

Член-корреспондент НАН Украины В. В. Шевченко, И. М. Ткаченко,
О. В. Шекера

Синтез и свойства ароматического полиэфира, содержащего перфторированные моно- и бифениленовые фрагменты

Взаємодією декафторобіфенілу та 1,4-біс(4-гідроксифеноксид)тетрафторобензолу синтезовано ароматичний поліетер, який містить у складі ланцюга, що повторюється, перфторовані моно- та біфеніленові фрагменти, які розділені нефторованими феніленоксидними групами. Показано, що отриманий полімер характеризується зниженою температурою склування та є добре розчинним в органічних розчинниках.

Среди термостойких полимеров особый интерес представляют полиарилловые эфиры [1, 2]. Практически не уступая в термостабильности другим представителям этого класса полимеров, в частности полиимидам [3, 4], полиарилловые эфиры благодаря наличию гибкой эфирной связи характеризуются более высокой растворимостью и пластичностью. Введение атомов фтора в ароматическое кольцо полиарилловых эфиров позволяет придать им гидрофобные свойства, повысить термическую стабильность, а также понизить значения диэлектрической проницаемости, оптических потерь и показатель преломления [5, 6].

Синтез фторированных в ядро ароматических полиэфиров (ФАПЭ) основывается, как правило, на реакции гексафторбензола (ГФБ) или декафторобифенила (ДФБ) с бис-фенолами [4–8]. Но если для ДФБ удалось синтезировать ФАПЭ с высокой молекулярной массой [4–6, 8], то в случае индивидуального ГФБ такие попытки оказались менее успешными [7]. ФАПЭ с высокой молекулярной массой, содержащие фрагменты ГФБ в своем составе, были получены только при использовании биядерных мономеров, в которых ядра ГФБ разделены различными группами и фрагментами [9–11]. По данной причине ДФБ является основным мономером при синтезе ФАПЭ. С другой стороны, в литературе отсутствуют сведения о синтезе ФАПЭ, содержащих в основной цепи одновременно моно- и бифениленовые перфторированные фрагменты.

Авторами настоящего сообщения впервые показана возможность получения ФАПЭ, в структуре которого чередуются фрагменты ДФБ и ГФБ, в процессе синтеза исследованы некоторые его свойства.

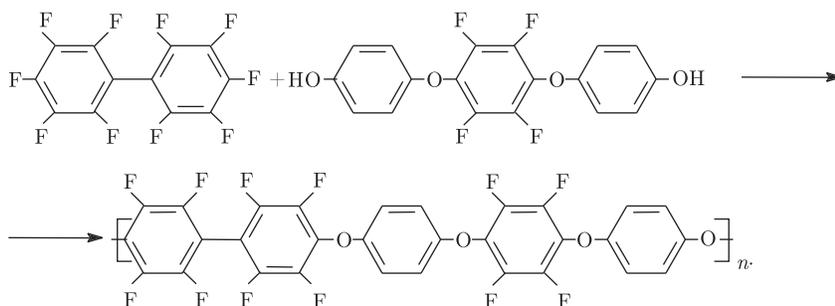
Экспериментальная часть. 1,4-бис(4-гидроксифеноксид)тетрафторбензол синтезировали по методике, описанной в статье [12], а ДФБ — согласно [13]. Константы полученных соединений соответствовали литературным данным. Используемые в работе растворители были очищены известными методами.

Синтез ФАПЭ: смесь 1 г (0,00273 моль) 1,4-бис(4-гидроксифеноксид)тетрафторбензола, 0,912 г (0,00273 моль) ДФБ растворяли в 15 мл диметилацетамида и добавляли 1,14 г (0,0082 моль) карбоната калия. Реакционную смесь перемешивали при заданных температуре и времени, после чего ее охлаждали до комнатной температуры и высаждали в 1%-й раствор уксусной кислоты. Выделенный осадок после растворения в диметилацетамиде

вновь переосаждали из этого же раствора, промывали водой и сушили в вакууме при 80 °С в течение 8 ч.

Методы исследования. Спектры ЯМР ^{19}F 1,4-бис(4-гидроксифенокси)тетрафторобензола и ФАПЭ сняты на спектрометре Varian Mercury M400 (частота 400 МГц, $t = 25$ °С). Растворитель — диметилсульфоксид, внутренний стандарт — гексафторобензол. Химические сдвиги ^{19}F приведены в миллионных долях относительно трихлорофторметана. ИК-спектры ФАПЭ регистрировали с помощью ИК-спектрометра с Фурье преобразованием “TENSOR 37” в области поглощения 400–4000 см^{-1} . Молекулярно-массовые характеристики полимера определяли с помощью гелепроникающего хроматографа Waters системы Breeze 1515, элюент диметилформамид. Температуру стеклования (t_g) ФАПЭ определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе Du Pont Instruments model 912DSC. Образец полимера нагревали в атмосфере воздуха со скоростью 5 град/мин, погрешность измерений не превышала 3%. Термостабильность ФАПЭ исследовали с помощью термогравиметрического анализа на приборе Du Pont Instruments model 951TGA на воздухе при скорости нагревания 5 град/мин.

