее длина из-за электростатического отталкивания карбонильных и простых эфирных атомов кислорода, увеличена. По этим причинам ПАДФ в отличие от аморфных ПАФ склонны к упорядочению и кристаллизации и начинают разлагаться при температуре на 100°С ниже, чем ПАФ. Такое различие в свойствах ПАФ и ПАДФ открывает путь к созданию ариленфталид-арилендифталидных сополимеров с регулируемыми морфологической структурой, физико-механическими и термическими характеристиками.

В настоящей работе нами осуществлен синтез широкого круга сополиариленфталидов дифенилоксидного ряда с разным соотношением ариленфталидных и арилендифталидных звеньев различного конфигурационного и конформационного строения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для введения в полимерные цепи сополиариленфталидов дифталидных групп в качестве одного из сомономеров использовали 3,3'-бис-(4-феноксифенил)-3,3'-дифталид (I), который получали по методу Батта [33] и применяли в виде смеси *мезо*- и рацемического диастереоизомеров [34] без их предварительного разделения:



Интермономером служил псевдодихлорангидрид 4,4'-*бис*-(2-карбоксибензоил)дифенилоксида (II), который получали кипячением 4,4'-*бис*- (2-карбоксибензоил)дифенилоксида в чистом хлористом тиониле [35] (способ 1) или в смеси тионилхлорида с дихлорэтаном (способ 2):



Поликонденсацию 3,3'-*бис*-(4-феноксифенил)-3,3'-дифталида и дифенилоксида, взятых в разном соотношении, с дихлорангидридом 4,4'-

бис-(2-карбоксибензоил)дифенилоксида осуществляли при 100, 90, 80 и 70°C в нитробензоле, используя в качестве катализатора $SbCl_5$:



Состав и молекулярно-массовые характеристики образцов ПАФ приведены в табл. 1.

Пробный синтез регулярно-чередующегося сополимера ПАФ-1 (p:q = 1:0) показал, что при 100°С образуется около 50% нерастворимой гельфракции. Понижение температуры до 90°С и ниже (80 и 70°С) привело к образованию полностью растворимых образцов, растворы которых из-за присутствия частиц микрогеля опалесцировали. В наименьшей степени опалесценция характерна для образцов, синтезированных при 70°С с использованием дихлорангидрида, полученного по способу 2. При прибавлении к 2–4%-ным растворам таких полимеров в хлороформе этилового спирта в количестве 10% от объема раствора ча-

стицы микрогеля начинают коагулировать, и в течение 1 суток выпадают в осадок. Содержание микрогеля, который может быть отделен фильтрованием через мембранный фильтр, в сополимерах, полученных при этой температуре, не превышает 1-2%. В образцах, синтезированных с применением дихлорангидрида, полученного по способу 1, отделить микрогель не удалось.

По данным ЯМР ¹³С, макромолекулы синтезированных сополимеров построены из двух типов звеньев: *p*-звеньев, содержащих одиночные (α) и смежные фталидные группы, либо рацемической (β), либо *мезо*- (γ) конфигурации и *q*-звеньев, содержащих только α -фталидные группы.



На рис. 1 приведены фрагменты спектров низкомолекулярных модельных соединений и полимеров, содержащих сигналы *sp*³-гибридизированных атомов углерода С³ во фталидных группах всех трех типов (α , β и γ). В спектрах рацемического и *мезо*-диастереоизомеров 3,3'-*бис*-(4-феноксифенил)-3,3'-дифталида и полиарилендифталида (ПАДФ-1) [30] данные атомы резонируют, соответственно, при $\delta_{\rm C} = 90.6$ (3 β) и 90.0 (3 γ) м.д. (рис. 1). В спектре полимера ПАФ-12, содержащего в основной цепи только α -фталидные группы, в наблюдаемой области содержится единственный сигнал при $\delta_{\rm C} = 91.0$ м.д. (3 α). В случае ПАФ-1—ПАФ-11, имеющих все типы фталидных групп, регистрируются три сигнала.

