

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОПОИАРИЛЕНФТАЛИДОВ И ИХ СОПОЛИМЕРОВ С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ И СТИРОЛОМ

© 2024 г. Р. Х. Юмагулова^{1,*}, Т. А. Янгиров¹, А. Р. Аюпова¹, В. А. Крайкин¹

¹ Уфимский институт химии, Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук,
Уфа, 450054 Россия

*e-mail: jmagulova@anrb.ru

Поступило в редакцию 4 августа 2024 г.

После доработки 2 сентября 2024 г.

Принято к печати 5 сентября 2024 г.

Фотометрическим методом исследованы сернокислотные растворы сополиариленфталидов дифенил-оксидного ряда и их сополимеров с метилметакрилатом и стиролом. Согласно спектральным данным, вне зависимости от соотношения одиночных (α) и двояных ($\beta + \gamma$) фталидных групп в макроцепях сополиариленфталидов в составе их сополимеров с метилметакрилатом на один моль фталидных звеньев приходится ~20–26 моль метилметакрилата. Структура сополиариленфталидов является определяющим фактором при формировании сополимеров со стиролом, в составе которых преобладают либо звенья стирола, либо фталидные фрагменты (~15–40 и ~2–5 моль стирола на 1 моль фталидного звена).

Ключевые слова: полиариленфталидифталиды, метилметакрилат, стирол, сернокислотные растворы, спектрофотометрия

DOI: 10.31857/S0044460X24060085, EDN: EYRQGR

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее полную информацию о составе и структуре (со)полимеров можно получить, используя комплекс спектральных методов, а для полимеров, содержащих ароматические соединения, успешно применяется спектрофотометрический метод [1]. В работе [2] утверждается, что УФ спектроскопия является точным методом определения содержания стирола в бутадиенстирольных сополимерах. Но в некоторых работах при анализе растворов сополимеров стирола с метилметакрилатом отмечается нелинейная зависимость оптической плотности от концентрации [3–6]. Авторы [3] наблюдали гипохромный эффект в растворе сополимеров стирола с метилметакрилатом, степень гипохромизма и состав, при котором он появляется, являлись функцией от диэлектрической константы растворителей (CHCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, ТГФ и диоксан). В то же время

в работах [5, 6] для этого же самого сополимера изменение коэффициента экстинкции фенильной группы связывают с последовательностью звеньев стирола в макромолекулах сополимера. Автор [7] обосновал ошибочность таких утверждений и отметил, что при правильном выборе условий эксперимента и обработке полученных данных спектральная информация правильно отображает микроструктуру сополимеров.

Полоса поглощения стирольных звеньев при 269 нм использована для установления состава сополимеров стирола с метилметакрилатом [8], а также с диэтиленгликольбисаллилкарбонатом и диаллилизфталатом [9]. В работе [10] представлены результаты спектрофотометрии сополимеров стирола с *пара*-метокси-, *пара*-хлор- и *пара*-фторстиролом, но были безуспешными попытки проанализировать сополимеры с 4-винилпиридином и N-винилкарба-

золом. Проведен подробный анализ спектральных характеристик сополимеров стирола с *орто*-, *мета*- и *пара*-замещенным стиролом (F, Cl, Br, CH₃), а также соответствующих смесей гомополимеров [11]. Для гомо- и сополимеров стирола и *пара*-метоксистирила определены молярные коэффициенты экстинкции для полос поглощения при 262, 269, 278 и 285 нм, которые использованы для идентификации состава сополимеров [12]. Большая разница коэффициентов экстинкции полосы поглощения при 226 нм для стирола и α -метилстирола позволила установить состав их сополимеров [13]. Для определения содержания *пара*-бромстирола в его сополимерах со стиролом использована полоса поглощения при 278 нм [14]. Методом УФ спектроскопии установлены концевые группы в полистиролах с молекулярной массой до 10⁶ [15], определено содержание незаполимеризовавшегося мономера [16]. Для интерпретации УФ спектров стиролсодержащих сополимеров предложен метод, основанный на использовании модельных молекул с известными хромофорами для статистической оценки спектров неизвестных хромофоров [17]. Показано, что получены надежные данные по составу сополимеров стирола с метилметакрилатом и акрилонитрилом. Проведено спектрофотометрическое изучение диффузии лазерной краски [1,4-бис(5-фенилоксозаил-2-ил)бензола] в растворах сополимера стирола с акрилонитрилом [18]. Фотометрическим методом, кроме соединений стирола, исследуются также некоторые сополимеры других виниловых мономеров. Определен состав сополимеров 2,4-дихлорфенилметакрилата [19] и 2,4-дихлорфенилакрилата [20] с бутилметакрилатом, в диапазоне 200–700 нм установлена температурная зависимость интенсивности поглощения водных растворов три- и диблоксополимеров поли[N,N-(диметиламино)этилметакрилата] и поли[2-(2-метоксиэтокси)этилметакрилата] [21]. Спектрофотометрическим титрованием в УФ области изучены сополимеры 2-метил-5-винилпиридина с акриловой кислотой [22]. В спектрах сополимеров анилина с *орто*-антраниловой кислотой полосы поглощения при 348 и 512 нм отнесены к π - π^* -переходам в бензоидных и хиноидных циклах соответственно [23]. Используя электрохимическую установку, соединенную с УФ спектрофотометром, осуществлен синтез сополимеров анилина с *орто*-метоксианилином при различных соотношениях сомономеров в растворе

серной кислоты с концентрацией 1.0 моль/л [24]. Установлено, что реакционноспособные *орто*-метоксигруппы снижают проводимость полимера. Спектрофотометрическим методом подтверждено введение в термостойкие полимеры стабилизирующих добавок, содержащих одну или две аллильные группы, и изучено влияние этих добавок на фотодеградацию сополимеров [25]. Но все же, в большинстве случаев УФ спектры неинформативны для установления структуры макроцепей. В то же время показано [26–28], что электронные спектры сернокислотных растворов полигетероариленов – полиариленфталидов и полиарилендифталидов – адекватно отражают состав и микроструктуру их макромолекул.

