

## Фторсодержащие полиазометины: синтез и свойства

Я.Л. Кобзарь, И.М. Ткаченко, О.В. Шекера, В.В. Шевченко

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины  
48, Харьковское шоссе, 02160, Киев, Украина

*Рассмотрены общие подходы к получению полиазометинов, содержащих в своем составе фторированные фрагменты. Предложена классификация фторсодержащих полиазометинов, которая базируется на способе введения в состав полимеров азометиновой группы. В рамках предложенной классификации представлены подходы к получению фторсодержащих полиазометинов традиционным способом (взаимодействие диаминов с диальдегидами) и альтернативным способом (применение азометинсодержащих мономеров). Проанализировано влияние природы фторированной компоненты (трифторметилсодержащие, перфторароматические, монофторбензольные фрагменты), функциональных групп (гидроксильные, сложноэфирные, имидные и др.) и фрагментов (оксифенильные, алифатические и др.), а также способов формирования полимерной цепи на свойства синтезированных полиазометинов.*

**Ключевые слова:** фторсодержащие полиазометины, фторсодержащие мономеры, синтез, структура, свойства.

Среди полимеров с сопряженными фрагментами особый интерес вызывают полиазометины (ПАМ) [1–5]. Он связан с рядом их уникальных свойств, таких как высокая химическая стабильность, электронная проводимость [6–11], пьезо- и пирозлектрические [12], оптические, электрооптические [8, 13, 14], жидкокристаллические свойства [15–18], а также с возможностью комплексообразования с ионами различных металлов [1, 13, 18–24]. Они находят применение в качестве светоизлучающих диодов («light-emitting diodes» (LED)) для электролюминесцентных приборов, термотропных и электронтранспортирующих материалов для оптоэлектронных устройств, нелинейно-оптических материалов для создания на их основе оптических переключателей и устройств для записи и хранения голографической информации и т. д. [2–5].

В то же время, литературные данные показывают, что один из способов улучшения оптических, в том числе и электрооптических, а также других свойств полимеров связан с введением в их состав атомов фтора [25–29]. В связи с этим, особый интерес представляет обобщение подходов к получению фторсодержащих ПАМ, а также их свойств. Несмотря на ряд обширных обзоров, посвященных рассмотрению способов синтеза и свойств ПАМ, фторированные ПАМ в данных работах практически не представлены [2–5].

В настоящем обзоре рассмотрены общие подходы к получению фторсодержащих ПАМ и основные пути введения в их состав атомов фтора. Предложена

классификация фторсодержащих ПАМ, которая базируется на способе введения в состав полимеров азометиновой группы и атомов фтора. В рамках предложенной классификации представлены подходы к получению фторсодержащих ПАМ, особенности формирования полимерной цепи, даны характеристики полученных фторсодержащих ПАМ.

### Общие подходы к получению фторсодержащих ПАМ.

На основе литературных данных можно выделить два подхода к введению в состав полимеров азометиновой группы. Первый, традиционный способ, основывается на взаимодействии диаминов с диальдегидами [12, 30–35]. Большинство ПАМ, полученные таким способом, характеризуются недостаточной растворимостью и низкими значениями молекулярных масс (ММ). В пределах традиционного подхода также использован олигомерный путь получения ПАМ, заключающийся в предварительном синтезе олигоамидокислот с концевыми аминогруппами [35]. Применение мономеров, содержащих в своем составе азометиновые группы, представляет второй, так называемый альтернативный способ синтеза ПАМ [36–39]. В рамках второго подхода рост полимерной цепи фторсодержащих ПАМ осуществляют за счет образования эфирных, уретановых или имидных групп. Соответственно были получены такие классы полимеров как полиазометинэфиры (ПАМЭ) [37], полиазометинуретаны (ПАМУ) [36] и полиазометинимиды (ПАМИ) [38, 39]. Такие ПАМ, в большинстве случаев, растворимы в органических растворителях и

характеризуются высокими значениями ММ. Оба указанных способа использованы и при синтезе фторсодержащих ПАМ.

В настоящее время в ПАМ вводят атомы фтора в составе трифторметилсодержащих, монофторбензольных и перфторароматических фрагментов [40–44]. Среди трифторметилсодержащих фрагментов наиболее широко используют гексафторизопропилиденную группу  $-(C(F_3)_2)-$ , входящую, как правило, в состав (гексафторизопропилиден)дифенильного фрагмента соответствующих мономеров [12, 30, 33, 37–39]. Гораздо менее изучены ПАМ с трифторметилфенильными, бис(трифторметил)бифенильными и перфторированными ароматическими фрагментами. В литературе известно два ПАМ, содержащие перфторированные ядра: фрагмент тетрафторбензола [34] и октафторбифенила [31].

При синтезе ПАМ с применением традиционного подхода используют, в основном, фторсодержащие диамины [12, 33, 35] и, в меньшей степени, фторсодержащие олигодиамины или диальдегиды [30, 31]. Известен также ПАМ, полученный на основе фторсодержащих диамина и диальдегида [30]. В рамках альтернативного подхода ПАМЭ и ПАМУ получают на основе фторсодержащих бисфенолов [36, 37], а для получения ПАМИ используют фторсодержащие диангидриды [38, 39]. При этом азометиновая группа входит в состав дигалогенсодержащих мономеров, бисфенолов и диаминов при синтезе ПАМЭ, ПАМУ и ПАМИ соответственно.

Особенности проведения синтеза фторсодержащих ПАМ традиционным способом во многом аналогичны таковым нефторированным ПАМ и подробно описаны в ряде обзоров [2–5, 45]. Условия синтеза

ПАМ альтернативным способом, а именно ПАМЭ, ПАМУ и ПАМИ, мало чем отличаются от классических способов синтеза полиэфиров, полиуретанов и полиимидов соответственно.