Сопоставление интенсивностей рассмотренных выше сигналов показало, что состав образующихся сополимеров не соответствует составу исходной мономерной смеси: в сополимерах содержание β- и γ-фталидных групп всегда ниже, а

СОПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДЫ ДИФЕНИЛОКСИДНОГО РЯДА

Полимер	<i>p</i> : <i>q</i>	Температура синтеза, °С	$M_w \times 10^{-3}$	Ð	Свойства пленок			
					σ _{<i>p</i>} , МПа	ε _p , %		
Синтез на основе дихлорангидрида, полученного по способу 2								
ПАФ-1	1:0	70	34.8	3.7	30.8	1.19		
ПАФ-2	10:1	70	70.7	3.9	63.5	2.19		
ПАФ-3	4:1	70	30.0	3.4	33.4	1.18		
ПАФ-4	2:1	70	72.8	3.1	35.5	1.22		
ПАФ-5	1:1	70	99.3	3.6	46.7	1.51		
ПАФ-6	1:2	70	33.6	2.4	51.5	1.69		
ПАФ-7	1:4	70	26.8	2.2	64.7	2.47		
ПАФ-8	1:7	70	84.2	6.3	87.1	4.83		
ПАФ-9	1:10	70	33.9	3.6	90.9	4.05		
ПАФ-10	1:15	70	17.4	2.2	27.3	0.73		
ПАФ-11	1:20	70	13.1	2.3	75.2	5.96		
ПАФ-12	0:1	70	25.7	2.9	73.5	4.01		
Синтез на основе дихлорангидрида, полученного по способу 1								
ПАФ-1	1:0	80	27.6	2.5	Хрупкая			
ПАФ-2	10:1	90	50.0	2.8	Хрупкая			
ПАФ-3	4:1	90	20.0	1.8	Хрупкая			
ПАФ-4	2:1	90	7.7	1.9	Хрупкая			
ПАФ-5	1:1	90	30.0	2.3	Хрупкая			
ПАФ-6	1:2	90	11.4	3.2	Хрупкая			
ПАФ-7	1:4	90	26.0	2.4	Хрупкая			
ПАФ-8	1:7	70	26.8	2.7	80.9	4.08		
ПАФ-8	1:7	80	80.0	2.9	75.5	5.05		
ПАФ-9	1:10	70	22.1	2.4	87.1	4.20		
ПАФ-9	1:10	90	52.0	6.0	73.3	4.47		
ПАФ-10	1:15	70	22.2	2.6	47.4	1.95		
ПАФ-11	1:20	70	16.2	2.3	26.2	1.15		
ПАФ-11	1:20	80	75.0	3.6	70.9	3.86		
ПАФ-12	0:1	90	40.0	5.7	16.9	1.11		

Таблица 1. Условия получения и характеристики полимеров ПАФ-1–ПАФ-12

 α -фталидных групп — выше (рис. 2). Отношение величины $\alpha/(\beta + \gamma)$ в сополимерах, синтезированных при 70°С, к величине $\alpha/(\beta + \gamma)$ в мономерных смесях не зависит от соотношения q/p и составляет ~1.5. При повышении температуры синтеза отклонение состава сополимеров в сторону преобладания α -фталидных групп становится еще более выраженным (рис. 3). Было сделано предположение о протекании побочной реакции "перефталидирования", заключающейся в каталитическом расщеплении дифталидной группы с образованием двух фталоильных карбкатионов, которые наряду с интермономером взаимодействуют с дифенилоксидом, т.е. участвуют в полимеробразующей реакции.

2021



Рис. 1. Сигналы атомов С³ фталидных групп рацемического (*1*) и *мезо-* (*2*) 3,3'-*бис-*(4-феноксифенил)-3,3'-дифталида, а также полимеров ПАДФ-1 (*3*), ПАФ-12 (*4*) и ПАФ-1 (*5*).