Результаты и их обсуждение. Разработанный нами способ синтеза ФАПЭ с чередующимися вдоль цепи фрагментами ГФБ и ДФБ основывается на реакции ДФБ с бис-фенольным производным ГФБ — 1,4-бис(4-гидроксифенокси)тетрафторобензолом:



Реакция проходила в типичных для высокотемпературной поликонденсации условиях с использованием карбоната калия. Для определения оптимальных условий синтеза ФАПЭ изменяли температуру и продолжительность реакции при постоянной концентрации мономеров (15%) в диметилацетамиде (табл. 1). Как видно из таблицы, увеличение времени реакции приводит к росту молекулярной массы (M_n) и сужению молекулярно-массового распределения (M_w/M_n) ФАПЭ. Следствием повышения температуры реакционной среды является уменьшение молекулярной массы полимера при незначительном изменении величины молекулярно-массового распределения. На основании проведенных исследований было установлено, что оптимальными условиями синтеза ФАПЭ является проведение реакции при 120 °С в течение 6 ч. Эти условия обеспечивают также и максимальный выход полимера. В этой связи все дальнейшие исследования проводили именно для данного образца ФАПЭ.

Таблица 1. Влияние условий синтеза на свойства ФАПЭ

| t , °С | Время, ч | Выход, % | M_n | M_w/M_n | t_g , °С |
|----------|----------|----------|-------|-----------|------------|
| 120 | 4 | 82 | 13430 | 3,59 | — |
| 120 | 6 | 94 | 86570 | 1,17 | 109 |
| 140 | 4 | 86 | 65940 | 1,28 | — |

