

Синтез, свойства и структура полиазометинов с перфторированными моно- и бифениленовыми фрагментами в основной цепи

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

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

Взаимодействием терефталевого альдегида с фторированными в ядро ароматическими диаминами, содержащими аминогруппы в орто-, мета- и пара-положении, получен ряд полиазометинов, содержащих в своем составе перфторированные моно- или бифениленовые фрагменты наряду с 1,4-бисазометинфенильными блоками, разделенные нефторированными фениленоксидными группами. Полученные полимеры характеризуются высокой термической стабильностью, температура деструкции которых находится в области 325–452 °С. Температуры стеклования полимеров, полученных с использованием диаминов с аминогруппами в мета- и орто-положении, находятся в диапазоне 144–166 °С, а для полиазометинов на основе диаминов с аминогруппами в пара-положении температуры стеклования не проявляются вплоть до 300 °С. Методами широко- и малоугловой рентгенографии показано, что синтезированные полиазометины обладают разной структурной организацией (от кристаллической до аморфной), что обусловлено изомерным положением азометиновых групп и вариацией фторированной в ядро составляющей.

Ключевые слова: фторсодержащие полиазометины, изомерные полиазометины, синтез, изомерия, свойства, структура.

Одним из перспективных направлений химии высокомолекулярных соединений является синтез ароматических полиазометинов (ПАМ). Они характеризуются электронной проводимостью, пьезо- и пирозлектрическими, электрооптическими, жидкокристаллическими свойствами, а также способностью к образованию комплексов с ионами металлов. Эти свойства позволяют использовать ПАМ в качестве материалов для электролюминесцентных приборов, оптоэлектронных устройств, создания оптических переключателей и устройств для записи и хранения голографической информации и т. д. [1–4].

Известно, что наряду с повышением термической и химической стабильности, введение фторированных фрагментов в состав полимеров позволяет улучшить их оптические и электрооптические свойства [5, 6]. Фторсодержащие ПАМ получают взаимодействием диаминов с диальдегидами (традиционный подход) [7] или с применением мономеров, содержащих в своем составе азометиновые группы (альтернативный подход) [8]. В рамках традиционного подхода для получения фторсодержащих ПАМ используют фторсодержащие диамины или диальдегиды [7], в меньшей степени применяется сочетание обоих фторированных мономеров [9]. В качестве фторированного блока преимущественно

используется (гексафторизопропилиден)-дифенильный фрагмент, что наряду с растворимостью, придает ПАМ высокую термическую стабильность [7]. Отделение (гексафторизопропилиден)дифенильного фрагмента от аминных или альдегидных групп оксифенильными блоками при сохранении растворимости и термической стабильности позволяет повысить значение молекулярной массы ПАМ и улучшить их механические свойства [7]. С наличием нефторированных оксифенильных фрагментов связана возможность дальнейшего повышения функционализации ПАМ.

В литературе известны только два ПАМ, полученные классическим способом, в состав полимерной цепи которых входят перфторароматические фрагменты. Один из них содержит фрагменты тетрафторбензола в диальдегидной составляющей [10], а второй – октафторбифенила в составе диаминовой компоненты [11]. При этом реакционноспособные группы указанных мономеров непосредственно связаны с перфторароматическим фрагментом [10, 11].

Помимо химического состава свойства высокомолекулярных соединений определяются их структурой, одним из методов регулирования которой является введение в полимерную цепь изомерных фрагментов [12]. Это дает возможность целенаправленно изменять

Таблица 1. Свойства синтезированных ПАМ

ПАМ	Условия реакции		Выход, %	[η], (дл/г)	T _g , °C	ΔT, °C	ΔC _p , кДж/(кг·°C)
	T, °C	Время, ч					
ПАМ-1	20	5	75	0,11	-	-	-
	50	10	88	0,13	-	-	-
	100	20	94	0,42	>300	-	-
	150	20	92	0,19	-	-	-
ПАМ-2	100	20	89	0,39	144	7,7	0,25
ПАМ-3			91	0,37	>300	-	-
ПАМ-4			90	0,44	166	7,5	0,13
ПАМ-5			92	0,32	162	6,5	0,18

ΔT – интервал температуры стеклования; ΔC_p – значение скачка теплоемкости.