Для проверки данного предположения была изучена модельная реакция 3,3'-*бис*-(4-феноксифенил)-3,3'-дифталида с дифенилоксидом в присутствии SbCl₅. Было обнаружено, что при 90°C 3,3'-*бис*-(4-феноксифенил)-3,3'-дифталид в присутствии 300 мол. % пятихлористой сурьмы (по отношению к дифталиду) количественно реагирует с избытком дифенилоксида с образованием двух эквивалентов 3,3-ди-(4-феноксифенил)фталида:



В аналогичных условиях расщепление связи C3(*sp*³)-C3'(*sp*³) происходит и в полиариленди-

фталиде ПАДФ-1, предположительно по следующей схеме:



Эта реакция, не изученная ранее, будет предметом наших дальнейших исследований.



Рис. 2. Сигналы С³-атомов α-, β- и γ-фталидных групп сополимеров при *p* : *q* = 1 : 7 (*I*), 1 : 4 (*2*), 1 : 2 (*3*), 1 : 1 (*4*), 1 : 0.5 (*5*) и 1 : 0 (*6*).

Свойства сополиариленфталидов

Все синтезированные сополимеры растворимы в хлороформе, хлористом метилене, дихлорэтане, тетрахлорэтане, хлорбензоле, ТГФ, N-метилпирролидоне, ДМФА, 1,4-диоксане, пиридине, циклогексаноне, бензиловом спирте, бензонитриле; набухают в бензоле, толуоле, ксилоле, ацетоне, ДМСО; не растворимы в уксусной кислоте, четыреххлористом углероде, ацетонитриле, этилацетате.

Состав заметно влияет на морфологию высаженных сополиариленфталидов. Сополимеры с преобладанием склонных к кристаллизации хиральных и мезо-дифталидых групп имеют пленочную морфологическую структуру (рис. 4а), а с преобладанием одиночных фталидных групп волокнистую структуру, характерную для аморфных полиариленфталидов (рис. 4б).

Закономерности в изменении физико-механических характеристик изученных сополиари-

ленфталидов не обнаружены, что можно объяснить одновременным влиянием на эти характеристики не только состава сополимеров, но также их молекулярной массы и микроструктуры, которые изменяются с изменением соотношения q : p сложным образом. Сополимеры, синтезированные при 70°С, образуют пленки с прочностью на разрыв $\sigma_p = 26.2-90.9$ МПа и относительным удлинением $\varepsilon_{\rm p} = 1.15 - 5.96\%$ (табл. 1). Образцы, полученные при 90°С и соотношении $q: p \le 4$, образуют хрупкие пленки. По всей видимости, повышение температуры синтеза приводит к увеличению доли реакции перефталидирования, которая может протекать и с образованием разветвленных структур. Ранее было показано, что формирование разветвленных структур при поликонденсации мономеров дифенилоксидного ряда происходит вследствие атаки активной концевой хлорангидридной группы на атом кислорода в основной цепи полимера с последующим появлением новых активных групп, взаимодействие которых с ароматическими фрагментами приводит к сшивке макромолекул и образованию гельфазы [36].

Другой причиной хрупкого разрушения пленок, полученных из мономерных смесей с $q: p \le 4$, может являться высокое содержание в макромолекулах сополимеров двух смежных фталидных групп, связанных между собой простой связью, вращение вокруг которой стерически затруднено из-за сильного отталкивания электроотрицательных атомов кислорода [34]. Введение в полимерную цепь протяженных фрагментов с одиночными фталидными группами, соединенными с основной цепью связью C(sp²)-C(sp³) с низким потенциальным барьером врашения, способствует разворачиванию полимерных цепей. Сополимеры с преобладанием одиночных фталидных групп и при температуре синтеза 90°С образуют прочные пленки.

По данным динамического ТГА (табл. 2), наименьшую термостойкость ($T_{\rm H.p.} = 340^{\circ}$ С в инертной среде и 290°С на воздухе) в ряду исследованных полимеров имеет ПАДФ-1, содержащий в полимерной цепи только дифталидные группы, а наибольшую — ПАФ-12 ($T_{\rm H.p.} = 460^{\circ}$ С в инертной среде и 430°С на воздухе). При уменьшении содержания дифталидных групп и увеличении содержания одиночных фталидных групп наблюдается монотонное возрастание температур начала разложения сополимеров как в инертной среде, так и на воздухе. В инертной среде потеря массы на первой ступени разложения (декарбоксилирование лактонных циклов дифталидных групп) понижается от 5 до 0.5% по мере уменьшения удельного содержания дифталидных групп в сополимерах.