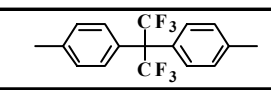
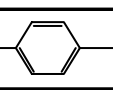
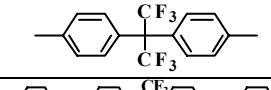
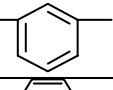
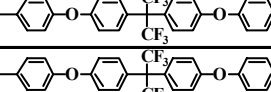
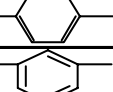
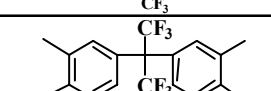
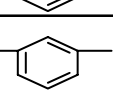
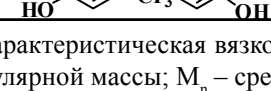
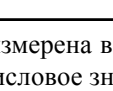
Отметим, что в связи с ограниченной растворимостью приведенные значения характеристической вязкости ( $[\eta]$ ) для фторсодержащих ПАМ определены в полярных апротонных растворителях, либо в серной кислоте. Так, значения  $[\eta]$  в полярных апротонных растворителях не превышают 0,57 дл/г. Исключение составляют некоторые ПАМИ, величины  $[\eta]$  которых могут достигать 1,4 дл/г. В то же время значения  $[\eta]$  для ПАМ в серной кислоте не превышали 0,48 дл/г [35–39]. К сожалению, молекулярно-массовые характеристики фторсодержащих ПАМ приведены только в единичных случаях.

#### Синтез фторсодержащих ПАМ традиционным способом.

Взаимодействием 2,2-бис(4-аминофенил)гексафторпропана (6F-диамин) с терефталевым и изофталевым альдегидами получены с высокими выходами трифторметилсодержащие ПАМ I и ПАМ II соответственно (табл. 1) [12]. Показано, что ПАМ I и ПАМ II характеризуются высокой термической стабильностью и хорошей растворимостью в N-метилпирролидоне (N-МП), N,N-диметилформамиде (ДМФА), N,N-диметилацетамиде (ДМАА), гексаметилфосфортриамиде (ГМФТА). Последнее, очевидно, связано с низкой энергией межмолекулярных связей атомов фтора, так как нефторированные аналоги ПАМ I и ПАМ II практически не растворимы в органических растворителях. Замена *para*-фениленовых фрагментов в ПАМ I на *meta*-фениленовые приводит к понижению значения  $[\eta]$  ПАМ II, но при этом повышается его

Таблица 1. Структура и свойства ПАМ на основе диаминов с трифторметильными группами, полученных

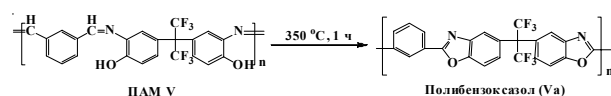
согласно схеме:  $H_2N-X-NH_2 + O=C(Y)C=O \longrightarrow [N(X)-N(Y)]_n$

ПАМ	X	Y	Выход, %	$[\eta]$ , дл/г	$M_w$	$M_w/M_n$	$\sigma$ , МПа	$\varepsilon$ , %	$T_{5\%}(T_{10\%})$ , °C
I			95	0,26	-	-	-	-	443 (473)
II			85	0,21	-	-	-	-	486 (513)
III			97	0,41	-	-	26	3	467 (501)
IV			99	0,36	-	-	20	2	490 (520)
V			96	-	15200	2,2	-	-	-

$[\eta]$  – характеристическая вязкость измерена в N-МП при температуре 30 °C;  $M_w$  – среднемассовое значение молекулярной массы;  $M_n$  – среднечисловое значение молекулярной массы;  $M_w/M_n$  – мера полидисперсности;  $\sigma$  – прочность на разрыв;  $\varepsilon$  – относительное удлинение;  $T_{5\%}$  – температура 5 %-ной потери массы;  $T_{10\%}$  – температура 10 %-ной потери массы.

термостабильность (ср. ПАМ I и ПАМ II в табл. 1). ПАМ I и ПАМ II формируют довольно хрупкие пленки, поэтому для улучшения как механических, так и других свойств ПАМ предложен подход, связанный с увеличением длины сопряженных фрагментов и уменьшением концентрации  $\text{C}=\text{N}$ -групп. Данный подход был реализован функционализацией 6F-диамина дополнительными оксифенильными фрагментами (ПАМ III и ПАМ IV). Включение последних в состав ПАМ III и ПАМ IV позволило не только повысить значение  $[\eta]$  указанных полимеров, но и улучшить их термические и механические свойства (табл. 1) [12]. Так, значение прочности на разрыв ( $\sigma$ ) указанных ПАМ достигает 26 МПа, при этом ПАМ III имеет модуль упругости 1,1 ГПа, а ПАМ IV – 1,6 ГПа. Следует отметить, что ПАМ I и ПАМ III, полученные на основе терефталевого альдегида, уступают по термической стабильности ПАМ II и ПАМ IV, синтезированных на основе изофталевого альдегида.

Дальнейшая функционализация 6F-диамина гидроксильными группами позволила получить с высоким выходом гидроксифункционизированный ПАМ V (табл. 1), который характеризуется растворимостью в N-МП, ДМФА и этиллактате [33]. Установлено, что при нагревании ПАМ V до температуры 350 °C в течение 1 ч на воздухе он подвергается внутримолекулярным изменениям с образованием полибензоксазола **Va** согласно схеме:



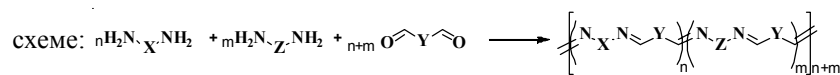
Полученный полибензоксазол **Va** характеризуется такой же растворимостью, как и ПАМ V, а также обладает низкой диэлектрической проницаемостью, значение которой равно 2,76 при частоте 1 МГц.