Ранее нами сочетанием методов ЯМР и ИК спектроскопии определен состав ариленфталидстирольных сополимеров [29]. В дальнейшем для исследования структуры таких сополимеров применили фотометрический анализ их сернокислотных растворов. Поскольку ариленфталидстирольные сополимеры не растворяются в серной кислоте, использовали обходной путь, основанный на экстракции ионизированной формы арилендифталидстирольных сополимеров из органической фазы в слой концентрированной серной кислоты [28]. Напрямую спектрофотометрический анализ сернокислотных растворов можно проводить в случае самих полиариленфталидов и полиарилендифталидов и их сополимеров с метилметакрилатом.

Цель данной работы – установление структуры сополиариленфталидов и их сополимеров с метилметакрилатом и стиролом по электронным спектрам сернокислотных растворов.

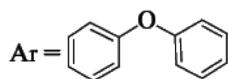
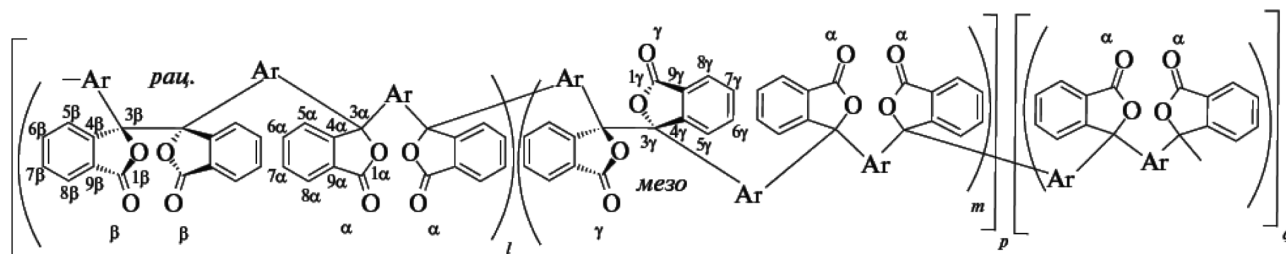
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе исследованы полиариленфталиды ПАФ1–ПАФ9, общая формула которых представлена на схеме 1 [30].

Макроцепи данных сополимеров построены из *p*- и/или *q*-звеньев: в состав *p*-звеньев входят как одичные (α), так и дифталидные группы хиральной (β) и мезо- (γ) конфигураций, а *q*-звенья макромолекул содержат только α -фталидные группы.

По схеме, аналогичной с синтезом ариленфталидстирольных сополимеров (СП) [31], на основе полиариленфталидов ПАФ1–ПАФ9 и метилметакрилата получены сополимеры СМ1–СМ9, в макроцепях

Схема 1.



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

ПАФ1–ПАФ9

которых полиметилметакрилатные блоки чередуются с фрагментами полиариленфталидов ПАФ1–ПАФ9 (табл. 1, схема 2).

Из калибровочных зависимостей (рис. 1) найдены коэффициенты экстинкции (табл. 2), которые были

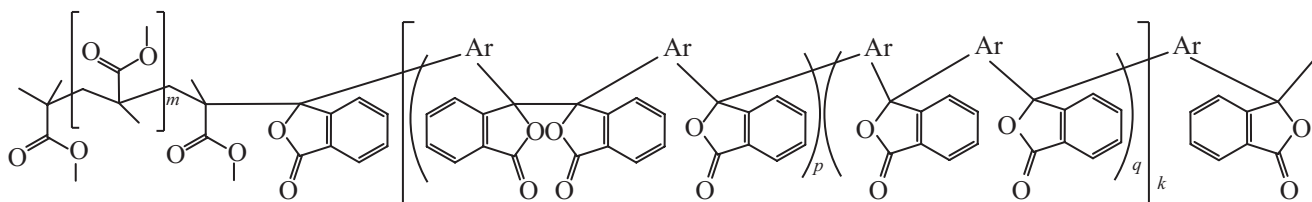
использованы в уравнении Бугера–Ламберта–Бера при расчете состава сополимеров ПАФ1–ПАФ8, СМ1–СМ9 и СП1–СП9.

Спектры полиариленфталидов ПАФ2–ПАФ8 схожи между собой: главная полоса поглощения

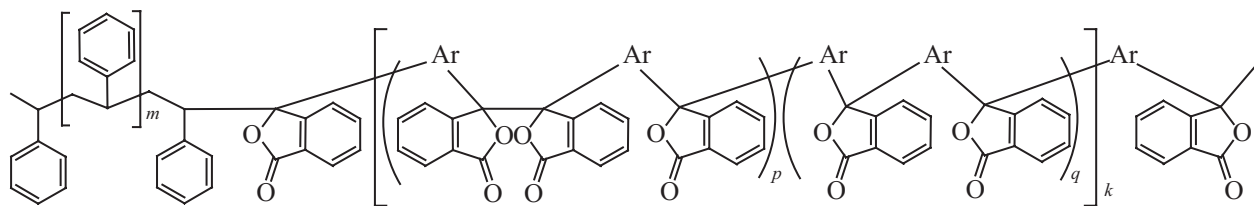
Таблица 1. Соотношение $p:q$ в сополиариленфталидах и их сополимерах с метилметакрилатом (СМ) и стиролом (СП).

Сополиариленфталиды								
ПАФ1	ПАФ2	ПАФ3	ПАФ4	ПАФ5	ПАФ6	ПАФ7	ПАФ8	ПАФ9
$p:q$								
1:0	10:1	4:1	2:1	1:1	1:2	1:4	1:10	0:1
Сополимеры с метилметакрилатом (СМ) и стиролом (СП)								
1	2	3	4	5	6	7	8	9

Схема 2.