№ 1

2021



Рис. 3. Зависимость величины $\alpha/(\beta+\gamma)$ от отношения q:p в мономерных смесях (1) и соответствующих сополиариленфталидах, полученных при 70°С (2) и при 90°С (3).



Рис. 4. Цифровые фотографии морфологической структуры сополиариленфталидов с p: q = 4: 1 (а) и 1: 15 (б), высажденных в метанол из 5%-ного раствора в хлороформе.

Температура выгорания сополиариленфталидов при разложении на воздухе не имеет прямой зависимости от состава и изменяется в пределах 770–880°С. Термическое разложение сополимеров ПАФ-1–ПАФ-12 в инертной среде приводит к образованию коксового остатка, выход которого во всех случаях составляет ~58%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и материалы

Нитробензол квалификации "х. ч." сушили и хранили над молекулярными ситами 4А, перед применением перегоняли при пониженном (10 мм рт. ст.) давлении. Дифенилоксид ("х. ч.") перегоняли при пониженном (10 мм рт. ст.) давлении. В работе использовали нейлоновые мембранные фильтры Supelco (диаметр 47 мм, поры 0.45 мкм).

Синтез мономеров и сополимеров

Псевдохлорангидрид 4,4'-*бис*-(2-карбоксибензоил)дифенилоксида (II) получали двумя способами.

Способ 1. В одногорлую колбу загружали 10 г 4,4'-*бис*-(2-карбоксибензоил)дифенилоксида (0.02 моля), добавляли 20 мл хлористого тионила и кипятили в течение 12 ч. Избыток тионилхлорида отгоняли сначала при атмосферном, затем при пониженном (10 мм рт. ст.) давлении. Окончательную осушку дихлорангидрида осуществляли в вакууме при 90°С в течение 6 ч.

	Температура, °С			
Сополимер	начала разложения*	выгорания		
ПАДФ-1	340/290	820		
ПАФ-1	350/300	780		
ПАФ-2	350/300	770		
ПАФ-3	370/350	850		
ПАФ-4	390/350	870		
ПАФ-5	400/360	830		
ПАФ-6	410/410	880		
ПАФ-7	430/430	830		
ПАФ-8	440/430	790		
ПАФ-9	450/430	820		
ПАФ-10	450/430	850		
ПАФ-11	450/430	780		
ПАФ-12	460/430	780		

Таблица 2. Термические свойства сополимеров

* Определена по методу касательных; в числителе – в инертной атмосфере, в знаменателе – на воздухе.

Способ 2 аналогичен способу 1, но кипячение 4,4'-*бис*-(2-карбоксибензоил)дифенилоксида проводили в смеси хлористого тионила (10 мл) и дихлорэтана (10 мл).

Физико-химические константы дихлорангидрида соответствовали литературным данным [30].

Сополиариленфталиды ПАФ-1-ПАФ-12 синтезировали по следующей общей методике (в качестве примера описан синтез сополимера ПАФ-5). В подключенную к аргонной линии трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой и воздушным холодильником со счетчиком пузырьков, загружали 0.63565 г 3,3'-бис-(4-феноксифенил)-3,3'-дифталида (I) (1.055 ммоля), 0.17955 г дифенилоксида (1.055 ммоля), 1.06185 г дихлорангидрида (II) (2.110 ммоля) и 4.5 мл нитробензола. Реакционную смесь при перемешивании нагревали до 70-90°С и вносили 0.027 мл SbCl₅ (0.21 ммоля), после чего перемешивание продолжали при постоянном токе аргона в течение 12 ч (при 70°С), или 10 ч (при 90°С). По окончании синтеза в реакционную массу добавляли сначала 2 мл ДМФА, затем 15 мл хлороформа, перемешивали и выливали в 5-кратный избыток спирта. Высаженный полимер отфильтровывали, промывали спиртом и сушили при 100°С до постоянной массы.

Полимеры ПАФ-1-ПАФ-11.