С целью регулирования количества атомов фтора, физико-химических свойств ПАМ I – ПАМ IV при их синтезе наряду с фторсодержащими диаминами (сомономеры), были использованы и нефторированные диамины. Этим путем были получены ПАМ VI –

ПАМ IX (табл. 2) [12]. Указанные сополимеры характеризуются хорошей термостабильностью и растворимостью в органических растворителях, из которых формируют хрупкие пленки. Как и в случае с ПАМ III и ПАМ IV, введение в состав ПАМ VIII и ПАМ IX дополнительных оксифенильных фрагментов позволяет повысить значение  $[\eta]$  последних в 2 раза по сравнению с ПАМ VI и ПАМ VII. Отметим, что для ПАМ VIII и ПАМ IX наблюдается такая же зависимость повышения величин  $[\eta]$  и температуры 5 %-ной потери массы ( $T_{5\%}$ ), как и для ПАМ III и ПАМ IV, связанная с введением дополнительных оксифенильных фрагментов в состав полимерной цепи. Наряду с этим, уменьшение количества атомов фтора на элементарное звено рассмотренных сополимеров негативно сказывается на их механических свойствах.

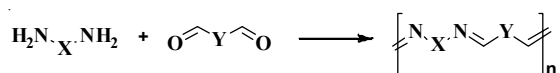
В работе [31] предложено использовать в качестве фторированной компоненты диальдегида, содержащие трифторметилфенильные или бис(трифторметил)-бифенильные фрагменты – ПАМ X и ПАМ XI соответственно (табл. 3). Однако, такой подход оказался эффективным для получения только частично растворимых ПАМ X и ПАМ XI в пиридине, N-МП, ГМФТА, поэтому физико-химические свойства таких полимеров в дальнейшем не изучались. В то же время, использование диальдегидов, содержащих фрагменты гексафторпропана, позволило получить ПАМ XII – ПАМ XIV с высокими выходами и хорошей растворимостью (табл. 3) [30]. Такие полимеры растворимы в  $\text{CHCl}_3$ , ДМФА, диметилсульфоксиде (ДМСО), N-МП, тетрагидрофуране (ТГФ) и нерастворимы в толуоле и ацетоне. Замена жесткого бифениленового фрагмента в ПАМ XII на более гибкие дифенилэфирные (ПАМ XIII) или 4,4'-(изопропилиден)-бис(*n*-фенокси)-дифенильные (ПАМ XIV), позволило повысить показатель  $[\eta]$  полимеров до 0,49 дл/г. Величины температур стеклования ( $T_g$ ) и механические свойства для ПАМ XII – ПАМ XIV зависят от строения их полимерной цепи (табл. 3). Так, ПАМ XIV характеризовался наивысшей  $T_g$  по сравнению с ПАМ XII и ПАМ XIII.

Таблица 2. Сополимеры ПАМ на основе диаминов с трифторметильными группами, полученные согласно



ПАМ	X	Y	Z	Выход, %	$[\eta]$ в N-МП при 30 °C, дл/г	$T_{5\%}(T_{10\%})$ , °C
VI				89	0,27	448 (481)
VII				93	0,20	478 (508)
VIII				95	0,44	455 (489)
IX				98	0,38	485 (499)

Таблица 3. ПАМ на основе диальдегидов с трифторметильными группами, полученные согласно схеме:



ПАМ	X	Y	Выход, %	$[\eta]$ в ДМФА 30 °С, дл/г	$\sigma$ , МПа	$\varepsilon$ , %	$T_g$ , °С	$T_{5\%}$ , °С
X			-	-	-	-	-	-
XI			-	-	-	-	-	-
XII			89	0,39	-	-	196	489
XIII			94	0,42	26	7	182	491
XIV			92	0,49	31	8	215	458
XV			89	0,57	38	8	211	481

Отметим, что ПАМ XII – ПАМ XIV имеют хорошую термическую стабильность. При этом ПАМ XII характеризуется слабой пленкообразующей способностью, тогда как пленки ПАМ XIII и ПАМ XIV имеют значения  $\sigma$  выше 25 МПа.

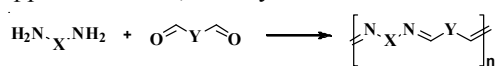
Как особый случай получения фторсодержащих ПАМ можно рассматривать ПАМ XV, полученный на основе диамина и диальдегида, содержащих как фрагменты гексафторпропана, так и оксифенильные развязки. Полученный таким образом ПАМ XV, помимо хорошей термической стабильности, характеризуется самыми высокими значениями  $[\eta]$  и  $\sigma$  среди всех вышеописанных ПАМ (табл. 3) [30].

Если ПАМ, содержащие в качестве перфторированных фрагментов трифторметильные группы, достаточно широко описаны в литературе, то ПАМ с перфторароматическими фрагментами практически не изучены. В литературе известно два таких полимера. Первый содержит фрагменты октафторбифенила в составе диаминовой компоненты (ПАМ XVI) [31], а второй – тетрафторбензола в диальдегидной составляющей (ПАМ XVII) [34]. Введение в состав ПАМ XVI фрагментов октафторбифенила приводит к получению нерастворимого полимера (табл. 4), тогда как присутствие в составе ПАМ XVII фрагментов тетрафторбензола, наряду с октильными фрагментами, позволяет получить полимер, растворимый при кипячении в ДМФА, ДМСО, 1,2-дихлорбензоле и N-МП. Найденные значения ММ растворимой фракции ПАМ XVII при комнатной температуре оказались достаточно низкими (табл. 4). Данные рентгенографического анализа показали, что ПАМ XVII обладает кристаллической структурой и претерпевает обратимые изменения кристалличности в интервале температур 90–

150 °С. Нагревание ПАМ XVII до температуры 300 °С приводит к необратимым изменениям рассеивающих свойств рентгеновских лучей (по крайней мере, необратимым в масштабе времени эксперимента).