СМ1–СМ9



СП1–СП9

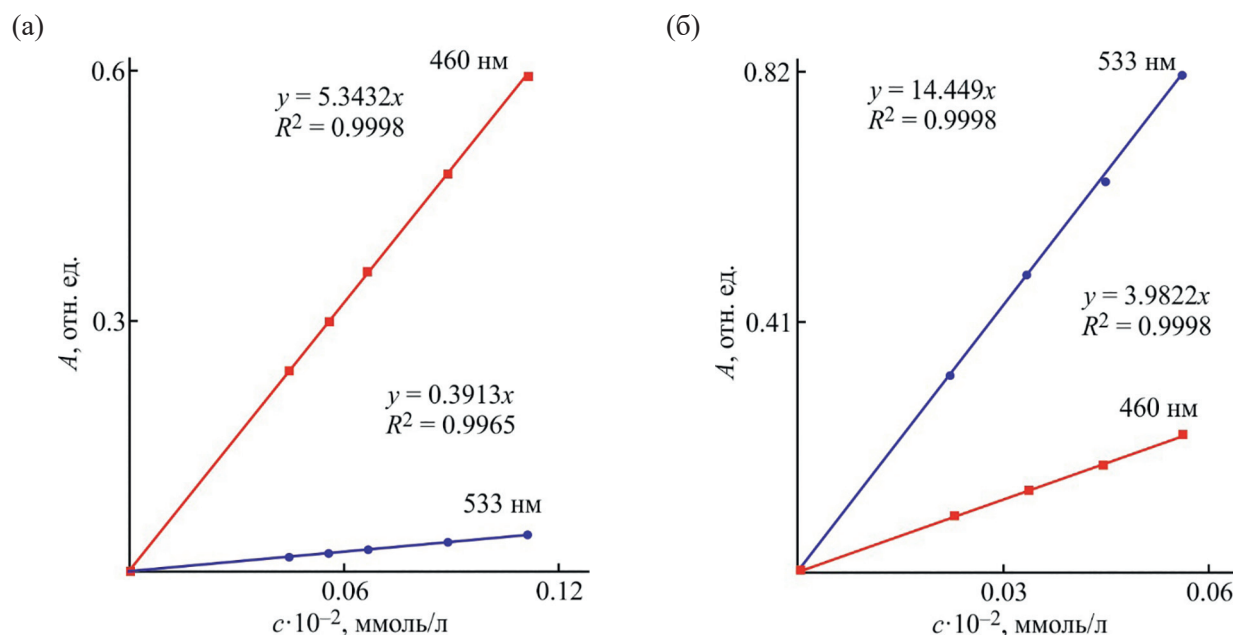


Рис. 1. Зависимость оптической плотности сернокислотных растворов от концентрации гомополидифенилоксидифталида (а) и ПАФ9 (б) при 460 и 533 нм ($l = 0.501$ см).

Таблица 2. Молярные коэффициенты экстинкции полидифенилоксидифталида (гомополидифенилоксидифталида) и полидифенилоксидифталида ПАФ9.

ПАФ	ε , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	
	λ_1 , 460 нм	λ_2 , 533 нм
Гомополидифенил оксидифталид [28]	10670±50	780±10
ПАФ9	7960±10	28840±120

хромофоров их α -фталидных групп состоит из трех максимумов, как явных (основной максимум), так и проявляющихся в виде плеча: один в коротковолновой, а другой – в длинноволновой области (рис. 2а). Положение максимумов поглощения, проявляющихся в виде плеча, можно установить применением производной спектрофотометрии (рис. 2б).

Для полиариленфталидов, в составе которых высоко содержание дифталидных групп ($q/p \leq 2$) основной максимум регистрируется при 527 нм, с увеличением q/p смещается в область более длинных волн и в спектре полиариленфталида ПАФ9 ($p:q = 0:1$), фиксируется уже при 533 нм (рис. 3а). В спектре полиариленфталида ПАФ1 ($p:q = 1:0$), в

p -звеньях которого регулярно чередуются ариленфталидные (α) и арилендифталидные (β - и γ -) группы в соотношении 1:1, присутствует уже два явных максимума: при 536 и 486 нм.

На спектрах полиариленфталидов и их вторых производных (рис. 2б) видно, что с увеличением q/p возрастает интенсивность поглощения в длинноволновой области. В случае полиариленфталида ПАФ1 оптическая плотность длинноволнового максимума даже больше, чем оптическая плотность основного максимума. Заметно отличается спектр полиариленфталида ПАФ1 и по интенсивности поглощения коротковолнового максимума. Данная полоса поглощения (480 нм) в спектре полиариленфталида ПАФ1 близка к главной полосе поглощения хромофоров β - и γ -фталидных групп.

В гомополидифенилоксидифталиде [23], в макроцепях которого с дифенилоксидными фрагментами основной цепи чередуются только дифталидные (β - и γ -) группы (отсутствуют α -фталидные группы), главный максимум регистрируется при 460 нм (рис. 3а). В эквимольной смеси гомополимеров полидифенилоксидифталида и полиариленфталида ПАФ9 основной максимум поглощения дифталидных β - и γ -групп гомополидифенилоксидифталида

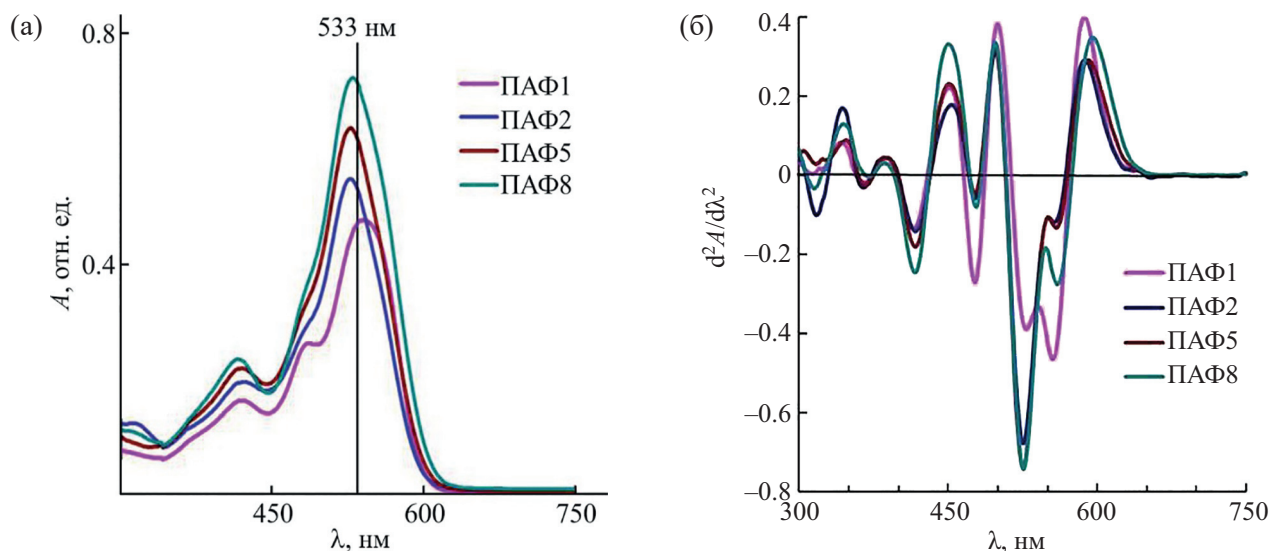


Рис. 2. Электронные спектры поглощения сернокислотных растворов с концентрацией $(1.51\text{--}1.53) \cdot 10^{-2}$ г/л полиарилефталидов (а) и вторые производные спектров (б).