ИК-спектры, см⁻¹ (пленка): 1776 (С=О), 1597, 1500, 1465, 1286, 1246, 1172, 1101, 1083, 1004, 994, 973, 930, 873, 833, 804, 756, 691.

Спектр ЯМР ¹H, $\delta_{\rm H}$, м.д. (CDCl₃): 6.74 (м, H^{Ar}), 6.84 (м, H^{Ar}), 6.93 (м, H^{Ar}), 7.27 (м, H^{Ar}), 7.35 (м, H^{7β}), 7.45 (m, H^{7γ}), 7.55 (m, H^{Ar}), 7.62–7.75 (m, H^{Ar}), 7.93 (m, H^{5α, 5β}), 8.30 (m, H^{5γ}).

Спектр ЯМР¹³С, $\delta_{\rm C}$, м.д.: 89.95 (С³ γ), 90.55 (С³ β), 91.03 (С^{3 α}), 118.23 (С^{Ar}), 118.45 (С^{Ar}), 118.58 (С^{Ar}), 118.76 (С^{Ar}), 123.98 (С^{5 α}), 124.19 (С^{5 β}), 124.97 (С^{5 γ}), 125.35 (С^{8 α}), 125.59 (С^{8 γ}), 125.68 (С^{8 β}), 125.80 (С^{9 β}), 126.11 (С^{9 α , 9 γ}), 128.21 (С^{Ar}), 128.51 (С^{Ar}), 128.64 (С^{Ar}), 128.69 (С^{Ar}), 128.73 (С^{Ar}), 128.79 (С^{Ar}), 129.52 (С^{7 α}), 129.88 (С^{7 γ}), 129.94 (С^{7 β}), 131.76 (С^{Ar}), 134.35 (С^{6 α}), 134.43 (С^{6 γ}), 134.76 (С^{6 β}), 135.70 (С^{Ar}), 135.84 (С^{Ar}), 156.81 (С^{Ar}), 156.91 (С^{Ar}), 157.03 (С^{Ar}), 168.22 (С^{1 γ}), 168.95 (С^{1 β}), 169.54 (С^{1 α}).

Полимер ПАФ-12.

ИК-спектр, см⁻¹ (пленка): 1772 (С=О), 1597, 1500, 1465, 1286, 1245, 1171, 1101, 1084, 1014, 973, 929, 855, 756, 691.

Спектр ЯМР ¹H, $\delta_{\rm H}$, м.д.: 6.93 (м, 4H, H^{Ar}), 7.28 (м, 4H, H^{Ar}), 7.56 (м, 2H, H^{6α, 8α}), 7.70 (м, 1H, H^{7α}), 7.93 (м, 1H, H^{5α}).

Спектр ЯМР¹³С, $\delta_{\rm C}$, м.д.: 91.03 (С^{3 α}), 118.76 (С^{Ar}), 123.98 (С^{5 α}), 125.37 (С^{8 α}), 126.09 (С^{9 α}), 128.77 (С^{Ar}), 129.53 (С^{7 α}), 134.35 (С^{6 α}), 135.84 (С^{Ar}), 151.87 (С^{4 α}), 156.92 (С^{Ar}), 169.53 (С^{1 α}).

Модельная реакция расщепления 3,3'-бис-(4-феноксифенил)-3,3'-дифталида (I)

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, воздушным холодильником со счетчиком пузырьков и подключенную к аргонной линии, загружали 0.54 г соединения I (0.9 ммоля), 4.6 г дифенилоксида (27 ммоля) и 8 мл нитробензола. Реакционную смесь при перемешивании нагревали до 90° С, вносили 0.345 мл SbCl₅ (2.7 ммоля) и продолжали перемешивать при данной температуре при постоянном токе аргона. После окончания выделения хлороводорода реакционную смесь выливали в воду и отгоняли избыток дифенилоксида и нитробензола с водяным паром. Остаток сушили на воздухе, растворяли в хлороформе и отфильтровывали через мембранный фильтр, фильтрат упаривали.

Аналогичным образом проводили расщепление полимера ПАДФ-1.