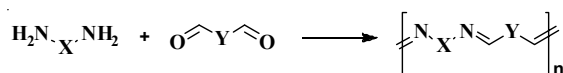
Для синтеза ПАМ как традиционным, так и альтернативным способом в настоящее время, использован только фрагмент монофторбензола (табл. 5) [32]. При получении указанных ПАМ традиционным способом были использованы диамины, которые наряду с монофторбензольными фрагментами, содержат 1,6-диоксигексановые (ПАМ XVIII и ПАМ XIX) или 1,12-диоксидодекановые (ПАМ XX и ПАМ XXI) спейсеры. Этим путем были получены ПАМ XVIII – ПАМ XXI (табл. 5), растворимые только в концентрированных серной и трифторуксусной кислотах [32]. В связи с этим их значения  $[\eta]$  определены из растворов концентрированной серной кислоты. ПАМ XVIII – ПАМ XXI являются частично кристаллическими полимерами. При этом рост числа метиленовых групп алифатических блоков от 6 до 12 ведет к понижению температур

Таблица 4. ПАМ с перфторароматическими фрагментами, полученные согласно схеме:



ПАМ	X	Y	$M_w$	$M_w/M_n$
XVI			-	-
XVII			1865	1,15

Таблица 5. ПАМ с монофторбензольными фрагментами, полученные согласно схеме:



ПАМ	X	Y	Выход, %	$[\eta]$ в $\text{H}_2\text{SO}_4$ при 30 °C, дл/г	$T_{\text{пл.}}$ , °C
XVIII			91	0,48	176
XIX			92	0,48	163
XX			91	0,48	166
XXI			88	0,37	138

$T_{\text{пл.}}$  – температура плавления.

плавления ( $T_{\text{пл.}}$ ) (ПАМ XVIII и ПАМ XIX с ПАМ XX и ПАМ XXI в табл. 5). Наряду с этим введение в состав ПАМ XIX и ПАМ XXI атомов хлора позволяет дополнительно понизить величину  $T_{\text{пл.}}$ . ПАМ XVIII формирует нематический тип жидкокристаллической фазы в области температур 176–259 °C, а свыше 259 °C переходит в изотропное состояние. Для ПАМ XIX также характерен нематический тип мезофазы, которая начинает формироваться при температуре 163 °C и существует вплоть до разрушения полимера. ПАМ XX формирует смектическую мезофазу, которая существует в области температур 166–213 °C, а ПАМ XXI – в рамках нематической жидкокристаллической мезофазы прямоугольную наклоненную бананоподобную фазу «rectangulartilted banana phase» при температуре 138–179 °C. Отметим, что для большинства нефторированных аналогов рассматриваемых ПАМ определить область существования жидкокристаллической фазы не удалось, так как полимеры разрушаются в мезоморфном состоянии. Введение атомов фтора в

состав ПАМ XVIII – ПАМ XXI позволило сдвинуть процессы деструкции ПАМ в область повышенных температур, при этом не повлияв существенным образом на температурный интервал существования мезофазы.

С целью увеличения прозрачности пленок и уменьшения диэлектрической проницаемости ПАМ в их состав помимо атомов фтора были введены имидные гетероциклы. Такие ПАМ синтезированы в три стадии с применением олигомерного подхода [35]. На первой стадии взаимодействием 2,2-бис(трифторметил)бифенил диамина (ФД) с 1,2,3,4-циклобутановым (ЦБА) или пиромеллитовым (ПМА) диангидами получены соответствующие фторсодержащие олигоамидокислоты ОАК I и ОАК II с концевыми аминогруппами согласно схеме:

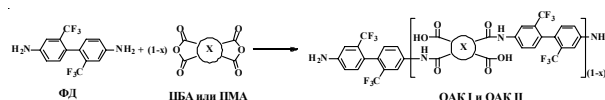

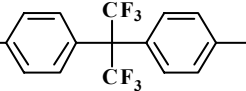
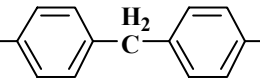
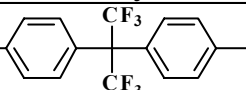
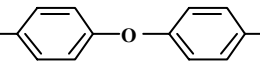
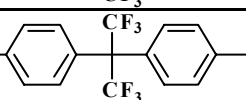




Таблица 6. ПАМ на основе ОАК с трифторметильными группами, полученные согласно схеме:

ПАМ	X	Y	$[\eta]$ в N-МП при 30 °C, дл/г	$T_g$ , °C	$T_{5\%}$ , °C
XXII			0,15	348	422
XXIII			0,30	382	460
XXIV			0,17	260	433
XXV			0,14	247	448



Таблица 7. ПАМЭ, содержащие фрагменты гексафторпропана в составе бисфенольной компоненты, полученные согласно схеме:  $\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{X}-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F} + \text{Si}(\text{CF}_3)_2-\text{O}-\text{Y}-\text{O}-\text{Si}(\text{CF}_3)_2 \rightarrow \left[ \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{X}-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{Y}-\text{O} \right]_n$

ПАМЭ	X	Y	$[\eta]$ в ДМАА при 25 °С, дл/г	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_{5\%}, ^\circ\text{C}$
XXVI			-	-	-	480
XXVII			0,4	-	166	460
XXVIII			0,42	310	149	487

где: X =  (ЦБА, ОАК I);  (ПМА, ОАК II).