смещается в область более длинных волн, максимум поглощения α -фталидных групп полиарилефталидов ПАФ9, напротив, претерпевает гипсохромный сдвиг. Это означает, что основные максимумы двух типов фталидных групп, фиксируемые в смеси гомопо-

лимеров, воссоздают их положение в сополимерах ПАФ2–ПАФ8.

На вторых производных спектров полосы поглощения гомополидифенилоксидифталидов и смеси накладываются друг на друга на участке от 477 до

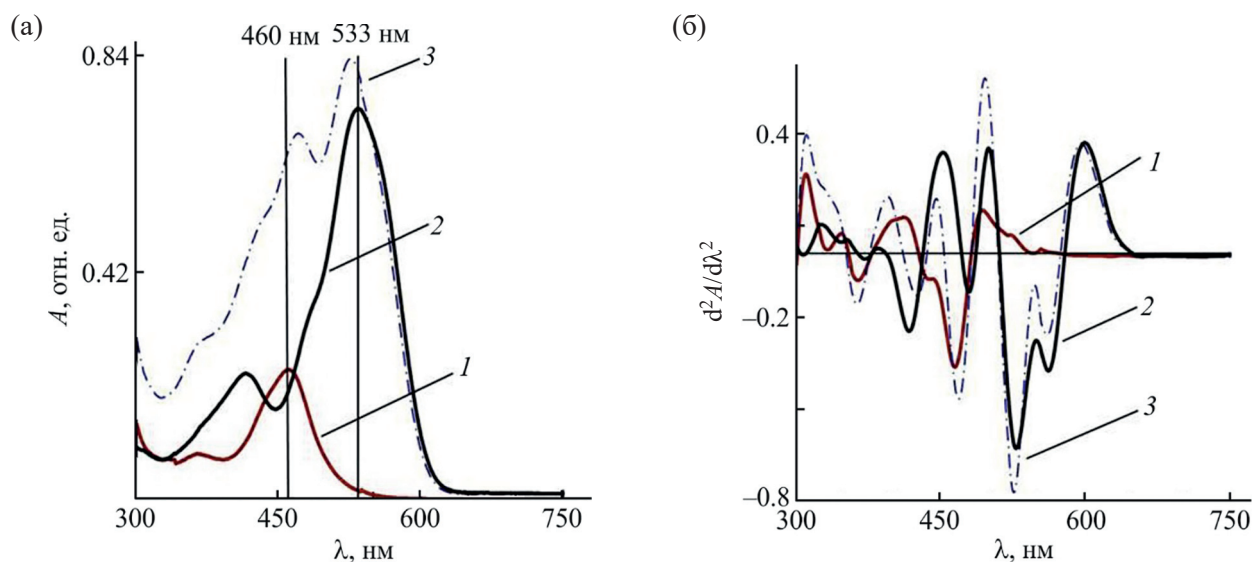


Рис. 3. Электронные спектры поглощения (а) сернокислотных растворов с концентрацией $(1.51\text{--}1.53) \cdot 10^{-2}$ г/л гомополидифенилоксидифталидов (1), гомополидифенилоксидифталидов ПАФ-9 (2), их эквимольной смеси (3) и вторые производные спектров (б).

490 нм (рис. 3б). Середина этого отрезка полосы составляет 483.5 нм, т. е. приближается к максимуму, наблюдаемому в коротковолновой области в спектре полиариленфталида ПАФ1. Отсюда следует, что данный максимум обусловлен поглощением α -фталидных групп, связанных с β - и γ -группами.

Спектры сополимеров всех исследуемых полиариленфталидов с метилметакрилатом (исключение СМ1) схожи со спектрами исходных полиариленфталидов, но с увеличением q/p интенсивность поглощения в длинноволновой области в спектрах сополимеров возрастает заметно сильнее (рис. 4).

Иная картина наблюдается для сополимеров сополиариленфталидов со стиролом. В ходе полимеризации стиролсодержащие реакционные смеси в зависимости от состава полиариленфталида либо остаются гомогенными, как в случае с метилметакрилатом, либо расслаиваются на две жидкие фазы, из которых выделены сополимеры фракций А и Б. Гомогенными в течение всего процесса остаются системы с полиариленфталидами ПАФ1 ($p:q = 1:0$), ПАФ3 ($q/p = 0.25$), ПАФ6 ($q/p = 2$) и ПАФ7 ($q/p = 4$), в присутствии остальных полиариленфталидов образуются двухфазные системы.

В спектрах всех сополимеров основной максимум поглощения α -групп во фталидных фрагментах цепи

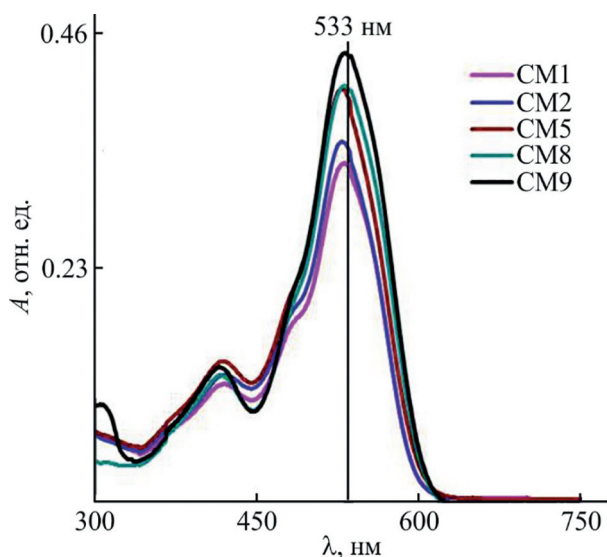


Рис. 4. Спектры поглощения сернокислотных растворов ($c = 8.32 \cdot 10^{-2}$ г/л) сополимеров сополиариленфталидов с метилметакрилатом.