Температуры плавления и ЯМР-спектры полученных 3,3-ди-(4-феноксифенил)фталида и 4,4'-*бис*-[3-(4-феноксифенил)-3-фталидил]дифенилоксида совпадали с приведенными в литературе [37].

Приборы и методы исследования

Спектры ЯМР¹Н и ЯМР¹³С регистрировали на спектрометре "BrukerAvance III" ("Bruker", Германия) при 500 и 126 МГц соответственно, в CDCl₃, внутренний стандарт – CHCl₃. ИК-спектры записывали на приборе "Shimadzu IR Pres-

том 63 № 1 2021

tige-21" ("Shimadzu", Япония) в пленке. Молекулярную массу полимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии с калибровкой по полистиролу на высокоэффективном жидкостном хроматографе "Shimadzu" (Япония), оснащенным тремя колонками, проточным дегазатором, дифференциальным рефрактометрическим и вискозиметрическим детекторами. Хроматографию проводили в ТГФ при 35°С и скорости потока 1 мл/мин. Термогравиметрический анализ выполняли на дериватографе "MOM Q-1000" (МОМ, Венгрия) при скорости нагревания 5 град/мин на воздухе и в инертной среде. Пленки полимеров получали поливом их раствора в хлористом метилене на целлофановую подложку; после испарения растворителя пленки сушили в вакууме при повышении температуры от 60 до 80°С в течение 10 ч, затем при 120°С в течение 24 ч. Испытания по растяжению образцов пленок проводили на универсальной испытательной машине "SHIMADZU AGS-X" ("Shimadzu", Япония). Ширина испытуемой части ~5.0 мм, толщина от ~0.046 мм. Расстояние между зажимами 50 мм, тип зажимов – тисочные, прорезиненные, скорость растяжения – 1 мм/мин.

Спектры ЯМР и ИК регистрировали на оборудовании Центра коллективного пользования "Химия" Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Работа выполнена согласно Госзаданию (регистрационные номера АААА-А20-120012090020-7 и АААА-А20-120012090029-0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Korshak V.V., Vinogradova S.V., Kuchanov S.I., Vasnev V.A. // J. Macromol. Sci., Polym. Rev. 1976. V. 14. № 1. P. 27.
- Attwood T.E., Dawson P.C., Freeman J.L., Hoy L.R.J., Rose J.B., Staniland P.A. // Polymer. 1981. V. 22. P. 1096.
- Penco M., Sartore L., Sciucca S.D., Landro L.D. // Int. J. Polym. Mater. 2006. V. 55. P. 1027.
- Valieva I.A., Goikhman M.Y., Podeshvo I.V., Loretsyan N.L., Gofman I.V., Smyslov R.Y., Litvinova L.S., Yakimansky A.V. // Polymer Science B. 2019. V. 61. № 3. P. 302.
- 5. *Hu W., You Y., Tong L., Tu L., Wang Y., Wei R., Liu X.* // High. Perform. Polym. 2019. V. 31. № 6. P. 686.
- Pu Z., Zheng X., Xia J., Zhong J. // Polym. Int. 2020. V. 69. P. 604.
- Wang F., Hickner M., Kim Y.S., Zawodzinski T.A., Mc-Grath J.E. // J. Membr. Sci. 2002. V. 197. P. 231.
- Oroujzadeh M., Mehdipour-Ataei S., Esfandeh M. // Eur. Polym. J. 2013. V. 49. № 6. P. 1673.
- 9. Harrison W.L., Hickner M.A., Kim Y.S., McGrath J.E. // Fuel Cells. 2005. V. 5. № 2. P. 201.
- Wang S., He F., Weng Q., Yuan D., Chen P., Chen X., An Z. // RSC Adv. 2020. V. 10. P. 24772.
- 11. Salazkin S.N., Shaposhnikova V.V., Machulenko L.N., Gileva N.G., Kraikin V.A., Lachinov A.N. // Polymer Science A. 2008. V. 50. № 3. P. 243.