Мольное соотношение диамин ФД и диангидрида (ЦБА или ПМА) составило 5 : 2 соответственно. На второй стадии поликонденсацией ОАК I или ОАК II с различными диальдегидами синтезированы азометинсодержащие полиамидокислоты, которые на третьей стадии подвергались термической имидизации при температуре 330 °С. Таким образом, были получены ПАМ XXII – ПАМ XXV (табл. 6). Выше было показано, что ПАМ XI, содержащий бис(трифторметил)бифенильные фрагменты, растворим только в концентрированной серной кислоте [31]. Применение бис(трифторметил)бифенилсодержащих олигомеров в рамках традиционного подхода при получении ПАМ XXII – ПАМ XXV позволило придать им растворимость в таких растворителях как N-МП, ДМФА и ДМСО. Использование ПМА при синтезе ПАМ XXIII позволяет, наряду с увеличением вязкости полимера, повысить и его значения  $T_g$  и  $T_{5\%}$  в сравнении с ПАМ XXII, полученным на основе ЦБА. Однако ПАМ XXII характеризуется меньшими значениями диэлектрической проницаемости (2,83 для ПАМ XXII и 2,93 для ПАМ XXIII) и коэффициента двойного лучепреломления (0,0640 для ПАМ XXII и 0,1155 для ПАМ XXIII). В то же время прозрачность пленок рассмотренных полимеров оказалась недостаточной. Так, длина волны отсечки, согласно данным УФ-спектроскопии, для ПАМ XXII составила 422 нм, а для ПАМ XXIII – 425 нм.

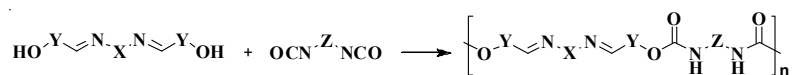
С целью повышения прозрачности пленок в ПАМ XXII были введены сложноэфирные группы, что позволило понизить значение длины волны отсечки до 362 нм для ПАМ XXV. Однако, наличие сложноэфирных групп в составе ПАМ XXIV и ПАМ XXV приводит к уменьшению их значений  $[\eta]$ ,  $T_g$  и  $T_{5\%}$  в сравнении с ПАМ XXIII (табл. 6). Более того, наличие полярных сложноэфирных групп в ПАМ XXIV и ПАМ XXV повышает значения их диэлектрической проницаемости (3,03 для ПАМ XXIV и 2,97 для ПАМ XXV) и коэффициента двойного лучепреломления

(0,1521 для ПАМ XXIV и 0,1309 для ПАМ XXV). Следует отметить, что ПАМ XXIV характеризуется низким значением коэффициента теплового расширения (0,81 мд·К<sup>-1</sup>) и высоким модулем упругости при растяжении (6,3 ГПа). Тогда как значения коэффициента теплового расширения для ПАМ XXII, ПАМ XXIII и ПАМ XXV находятся в интервале 6,7–32,7 мд·К<sup>-1</sup>, при этом значения модуля упругости для данных ПАМ не приведены [35]. В данной работе также отмечено, что регулирование рассмотренных выше свойств в незначительных пределах возможно за счет изменения соотношения имидной и азометиновой составляющих. **Синтез фторсодержащих ПАМ альтернативным способом.**

Получение фторсодержащих ПАМ успешно осуществляется использованием готовых азометинсодержащих мономеров. Таким способом получены фторсодержащие ПАМЭ, ПАМУ и ПАМИ [36–39]. Атомы фтора в таких полимерах находятся как в составе трифторметильных групп, в частности перфторированные гексафторизопропилиденные фрагменты [37–39], так и в монофторбензольных фрагментах [36]. ПАМ с перфторароматическими фрагментами, полученные альтернативным способом, в литературе не описаны.

В рамках данного подхода получена серия фторсодержащих ПАМЭ XXVI – ПАМЭ XXVIII (табл. 7) с использованием азометинсодержащих дифторидов и бисфенола с фрагментами гексафторпропана (бисфенол АФ) [37]. Традиционно при получении простых полиэфиров используют карбонат калия в качестве генератора фенолят-ионов [37, 43]. Однако, в работе [37] отмечено, что применение такого подхода приводит к частичному гидролизу продукта реакции. В связи с этим был предложен иной путь получения ПАМЭ – взаимодействие азометинсодержащей дигалогенкомпоненты с силилированными производными бисфенола АФ в присутствии CsF. ПАМ XXVI растворим лишь в концентрированной серной кислоте. Замена жесткого фениленового фрагмента в полимере XXVI на более гибкие дифенилметановые или дифенилосидные позволила придать ПАМ XXVII и ПАМ XXVIII

Таблица 8. ПАМУ, содержащие монофторбензольные фрагменты, полученные согласно схеме:

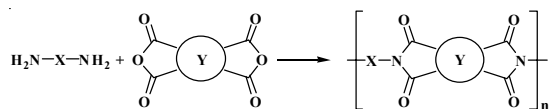


ПАМУ	X	Y	Z	Выход, %	$[\eta]$ в ДМАА при 27,5 °С, дл/г
XXIX				80	0,32
XXX				82	0,12
XXXI				90	0,26
XXXII				80	0,18
XXXIII				85	0,14
XXXIV				85	0,18
XXXV			$-(\text{CH}_2)_6-$	85	0,22
XXXVI			$-(\text{CH}_2)_6-$	83	0,17
XXXVII			$-(\text{CH}_2)_6-$	80	0,21

растворимость в  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , ДМАА и N-МП. При этом ПАМ **XXVII** с фрагментом дифенилметана обладал наибольшей величиной  $T_g$ , тогда как ПАМ **XXVIII** с фрагментом дифенилоксида в составе азометин-содержащей дифторидной компоненты – наилучшей термостабильностью. ПАМ **XXVIII** является частично

кристаллическим полимером,  $T_{\text{пл}}$  кристаллической фазы которого превышала 300 °С. Отметим, что нефторированные аналоги ПАМЭ обладают меньшими значениями  $T_g$  и менее стойки к термоокислительной деструкции, нежели соответствующие фторсодержащие ПАМЭ **XXVI** – ПАМЭ **XXVIII** [37].