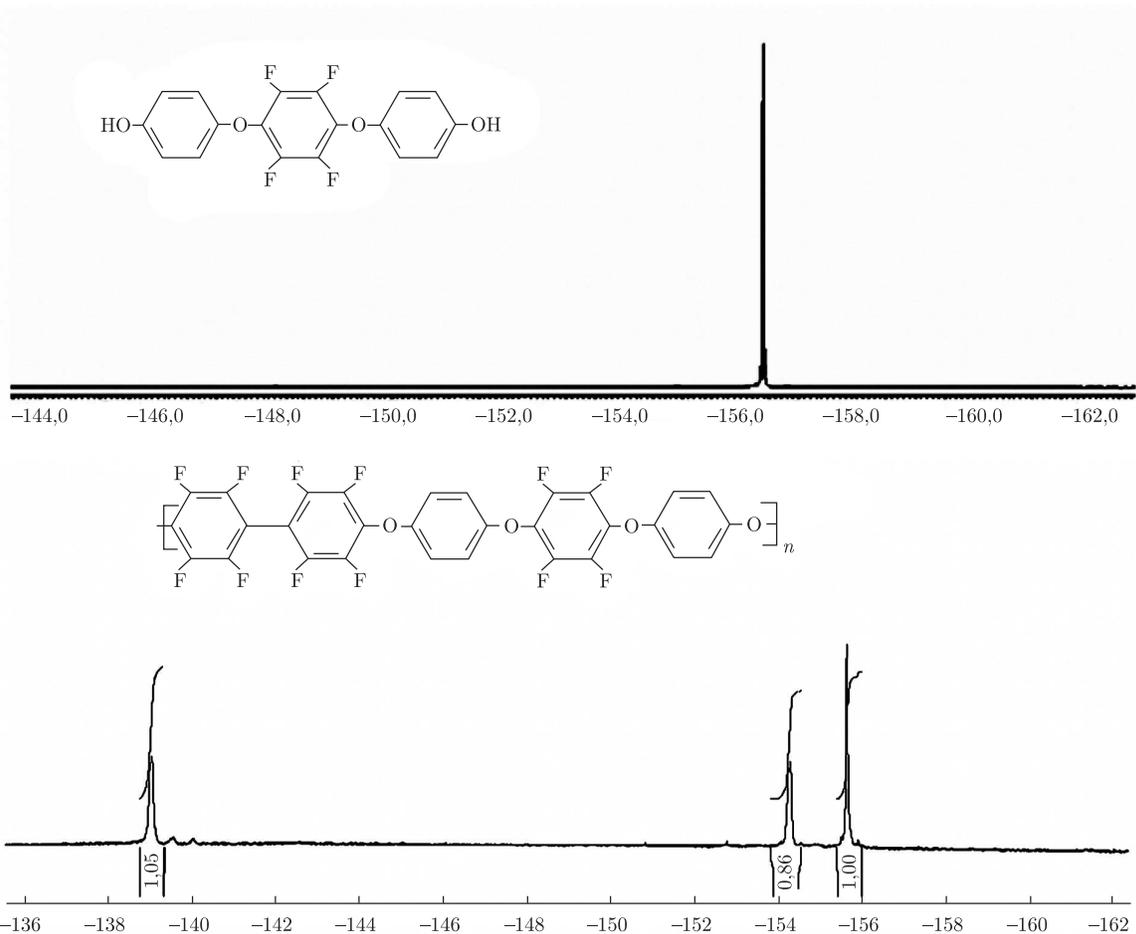


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{19}F 1,4-бис(4-гидроксифенокси)тетрафторобензола и ФАПЭ

Синтезированный полимер представляет собой порошкообразное вещество, растворимое в диметилацетамиде, диметилформамиде, N-метилпирролидоне, тетрагидрофуране, ацетоне при комнатной температуре, а также в диметилсульфоксиде при нагревании.

Спектр ЯМР ^{19}F исходного 1,4-бис(4-гидроксифенокси)тетрафторобензола содержит синглет от эквивалентных атомов фтора ($-156,38$ м. д.). В спектре синтезированного ФАПЭ содержатся три пика практически одинаковой интенсивности (рис. 1). Химические сдвиги при $-139,05$ и $-154,29$ м. д. отвечают *мета*- и *орто*-положениям атомов фтора декафторобифенила относительно эфирной связи соответственно. Химический сдвиг при $155,64$ м. д. соответствует равноценным атомам фтора *бис*-фенольной составляющей. Эти данные свидетельствуют об образовании линейного полимера при замещении атомов фтора декафторобифенила в *пара*-положении.

В ИК-спектрах полученного ФАПЭ присутствует полоса поглощения при 1004 см^{-1} (рис. 2), что обусловлено наличием группы Ag-O-Ag в полимере, а полоса при 1485 см^{-1} относится к валентным колебаниям ароматического кольца. Полоса поглощения при

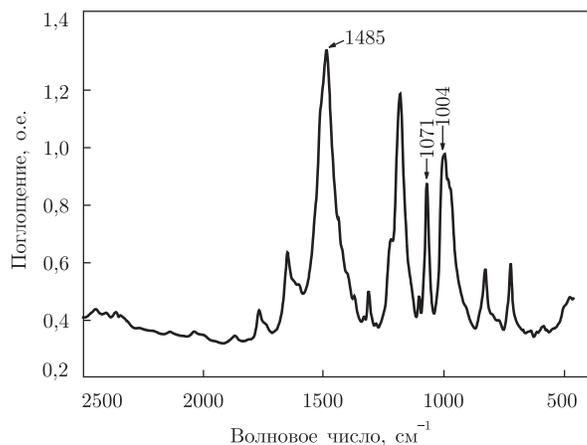


Рис. 2. ИК-спектр ФАПЭ

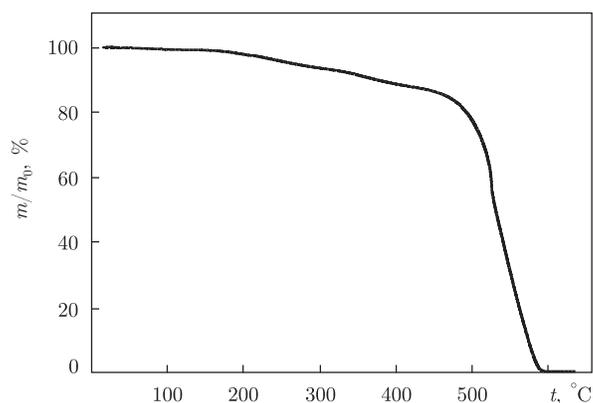


Рис. 3. Кривая термогравиметрического анализа ФАПЭ

1071 см^{-1} характеризует присутствие групп Ar-F в цепи ФАПЭ, тогда как отсутствие широкой полосы поглощения в области $3200\text{--}3400\text{ см}^{-1}$, которая относится к валентным колебаниям гидроксильных групп *бис*-фенола, свидетельствует о полном вступлении в реакцию указанных групп.

Как видно из приведенной выше формулы, полученный ФАПЭ характеризуется наличием четырех простых эфирных связей в элементарном звене, что должно обеспечивать большую гибкость цепи в данном типе фторированных полиэфиров. Известные до настоящего времени ФАПЭ, как правило, содержат только две простые эфирные связи [4–6, 8]. Указанное обстоятельство, в сочетании с чередованием фрагментов ДФБ и ГФБ, определяет свойства синтезированного ФАПЭ. Прежде всего это сказывается на более низком значении температуры стеклования t_g . Для описанных в литературе ФАПЭ на основе ДФБ значение t_g , в зависимости от строения *бис*-фенольной составляющей, находится в области $140\text{--}260\text{ }^\circ\text{C}$ [4–8].