смещается на 7–10 нм в область меньших длин волн, что вероятно, обусловлено наличием π -электронов в структуре полиариленфталида и винилового мономера (рис. 5).

В ряду сополимерных фракций А минимальное поглощение α -групп фиксируется в спектре сополимера СП9А, хотя в макроцепях исходного полиариленфталида ПАФ9 ($p:q = 0:1$) присутствуют только одиночные (α) и отсутствуют β - и γ -группы

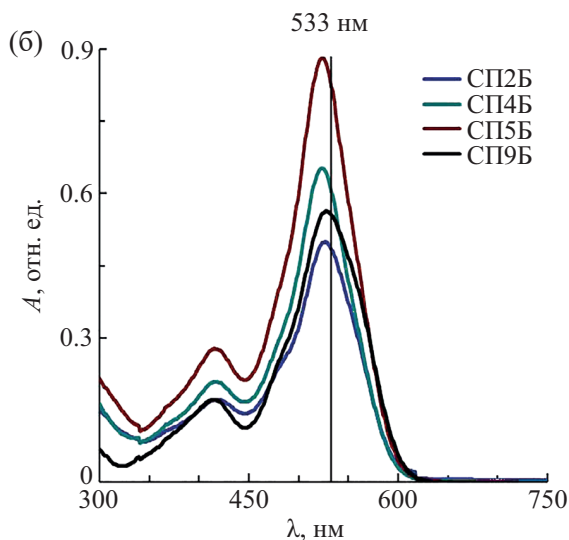
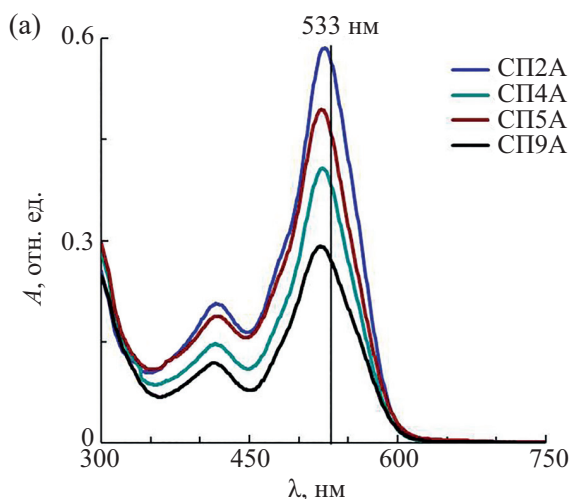


Рис. 5. Электронные спектры поглощения арилфталид-стирольных сополимеров фракций А (а) ($c = 13.00 \cdot 10^{-2}$ г/л) и фракций Б (б) ($3.25 \cdot 10^{-2}$ г/л, для сополимера СП9Б $c = 1.63 \cdot 10^{-2}$ г/л).

(рис. 5а). Напротив, в ряду сополимерных фракций Б максимальная оптическая плотность полосы поглощения α -групп регистрируется именно в спектре сополимера СП9Б (рис. 5б). Преобладание в составе исходных полиариленфталидов дифталидных групп ($q/p \leq 0.25$) приводит к синтезу сополимеров СП2А и СП4А, для которых наблюдается тенденция роста интенсивности поглощения α -групп по мере повышения содержания дифталидных групп. В случае фракций Б этих же сополимеров отмечается обратная закономерность – минимально поглощение α -групп в спектре сополимера СП2Б.

Для сополимеров со стиролом, формирующихся в гомогенных условиях, как и для сополимеров с метилметакрилатом, наименьшая оптическая плотность в случае сополимера СП1, полученного в присутствии полиариленфталидов ПАФ1, в макроцепях которого отсутствуют q -звенья.

Из результатов фотометрического исследования сернокислотных растворов полиариленфталидов и их сополимеров с метилметакрилатом и стиролом можно сделать два вывода. Во-первых, полученные данные указывают на зависимость состава сополимеров от микроструктуры полиариленфталидов – соотношения в макромолекулярном звене одиночных и дифталидных групп, т. е. величины $\alpha/(\beta + \gamma)$. Во-вторых, из закономерностей, наблюдаемых в спектрах сополимеров со стиролом, следует, что термически менее устойчивые блоки p формируют фракцию А, а более термостойкие блоки q – фракцию Б. Такое заключение ранее было сформулировано на основе анализа конверсии стирола, выхода сополимеров, их молекулярно-массовых характеристик и морфологической структуры [31].

Ранее нами при исследовании полиариленфталидов ПАФ1–ПАФ8 методом спектроскопии ЯМР было обнаружено, что их состав не соответствует составу исходной мономерной смеси [30]. Вследствие расщепления дифталидных групп в ходе поликонденсации в синтезированных полиариленфталидов содержание β - и γ -фталидных групп всегда ниже. Подобная трансформация дифталидных групп наблюдается и в ходе термической сополимеризации полиариленфталидов с метилметакрилатом и стиролом.

Результаты исследования структуры полиариленфталидов фотометрическим методом согласуются с

данными, полученными из спектров ЯМР: в макромолекулярном звене полиариленфталидов ПАФ1–ПАФ8 величины $\alpha/(\beta + \gamma)$ выше, чем их значения, рассчитанные исходя из состава мономерных смесей, использованных при синтезе (рис. 6).

Величины $\alpha/(\beta + \gamma)$ для сополимеров с метилметакрилатом, во фталидных фрагментах которых $0.1 \leq q/p \leq 2$, незначительно отличаются от таковой в самих полиариленфталидов. Увеличение содержания q -звеньев ($q/p \geq 4$) приводит к резкому росту $\alpha/(\beta + \gamma)$, что обусловлено высоким содержанием α -групп уже в исходных полиариленфталидов. Во фталидных фрагментах всех фракций А сополимеров со стиролом величины $\alpha/(\beta + \gamma)$ меньше, чем в самих полиариленфталидов. Для фракций Б наблюдается обратная зависимость: $\alpha/(\beta + \gamma)$ значительно выше, чем в полиариленфталидов, и монотонно возрастают с увеличением содержания q -звеньев. Такая же закономерность, но менее выраженная, наблюдается в ряду сополимеров, формирующихся в гомофазных системах.