Таблица 9. ПАМИ, содержащие трифторметильные фрагменты, полученные согласно схеме:



ПАМИ	X	Y	Выход, %	$[\eta]$ , дл/г	$M_w$	$M_w/M_n$	$T_g$ , °С	$T_{5\%}$ ( $T_{10\%}$ ), °С
XXXVIII			-	0,79 <sup>a</sup>	-	-	272	360 (-)
XXXIX			95	1,40 <sup>b</sup>	60291	1,36	272	- (514)

<sup>a,b</sup> – характеристическая вязкость измерена в ДМСО при температуре 30 и 25 °С соответственно.

Введение в ПАМ уретановых блоков, наряду с монофторбензольными фрагментами, достигалось взаимодействием изомерных азометинсодержащих бисфенолов с диизоцианатами различного химического строения, а именно: 4,4'-метиленидифенилдиизоцианатом (МДИ), 2,4-толуиленидиизоцианатом (ТДИ) и гексаметилендиизоцианатом (ГМДИ) (ПАМУ **XXIX** – ПАМУ **XXXVII**, табл. 8) [36]. Следует отметить, что все указанные ПАМ, содержащие наряду с монофторбензольными фрагментами и уретановые группы, характеризуются хорошей растворимостью в ДМАА, ДМФА и ДМСО. Анализ данных, приведенных в табл. 8, свидетельствует, что ПАМУ **XXIX**, ПАМУ **XXXII** и ПАМУ **XXXV**, полученные на основе *para*-азометинсодержащих бисфенолов, характеризуются более высокими значениями  $[\eta]$ , чем ПАМУ **XXX**, ПАМУ **XXXIII** и ПАМУ **XXXVI** на основе *meta*-азометинсодержащих бисфенолов. Аналогичная картина наблюдается и при использовании *para*-азометинсодержащих бисфенолов с метоксигруппами (ПАМУ **XXXI**, ПАМУ **XXXIV**, ПАМУ **XXXVII**). Изучение термической стабильности ПАМУ **XXIX** – ПАМУ **XXXVII** показало, что их деструкция проходит в два этапа. На первом этапе (175–400 °C) происходит основной процесс разложения, связанный с деструкцией алифатических фрагментов и уретановых групп. Второй этап разложения (400–750 °C) связан с окислением остаточных ароматических азометинсодержащих фрагментов. Отметим, что среди описанных ПАМУ лучшей термической стабильностью обладают полимеры, полученные на основе *para*-азометинсодержащих бисфенолов. Сравнение термической стабильности указанных *para*-ПАМУ на основе МДИ (ПАМУ **XXIX**), ТДИ (ПАМУ **XXXII**) и ГМДИ (ПАМУ **XXXV**) показало, что ПАМУ на основе МДИ имеет лучшую термическую стабильность и обладает более высокими значениями  $[\eta]$ .

Введение имидных гетероциклов в ПАМ, как и в случае имидсодержащих ПАМ **XXII** – ПАМ **XXV** [35], позволило получить растворимые в полярных протонных растворителях ПАМИ **XXXVIII** и ПАМИ **XXXIX** (табл. 9). При этом атомы фтора вводили в составе гексафторизопропилиденовых блоков только в диангидридную составляющую, а азометиновую группу – в диаминную компоненту [38, 39]. ПАМИ **XXXIX**, полученный на основе азометинсодержащего диамина с тиаамидной группой, характеризуется наибольшими значениями  $[\eta]$  среди указанных ПАМИ. Для данного полимера найдены и молекулярно-массовые характеристики (табл. 9) [39]. Показано, что все полученные ПАМИ имеют высокую термостабильность, а их величины  $T_g$  составляют 272 °C.

#### Заключение.

Рассмотренные данные показывают, что существует два подхода к получению фторсодержащих ПАМ. Первый – традиционный способ, реализуется

взаимодействием диаминов или олигодиаминов с диальдегидами. Второй – альтернативный, основывается на применении мономеров, содержащих в своем составе азометиновые группы.

Основным путем введения атомов фтора в состав ПАМ, независимо от метода получения, является использование  $CF_3$ -групп, которые вводят в состав (гексафторизопропилиден)дифенильных, трифторметилфенильных или бис(трифторметил)бифенильных фрагментов. Гораздо менее изучены ПАМ, содержащие перфторированные ароматические и частично фторированные фрагменты. В качестве последних, в настоящее время, использованы только монофторбензольные фрагменты, а фторированные в ядро ПАМ получены с применением тетрафторбензол- или октафторбифенилсодержащих мономеров.

При получении ПАМ традиционным способом фторированные фрагменты вводят в состав диаминов, олигодиаминов или диальдегидов. В меньшей степени используют оба указанных фторированных мономера. Фторированные фрагменты также могут находиться в составе азометинсодержащих мономеров или в других соответствующих мономерах при синтезе ПАМ альтернативным способом. Таким образом были получены полиазометинэфиры, полиазометинуретаны и полиазометинимиды.