Согласно данным термогравиметрического анализа, температура начала разложения ФАПЭ, соответствующая 5%-й потери массы, равна $300\text{ }^\circ\text{C}$. Наибольшая интенсивность потери массы синтезированного полимера наблюдается в области $500\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 3). Для известных в литературе ФАПЭ на основе ДФБ величина 5%-й потери массы находится в пределах $340\text{--}510\text{ }^\circ\text{C}$ [4–6, 8].

Таким образом, нами впервые синтезирован фторированный в ядро ароматический простой полиэфир, в составе повторяющегося звена которого одновременно содержатся перфторированные моно- и бифениленовые фрагменты, разделенные нефторированными фениленоксидными группами. Такое сочетание фторосодержащих фрагментов приводит к образованию высокомолекулярного полимера с пониженной температурой стеклования и хорошей растворимостью в органических растворителях. Присутствие в синтезированном полимере нефторированных фениленовых фрагментов открывает возможности его дальнейшей функционализации.

1. *Salunke A., Ghosh A., Banerjee S.* Synthesis and characterization of novel poly(arylene ether)s based on 9,10-bis-(4-fluoro-3-trifluoromethylphenyl)anthracene and 2,7-bis-(4-fluoro-3-trifluoromethylphenyl) fluorine // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2007. – **106**. – P. 664–672.
2. *Chung I. S., Kim S. Y.* Poly(arylene ether)s via nitro displacement reaction: synthesis of poly(biphenyleneoxide)s containing trifluoromethyl groups from AB type monomers // *Macromolecules.* – 2000. – **33**, No 26. – P. 9474–9476.
3. *Mercer F., McKenzie M., Merlino G., Fone M.* Synthesis and characterization of new aromatic poly(ether ketone)s // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1995. – **56**. – P. 1397–1412.
4. *Goodwin A. A., Mercer F. W., McKenzie M. T.* Thermal behavior of fluorinated aromatic polyethers and poly(ether ketone)s // *Macromolecules.* – 1997. – **30**, No 9. – P. 2767–2774.
5. *Liu B., Hu W., Jin Y. et al.* Aromatic polyethers with a 4-chloro-3-trifluoromethylphenyl group // *Macromol. Chem. Phys.* – 2004. – **205**. – P. 1677–1683.
6. *Lu Z., Shao P., Li J. et al.* Two novel fluorinated poly(arylene ether)s with pendant chromophores for second-order nonlinear optical application // *Macromolecules.* – 2004. – **37**, No 19. – P. 7089–7096.
7. *Endo K., Yamade T.* Synthesis and characterization of polymers from bisphenol derivatives and perfluorinated aromatic compounds // *Polym. J.* – 2008. – **40**, No 3. – P. 212–216.
8. *Mercer F., Goodman T., Wojtowicz J., Uff D.* Synthesis and characterization of fluorinated aryl ethers prepared from decafluorobiphenyl // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 1992. – **30**. – P. 1767–1770.
9. *Vainer A. Ya., Dyumaev K. M., Loffe R. M. et al.* Fluorine-containing aromatic polyethers with diacetylene fragments in backbones // *Dokl. Phys. Chem.* – 2003. – **391**, No 4–6. – P. 199–202.
10. *Pitois C., Wiesmann D., Lindgren M., Hult A.* Functionalized fluorinated hyperbranched polymers for optical waveguide applications // *Adv. Mater.* – 2001. – **13**, No 19. – P. 1483–1487.
11. *Fitch J., Bucio E., Martinez L. et al.* Synthesis and characterization of new fluorine-containing polyethers // *Polymer.* – 2003. – **44**, No 21. – P. 6431–6434.
12. *Каменева Т. М., Малюченко Б. Ф., Шелудько Е. В.* Ароматические фторированные бисфенолы // *Докл. АН УССР. Сер. Б.* – 1983. – № 1. – С. 22–24.
13. *Синтезы фторорганических соединений* / Под ред. И. Л. Кнунянца, Г. Г. Якобсона. – Москва: Химия, 1973. – 312 с.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 26.01.2009

Corresponding Member of the NAS of Ukraine **V. V. Shevchenko, I. M. Tkachenko, O. V. Shekera**

Synthesis and properties of poly(arylene ether) containing bi- and monophenylene fluorinated cores

By interaction of decafluorobiphenyl and 1,4-bis(4-hydroxyphenoxy)tetrafluorobenzene, we synthesized aromatic polyether containing perfluorinated bi- and monophenylene fragments in its repeating units separated by nonfluorinated phenoxy groups. It has been shown that the obtained polymer is characterized by a reduced glass transition temperature and the good solubility in organic solvents.