Согласно результатам фотометрического исследования, в макромолекулярном звене сополимера с метилметакрилатом на 1 моль фталидного звена приходится ~20–26 моль звеньев метилметакрилата

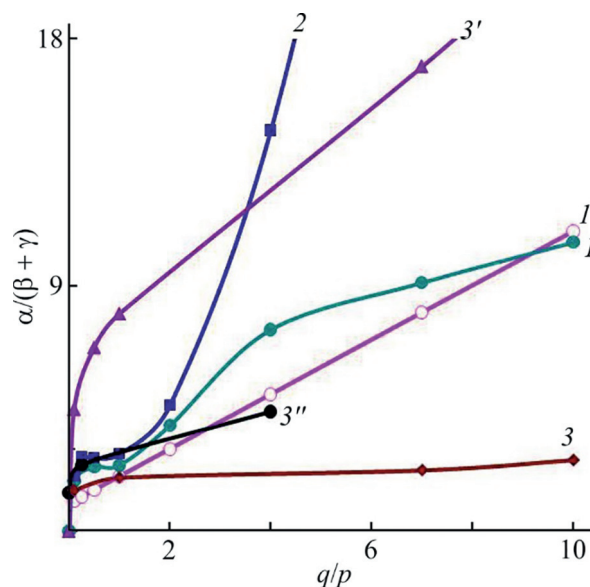


Рис. 6. Зависимость величины $\alpha/(\beta + \gamma)$ от q/p в сополиариленфталидов, экспериментальная (1) и расчетная (1'), в сополимерах с метилметакрилатом (2) и со стиролом фракций А (3), фракций Б (3') и гомофазных систем (3'').

(рис. 7а). В случае сополимеров со стиролом аналогичный состав имеют лишь сополимеры, которые, как и в реакциях с метилметакрилатом, формируются в гомофазных условиях: на один моль фталидного звена приходится ~15–21 моль стирольных звеньев (рис. 7б).

Для сополимеров со стиролом в ряду фракций А высоким содержанием стирольных звеньев отличаются сополимеры СП9А и СП10А, полученные в присутствии полиариленфталида с наибольшей величиной $\alpha/(\beta + \gamma)$. Однако состав фракций Б этих

же сополимеров (~4 моль стирольных звеньев на 1 моль фталидного фрагмента) практически не отличается от состава других сополимеров фракций Б.

ВЫВОДЫ

Результаты исследования показали, что фотометрический метод можно успешно применять не только для установления структуры сополиариленфталидов, но и состава их сополимеров с метилметакрилатом и стиролом. Более того, на основе полученных экспериментальных данных можно выбрать конкретную структуру полиариленфталида для получения арилфталидметилметакрилатного или арилфталидстирольного сополимера заданного состава, не применяя расчетные методы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метилметакрилат и стирол (Acros Organics) очищали от ингибитора на колонке с окисью алюминия с последующей двукратной перегонкой в вакууме, использовали фракцию с т. кип. $46 \pm 1^\circ\text{C}$ (32 мм рт. ст.) и $50 \pm 1^\circ\text{C}$ (25 мм рт. ст.) соответственно.

Синтез полиариленфталидов ПАФ1–ПАФ9 [30].

Сополиариленфталиды ПАФ1–ПАФ9 получали по общей методике (в качестве примера описан синтез сополимера ПАФ5). В подключенную к аргонной линии трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой и воздушным холодильником со счетчиком пузырьков, загружали 0.63565 г (1.055 ммоль) 3,3'-бис(4-феноксифенил)-3,3'-дифталида, 0.17955 г дифенилоксида (1.055 ммоль), 1.06185 г (2.110 ммоль) дихлорангидрида 4,4'-бис(2-карбоксибензоил)-дифенилоксида и 4.5 мл нитробензола. Реакционную смесь при перемешивании нагревали до 70°C и вносили 0.027 мл (0.21 ммоль) SbCl_5 , после чего перемешивание продолжали при постоянном токе аргона в течение 12 ч (при 70°C). 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°C до постоянной массы.

Синтез сополимеров метилметакрилата и стирола с полиариленфталидами. Сополимеры ПАФ1–ПАФ9 с метилметакрилатом получены реакцией термической сополимеризации (120°C) по схеме, аналогичной синтезу арилфталидстироль-

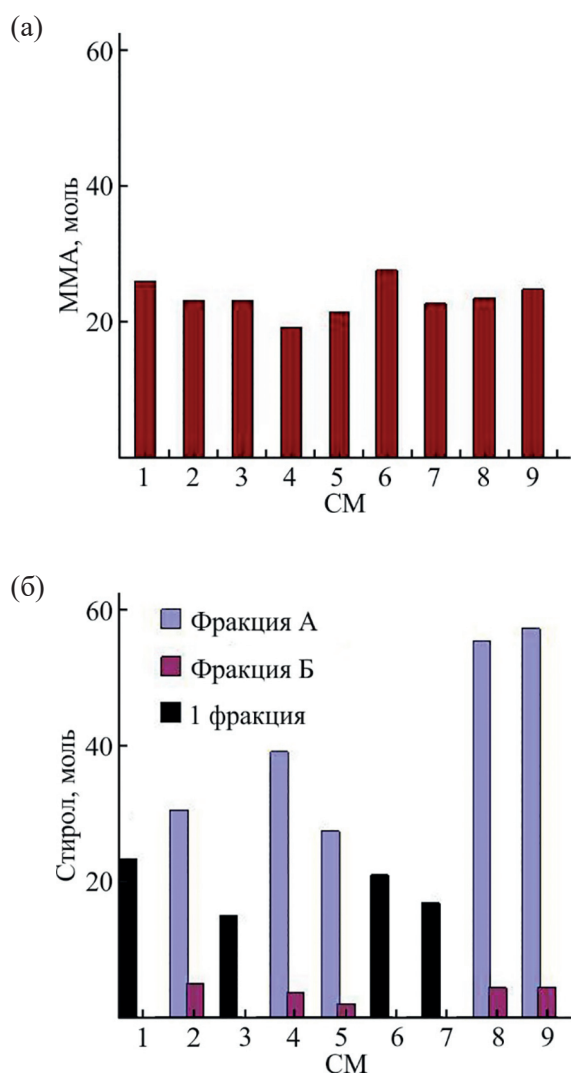


Рис. 7. Состав сополимеров сополиариленфталидов с метилметакрилатом (а) и стиролом (б) (содержание звеньев винилового мономера в расчете на 1 моль фталидного звена).