Ограниченная растворимость является общим недостатком всех ПАМ, в том числе и фторированных, что сдерживает их применение. Поэтому среди фторированных фрагментов особое место занимает (гексафторизопропилиден)дифенильный фрагмент, так как полимеры с указанными фрагментами, независимо от способа их получения, обладают хорошими термической стабильностью и растворимостью. Дальнейшая функционализация таких ПАМ оксифенильными фрагментами и гидроксильными группами позволила значительно улучшить их механические свойства.

Использование трифторметилфенильных, бис(трифторметил)бифенильных, перфторароматических и монофторбензольных фрагментов в рамках традиционного способа не привело к получению хорошо растворимых ПАМ. Полученные полимеры в основном характеризовались частичной растворимостью, либо растворялись только в концентрированных кислотах. Традиционным способом удалось получить растворимые в полярных апротонных растворителях бис(трифторметил)бифенилсодержащие ПАМ только благодаря использованию олигомерных диаминов и дополнительному введению имидных гетероциклов в состав указанных полимеров.

Реализовать возможности монофторбензольных фрагментов наряду с (гексафторизопропилиден)дифенильными удалось только в рамках альтернативного способа синтеза ПАМ. Включение в состав ПАМ простых эфирных и уретановых групп или имидных



гетероциклов повышает растворимость и вязкость фторсодержащих полимеров. Помимо этого наличие простых эфирных групп в составе ПАМ позволяет значительным образом улучшить их механические свойства, а введение сложноэфирных связей придает конечным полимерам жидкокристаллические свойства. Присутствие же имидных блоков ведет к низким значениям коэффициента теплового расширения и водопоглощения, высокому модулю упругости при растяжении и диэлектрической проницаемости. Следует отметить, что до настоящего времени в рамках альтернативного способа не были получены ПАМ, содержащие перфторированные ароматические фрагменты.

Таким образом, среди фторсодержащих ПАМ

наиболее разработанными и перспективными являются полимеры с  $\text{CF}_3$ -группами в составе (гексафторизопропилиден)дифенильного фрагмента. Менее разработанным является направление синтеза ПАМ с перфторароматическими фрагментами, реализация возможностей которых, очевидно, связана с разработкой способов повышения их растворимости, а также возможностью дальнейшей модификации.

Фторсодержащие ПАМ представляют интерес в качестве фотонных, диэлектрических, жидкокристаллических, электрон-транспортных и нелинейно-оптических материалов, которые могут быть перспективны в электротехнике и оптоэлектронике.

## Литература

1. Banerjee S., Gutch P.K., Saxena C. // Des. Mon. & Polym. – 1999. – **2**, N 2. – P. 135–142.
2. Grigoras M., Catanescu C.O. // J. Macromol. Sci. Polymer. Rev. – 2004. – **44**, N 2. – P. 131–137.
3. Iwan A., Sek D. // Progr. Polymer. Sci. – 2008. – **33**, N 3. – P. 289–345.
4. Kumar S., Dhar D.N., Saxena P. // J. Sci. Ind. Res. – 2009. – **68**, N 3. – P. 181–187.
5. Hussein M.A., Abdel-Rahman M.A., Asiri A.M., Alamyry K.A., Aly K.I. // Des. Mon. & Polym. – 2012. – **15**, N 5. – P. 431–463.
6. Danhauser V.J., Manecke G. // Macromol. Chem. – 1965. – **84**, N 1. – P. 238–249.
7. Tokarzewski L., Ragan-Kusa Z. // Macromol. Chem. – 1981. – **182**, N 11. – P. 2997–3002.
8. Patel M., Patel S. // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. – 1982. – **20**, N 8. – P. 1985–1992.
9. Saegusa Y., Sekiba K., Nakamura S. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. – 1990. – **28**, N 13. – P. 3647–3659.
10. Saegusa Y., Koshikawa T., Nakamura S. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. – 1992. – **30**, N 7. P. 1369–1373.
11. Saegusa Y., Takashima T., Nakamura S. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. – 1992. – **30**, N 7. – P. 1375–1381.
12. Saegusa Y., Kuriki M., Nakamura S. // Macromol. Chem. Phys. – 1994. – **195**, N 5. – P. 1877–1889.
13. Yang C.-J., Jenekhe S.A. // Macromolecules. – 1995. – **28**, N 4. – P. 1180–1196.
14. Tsai F.-C., Chang C.-C., Liu C.-L., Chen W.-C., Jenekhe S.A. // Macromolecules. – 2005. – **38**, N 5. – P. 1958–1966.
15. Millaud B., Strazielle C. // Polymer. – 1979. – **20**, N 5. – P. 563–570.
16. Preston J. // Angew. Makromolek. Chem. – 1982. – **109**, N 1. – P. 1–19.
17. Morgan P.W., Kwolek S.L., Pletcher T.C. // Macromolecules. – 1987. – **20**, N 4. – P. 729–739.
18. Wojtkowski P.W. // Macromolecules. – 1987. – **20**, N 4. – P. 740–748.
19. Li C.H., Chang T.C. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. – 1990. – **28**, N 13. – P. 3625–3638.
20. Li C.H., Chang T.C. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. – 1991. – **29**, N 3. – P. 361–367.
21. Li C.H., Hsu K.Y., Chang T.C. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. – 1991. – **29**, N 10. – P. 1447–1454.
22. Li C.-H., Chang T.-C. // Eur. Polym. J. – 1991. – **27**, N 1. – P. 35–39.
23. Catanescu O., Grigoras M., Colotin G., Dobrea-nu A., Hurduc N., Simionescu C.I. // Eur. Polym. J. – 2001. – **37**, N 11. – P. 2213–2216.
24. Jung S.-H., Lee T.-W., Kim Y.C., Suh D.H., Cho H.N. // Opt. Mater. – 2003. – **21**, N 1. – P. 169–173.
25. Shevchenko V., Tkachenko I., Shekera O. // Polymer Sci. Part B. – 2010. – **52**, N 7–8. – P. 408–430.
26. Liu F., Hashim N.A., Liu Y., Abed M., Li K. // J. Membr. Sci. – 2011. – **375**, N 1. – P. 1–27.
27. Shukla D., Negi Y.S., Uppadhyaya J.S., Kumar V. // Polymer Rev. – 2012. – **52**, N 2. – P. 189–228.
28. Cui Z., Drioli E., Lee Y.M. // Prog. Polym. Sci. – 2014. – **39**, N 1. – P. 164–198.
29. Li Y., Su Y., Zhao X., Zhang R., Zhao J., Fan X., Jiang Z. // J. Membr. Sci. – 2014. – **455**. – P. 15–23.
30. Kumar Gutch P., Banerjee S., Gupta D., Jaiswal D. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. – 2001. – **39**, N 3. – P. 383–388.
31. Grimm B., Krüger R.-P., Schrader S., Prescher D. // J. Fluorine Chem. – 2002. – **113**, N 1. – P. 85–91.
32. Choi E.-J., Ahn J.-C., Chien L.-C., Lee C.-K., Zin W.-C., Kim D.-C., Shin S.-T. // Macromolecules. – 2004. – **37**, N 1. – P. 71–78.
33. Fukukawa K.-I., Shibasaki Y., Ueda M. // Polymer. – 2004. – **36**, N 6. – P. 489–494.
34. Krebs F.C., Jurgensen M. // Synt. Met. – 2004. – **142**, N 1. – P. 181–185.
35. Ishii J., Tanaka Y., Hasegawa M. // High Perform. Polym. – 2010. – **22**, N 2. – P. 145–158.