- Lachinov A.N., Vorob'eva N.V. // Phys.-Uspekhi. 2006. V. 49. № 12. P. 1223.
- 13. *Vorob'eva N.V., Lachinov A.N.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2013. V. 77. № 10. P. 1238.
- Yusupov A.R., Rakhmeev R.G., Lachinov A.N., Kalimullina L.R., Nakaryakov A.S., Bunakov A.A. // Phys. Solid State. 2013. V. 55. № 7. P. 1494.
- 15. Gadiev R.M., Lachinov A.N., Galiev A.F., Kalimullina L.R., Nabiullin I.R. // JETP Lett. 2014. V. 100. № 4. P. 251.
- Shalygina E.E., Kharlamoa A.M., Makarova A.V., Kaminskaya T.P., Shalygin A.N. // Phys. Solid State. 2018. V. 60. № 9. P. 1737.
- Lezhnev S.K., Yusupov A.R., Galiev A.F., Kornilov V.M., Gadiev R.M., Lachinov A.N. // JETP Lett. 2019. V. 110. № 7. P. 447.
- Nabiullin I.R., Gadiev R.M., Lachinov A.N. // Phys. Solid State. 2019. V. 61. № 6. P. 1122.
- Yusupov A.R., Lachinov A.N., Kalimullina L.R., Gadiev R.M., Nikitina D.V. // Phys. Solid State. 2019. V. 61. № 3. P. 450.
- Salikhov R.B., Lachinov A.N., Rakhmeev R.G., Gadiev R.M., Yusupov A.R., Salazkin S.N. // Meas. Tech. 2009. V. 52. № 4. P. 427.
- 21. Zil'berg R.A, Yarkaeva Yu.A., Maksyutova E.I., Sidel'nikov A.V., Maistrenko V.N. // J. Anal. Chem. 2017. V. 72. № 4. P. 402.
- Zilberg R.A., Sidelnikov A.V., Maistrenko V.N., Yarkaeva Y.A., Khamitov E.M., Kornilov V.M., Maksutova E.I. // Electroanalysis. 2018. V. 30. № 4. P. 619.
- 23. Zil'berga R.A., Maistrenko V.N., Yarkaeva Yu.A., Dubrovskii D.I. // J. Anal. Chem. 2019. V. 74. № 12. P. 1245.
- Salazkin S.N. // Polymer Science B. 2004. V. 46. № 7– 8. P. 203.
- 25. Vinogradova S.V., Vasnev V.A., Vygodskii Ya.S. // Russ. Chem. Rev. 1996. V. 65. № 3. P. 249.
- 26. Vinogradova S.V., Vasnev V.A. // Russ. Chem. Rev. 2004. V. 73. № 5. P. 487.
- Sapozhnikov D.A., Vygodskii Ya.S. // Polymer Science B. 2015. V. 57. № 4. P. 275.
- 28. Виноградова С.В., Васнев В.А. Поликонденсационные процессы и полимеры. М.: Наука, 2000.
- Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры / Пер. с нем. Н.В. Афанасьева, Г.М. Цейтлина. М.: Химия, 1984.
- Kraikin V.A., Yangirov T.A., Fatykhov A.A., Ivanova V.P., Sedova E.A., Gileva N.G., Ionova I.A. // High. Perform. Polym. 2017. V. 29. № 6. P. 677.
- 31. Пат. 2631502 Россия. 2017.
- 32. Пат. 2634729 Россия. 2017.
- 33. Bhatt M.V., Kamath K.M., Ravindranathan M. // J. Chem. Soc. C. 1971. P. 3344.
- Yangirov T.A., Fatykhov A.A., Sedova E.A., Khalilov L.M., Meshcheryakova E.S., Ivanov S.P., Salazkin S.N., Kraikin V.A. // Tetrahedron. 2019. V. 75. № 9. P. 1282.
- Wolfe J.F., Stille J.K. // Macromolecules. 1976. V. 9. № 3. P. 489.
- 36. Золотухин М.Г., Скирда В.Д., Сундуков В.И., Салазкин С.Н., Седова Э.А., Миндияров Х.Г., Рафиков С.Р. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 5. С. 378.
- Gileva N.G., Nosovskaya I.I., Fatykhov A.A., Salazkin S.N., Kraikin V.A. // Russ. J. Org. Chem. 2019. V. 55. № 2. P. 174.