ных сополимеров [31]. Полимеризацию реакционной смеси, состоящей из метилметакрилата (900 мг) и полиарилефталата (100 мг), растворенного в циклогексаноне (3 мл), проводили в течение 7 ч при $120 \pm 0.05^\circ\text{C}$ в запаянных вакуумированных ампулах. Все реакционные смеси с метилметакрилатом вне зависимости от состава исходных полиарилефталатов ПАФ1–ПАФ9 в течение всего процесса остаются гомогенными. Соплимеры стирола, состоящие из двух несмешивающихся фракций, разделяли декантацией, обе фракции по отдельности высаживали в метанол, все осадки выделяли фильтрованием через мембранные фильтры Nylon 66 Membranes ($0.45 \text{ мкм} \times 47 \text{ мм}$), промывали на фильтре метанолом, сушили до постоянной массы.

Фотометрия сернокислотных растворов.

Электронные спектры сернокислотных (H_2SO_4 , 94%, ОСЧ) растворов полиарилефталатов и их сополимеров с метилметакрилатом и стиролом регистрировали в кварцевой кювете толщиной 0.501 см на спектрофотометре UVmini-1240 Shimadzu (Япония). 1.2 мг полиарилефталата растворяли в 4 мл H_2SO_4 , из полученного раствора через 8 ч отбирали аликвоту 0.4 мл и разбавляли до 1 мл. Аналогично готовили растворы для анализа сополимеров с метилметакрилатом: навеску сополимера 1.5 мг растворяли в 2 мл H_2SO_4 , также через 8 ч, отбирали 0.4 мл раствора и разбавляли до 1 мл концентрированной серной кислотой. В случае арилфталатистирольных сополимеров 1.5 мг сополимера растворяли в 4 мл хлороформа, через 2 ч добавляли 4 мл серной кислоты. После полной диффузии ионизированной формы сополимера в слой серной кислоты (36 ч), о чем свидетельствует обесцвечивание органического слоя, из сернокислотных растворов отбирали аликвоты: 0.4 мл – сополимеры фракций А и сополимеры, формирующиеся в гомогенных системах, 0.1 мл – сополимеры фракций Б, и разбавляли до 1 мл H_2SO_4 .

Спектры полиарилефталатов регистрировали для сернокислотных растворов с концентрацией $(1.51\text{--}1.53) \cdot 10^{-2} \text{ г/л}$, для растворов сополимеров с метилметакрилатом – с концентрацией $8.32 \cdot 10^{-2} \text{ г/л}$. Концентрация растворов арилфталатистирольных сополимеров составляла $13.00 \cdot 10^{-2}$ для фракций А и сополимеров гомогенных систем и $3.25 \cdot 10^{-2} \text{ г/л}$ для сополимеров фракций Б.

Определение состава полиарилефталатов и их сополимеров с метилметакрилатом и стиролом.

Из калибровочных зависимостей (рис. 1) найдены коэффициенты экстинкции (табл. 2), которые были использованы в уравнении Бугера–Ламберта–Бера при расчете состава сополимеров ПАФ1–ПАФ8, СМ1–СМ9 и СП1–СП9.

В соответствии с законом Бугера–Ламберта–Бера для λ_1 и λ_2 справедливы уравнения (1) и (2) соответственно:

$$A_1 = c_{\text{ФТ-ФТ}} \varepsilon_{\text{ФТ-ФТ}} l_{(460 \text{ нм})} + c_{\text{ФТ}} \varepsilon_{\text{ФТ}} l_{(460 \text{ нм})}, \quad (1)$$

$$A_2 = c_{\text{ФТ-ФТ}} \varepsilon_{\text{ФТ-ФТ}} l_{(533 \text{ нм})} + c_{\text{ФТ}} \varepsilon_{\text{ФТ}} l_{(533 \text{ нм})}, \quad (2)$$

где $c_{\text{ФТ-ФТ}}$ и $c_{\text{ФТ}}$ – мольные концентрации дифенилоксидифталидных и дифенилоксидфталидных фрагментов цепи; $\varepsilon_{\text{ФТ-ФТ}}$ и $\varepsilon_{\text{ФТ}}$ – молярные коэффициенты экстинкции гомополидифенилоксидифталата и ПАФ9; l – толщина кюветы (0.501 см); A_1 и A_2 – величины оптической плотности растворов сополимеров ПАФ1–ПАФ9, СМ1–СМ9 и СП1–СП9 при λ_1 и λ_2 . Решение системы уравнений находили в матричном виде, используя оператор $\text{lsolve}(A, B)$ программы Mathcad:

$$B := CX, \\ C := \begin{pmatrix} \varepsilon_{\text{ФТ-ФТ}(1)} & \varepsilon_{\text{ФТ}(1)} \\ \varepsilon_{\text{ФТ-ФТ}(2)} & \varepsilon_{\text{ФТ}(2)} \end{pmatrix}, \quad B := \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix}.$$