36. Tamareselvy K., Venkatarao K., Kothandaraman H. // Makromol. Chem. – 1990. – **191**, N 6. – P. 1231–1242.
37. Gauderon R., Plummer C.J., Hilborn J.G., Knauß D.M. // Macromolecules. – 1998. – **31**, N 2. – P. 501–507.
38. Butt M.S., Akhter Z., Zafar-Uz-Zaman M., Siddiqi H.M. // Colloid Polym. Sci. – 2008. – **286**, N 12. – P. 1455–1461.
39. Kausar A., Zulfiqar S., Ahmad Z., Sarwar M.I. // Polym. Degrad. Stab. – 2010. – **95**, N 9. – P. 1826–1833.
40. Sun S.J., Hsu K.Y., Chang T.C. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. – 1995. – **33**, N 5. – P. 787–796.
41. Aly K., Abbady M., Mahgoub S., Hussein M. // Express Polym. Lett. – 2007. – **1**, N 4. – P. 197–207.
42. Fokin A.V., Kolomiets A.F., Vasil'ev N. // Russ. Chem. Rev. – 1984. – **53**, N 3. – P. 238–430.
43. Paleos C.M. // Chem. Soc. Rev. – 1985. – **14**, N 1. – P. 45–67.
44. Abis L., Arrighi V., Cimecioglu A., Higgins J., Weiss R. // Eur. Polym. J. – 1993. – **29**, N 2. – P. 175–181.
45. Pron A., Rannou P. // Prog. Polym. Sci. – 2002. – **27**, N 1. – P. 135–190.

Поступила в редакцию 15 апреля 2014 г.

## Фторвмісні поліазометини: синтез і властивості

Я.Л. Кобзар, И.М. Ткаченко, О.В. Шекера, В.В. Шевченко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України  
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

*Розглянуто загальні підходи до отримання поліазометинів, які містять у своєму складі фторовані фрагменти. Запропонована класифікація фторвмісних поліазометинів, яка оснований на способі введення у склад полімерів азометинової групи. В рамках запропонованої класифікації подано підходи щодо отримання фторвмісних поліазометинів традиційним способом (взаємодія діамінів з діальдегідами) і альтернативним способом (використання азометиновмісних мономерів). Проаналізовано вплив природи фторованої компоненти (трифторметилвмісні, перфторароматичні, монофторбензолні фрагменти), функціональних груп (гідроксильні, естерні, імідні та ін.) і фрагментів (оксифенільні, аліфатичні та ін.), а також способів формування полімерного ланцюга на властивості синтезованих поліазометинів.*

**Ключові слова:** фторвмісні поліазометини, фторвмісні мономері, синтез, структура, властивості.

## The fluorine-containing polyazomethines: synthesis and properties

Ya.L. Kobzar, I.M. Tkachenko, O.V. Shekera, V.V. Shevchenko

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine  
48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

*General approaches for obtaining of polyazomethines containing fluorinated fragments have been considered in the review. The classification of fluorinated polyazomethines based on the routs of introduction of azomethines groups in polymer chain has been suggested. The effective approaches to obtain polyazomethines containing fluorinated fragments by traditional method (interaction of diamines with dialdehydes) and alternative method (application of azomethine-containing monomers) have been presented in the frame of proposed classification. Influence of nature of fluorinated components, such as trifluoromethyl-containing, perfluoroaromatic, monofluorobenzene moieties, and functional groups, such as hydroxy, ester, imide, etc, and fragments, such as hydroxyphenyl, aliphatic, etc, and methods of polymer chain forming on the properties of synthesized polyazomethines has been analyzed.*

**Keywords:** fluorinated polyazomethines, fluorinated monomers, synthesis, structure, properties.