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

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

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

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-13-20024) 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. Кромптон Т. Анализ пластиков. М.: Мир, 1988. 679 с.
2. Meehan E.J. // J. Polym. Sci. 1946. Vol. 1. N 3. P. 175. doi 10.1002/pol.1946.120010305
3. Gallo B.M., Russo S. // J. Macromol. Sci. (A). 1974. Vol. 8. N 3. P. 521. doi 10.1080/00222337408065847
4. Vala M.T., Haebig J., Rice S.A. // J. Chem. Phys. 1965. Vol. 43. N 3. P. 886. doi 10.1063/1.1696866
5. O'Driscoll K.F., Wertz W., Husar A. // J. Polym. Sci. (A). 1967. Vol. 1. N 5. P. 2159. doi 10.1002/pol.1967.150050831
6. Stützel B., Miyamoto T., Cantow H.-J. // Polym. J. 1976. Vol. 8. N 3. P. 247. doi 10.1295/polymj.8.247
7. Garcia-Rubio L.H. // J. Appl. Polym. Sci. 1982. Vol. 27. N 6. P. 2043. doi 10.1002/app.1982.070270617
8. Tobolsky A.V., Eisenberg A., O'Driscoll K.F. // Anal. Chem. 1959. Vol. 31. N 2. P. 203. doi 10.1021/ac60146a013
9. Тюрина Т.Г., Дмитрук Т.В., Зайцева В.В. // Высокомогл. соед. (Б). 1996. Т. 38. Вып. 8. С. 1435; Tyurina T.G., Dmitruk T.V., Zaitseva V.V. // Polym. Sci. (B). 1996. Vol. 38. N 7–8. P. 329.
10. Ramelow U., Baysal B.M. // J. Appl. Polym. Sci. 1986. Vol. 32. N 7. P. 5865. doi 10.1002/app.1986.070320718
11. Noël C., Monnerie L. // Polym. J. 1976. Vol. 8. N 4. P. 319. doi 10.1295/polymj.8.319
12. Melville H.W., Valentine L. // Trans. Faraday Soc. 1955. Vol. 51. P. 1474. doi 10.1039/TF9555101474
13. Scares B.G., de Souza Gomes A. // Polym. Bull. 1988. Vol. 20. N 6. P. 543. doi 10.1007/BF00263670
14. Kern W., Brawn D. // Macromol. Chem. 1958. Vol. 27. N 1. P. 23. doi 10.1002/macp.1958.020270102
15. Kämmerer H., Sextro G., Seyed-Mozaffari A. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1976. Vol. 14. N 3. P. 609. doi 10.1002/pol.1976.170140310
16. Newell J.E. // Anal. Chem. 1951. Vol. 23. N 3. P. 445. doi 10.1021/ac60051a015
17. Garcia-Rubio L.H., Ro N. // Can. J. Chem. 1985. Vol. 63. N 1. P. 253. doi 10.1139/v85-042
18. Rao K.C., Rao K.S.V.K., Mallikarjuna N.N., Naidu B.V.K., Aminabhavi T.M. // J. Appl. Polym. Sci. 2005. Vol. 95. N 6. P. 1481. doi 10.1002/app.21397
19. Shah B.S., Patel M.B., Patel R.M. // Int. J. Polym. Mater. 2004. Vol. 53. N 7. P. 609. doi 10.1080/00914030490461720
20. Patel M.G., Patel H.J., Patel J.R., Patel K.H., Patel R.M. // Int. J. Polym. Mater. 2007. Vol. 57. N 2. P. 165. doi 10.1080/00914030701486179
21. Song L., Sun H., Chen X., Han X., Liu H. // Soft Matter. 2015. Vol. 11. N 24. P. 4830. doi 10.1039/C5SM00859J
22. Круглова Н.А., Савинова И.В. // Высокомогл. соед. (А). 1979. Т. 21. Вып. 2. С. 282; Kruglova N.A., Savinova I.V. // Polym. Sci. USSR. 1979. Vol. 21. N 2. P. 308. doi 10.1016/0032-3950(79)90246-6
23. Melad O., Esleem M. // Open J. Org. Polym. Mat. 2015. Vol. 5. N 2. P. 31. doi 10.4236/ojopm.2015.52003
24. Del Valle M.A., Motheo A., Ramirez A.M.R. // J. Chil. Chem. Soc. 2019. Vol. 64. N 3. P. 4553.
25. Bojinov V.B., Simeonov D.B. // J. Photochem. Photobiol. (A), 2006. Vol. 180. N 1–2. P. 205. doi 10.1016/j.jphotochem.2005.10.018
26. Крайкин В.А., Гилева Н.Г., Седова Э.А., Кузнецов С.И., Фатыхов А.А., Мусина З.Н., Салазкин С.Н. // Высокомогл. соед. (А). 2004. Т. 46. Вып. 10. С. 1686; Kraikin V.A., Gileva N.G., Sedova E.A., Kuznetsov S.I., Fatykhov A.A., Musina Z.N., Salazkin S.N. // Polym. Sci. (A). 2004. Vol. 46. N 10. P. 1027.
27. Крайкин В.А., Лебедев Ю.А., Седова Э.А., Сахипова И.И., Салазкин С.Н. // Докл. АН. 2011. Т. 437. Вып. 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
28. Yangirov T.A., Yumagulova R.Kh., Ayupova A.R., Fatykhov A.A., Kraikin V.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2023. Vol. 93. Suppl. 1. P. S334. doi 10.1134/S1070363223140347
29. 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. Вып. 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
30. Янгиров Т.А., Абдуллин Б.М., Фатыхов А.А., Захарова Е.М., Салазкин С.Н., Крайкин В.А. // Высокомогл. соед. (Б). 2021. Т. 63. Вып. 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 10.1134/S1560090421010085
31. Аюпова А.Р., Янгиров Т.А., Юмагулова Р.Х., Фатыхов А.А., Крайкин В.А. // ЖОХ. 2022. Т. 92. Вып. 6. С. 915; Ayupova A.R., Yangirov T.A., Yumagulova R.Kh., Fatykhov A.A., Kraikin V.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2022. Vol. 92. N 6. P. 996. doi 10.1134/S1070363222060111

Spectrophotometric Analysis of Copolyarylene Phthalides and Their Copolymers with Methyl Methacrylate and Styrene

R. Kh. Yumagulova^{1,*}, T. A. Yangirov¹, A. R. Ayupova¹, and V. A. Kraikin¹

¹ *Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences,
Ufa, 450054 Russia*

**e-mail: jmagulova@anrb.ru*

Received August 4, 2024; revised September 2, 2024; accepted September 5, 2024

Sulfuric acid solutions of copolyarylene phthalides of the diphenyloxy series and their copolymers with methyl methacrylate and styrene were studied by the photometric method. According to spectral data, regardless of the ratio of single (α) and double ($\beta + \gamma$) phthalide groups in the macrochains of copolyarylene phthalides in their copolymers with methyl methacrylate, there are ~20–26 mol of MMA per 1 mol of phthalide units. The structure of copolyarylene phthalides is a determining factor in the formation of copolymers with styrene, in which either styrene units or phthalide fragments predominate (~15–40 and ~2–5 mol of styrene per mole of phthalide unit).

Keywords: polyarylene phthalide diphtalides, methyl methacrylate, styrene, sulfuric acid solutions, spectrophotometry