растворимость, молекулярную массу и другие свойства полимеров [12, 13]. В этой связи представляет интерес выяснить, каким образом изомерное положение аминных групп во фторированных в ядро диаминах будет сказываться на структурной организации и свойствах ПАМ.

Целью данной работы является разработка способов синтеза фторсодержащих ПАМ с контролируемой изомерией полимерной цепи, включающих в своем составе перфторированные моно- или бифенильные ядра, а также фрагменты удлинения цепи сопряжения во фторсодержащей составляющей, исследование их структуры и термических свойств.

Экспериментальная часть. Материалы. Терефталевый альдегид (Merck, 99%) использовался без предварительной очистки. Исходные диамины 4,4'-[(2,3,5,6-тетрафторбензен-1,4-диил)-бис-(окси)]дианилин (ДА-1); 3,3'-[(2,3,5,6-тетрафторбензен-1,4-диил)-бис-(окси)]дианилин (ДА-2); 4,4'-[(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбифенил-4,4'-диил)-бис-(окси)]дианилин (ДА-3); 3,3'-[(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбифенил-4,4'-диил)-бис-(окси)]дианилин (ДА-4) и 2,2'-[(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбифенил-4,4'-диил)-бис-(окси)]дианилин (ДА-5) синтезировали согласно [14]. Константы полученных соединений соответствовали литературным данным. Диметилформамид (ДМФА), диметилацетамид (ДМАА), диметилсульфоксид (ДМСО), N-метилпирролидон (N-МП) и этиловый спирт были очищены согласно [15].

Синтез ПАМ-1. Раствор терефталевого альдегида (0,15 г; 0,41 ммоль) и ДА-1 (0,055 г; 0,41 ммоль) в 4 мл ДМФА помещали в реакционную колбу и перемешивали в инертной атмосфере при заданных температуре и времени. После охлаждения полимер высаживали в дистиллированную воду и отфильтровывали, промывали горячим этанолом и сушили в вакууме при 80 °C в течение 8 ч. Выход приведен в табл. 1. ИК-спектр (KBr), ν, см⁻¹: 3037–2873 (CH), 1621 (–CH=N–), 1490 (Ph), 1205 (Ph–O–Ph), 991 (C–F).

Синтез ПАМ-2 проводили аналогично получению ПАМ-1 при температуре 100 °C в течение 20 ч исходя из ДА-2. Выход 89 %. ИК-спектр (KBr), ν, см⁻¹: 3060–2636 (CH), 1623 (–CH=N–), 1498 (Ph), 1207 (Ph–O–Ph),

993 (C–F).

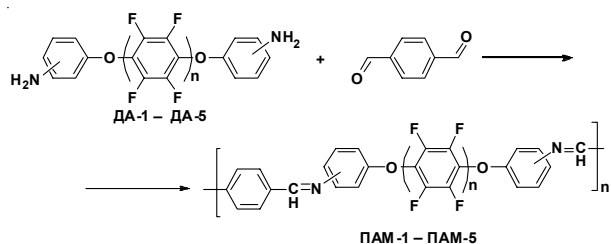
Синтез ПАМ-3 проводили аналогично получению ПАМ-2 исходя из ДА-3. Выход 91 %. ИК-спектр (KBr), ν, см⁻¹: 3037–2677 (CH), 1623 (–CH=N–), 1486 (Ph), 1205 (Ph–O–Ph), 979 (C–F).

Синтез ПАМ-4 осуществляли аналогично получению ПАМ-2 исходя из ДА-4. Выход 90 %. ИК-спектр (KBr), ν, см⁻¹: 3064–2852 (CH), 1627 (–CH=N–), 1486 (Ph), 1207 (Ph–O–Ph), 979 (C–F).

Синтез ПАМ-5. Этот полимер получали аналогично ПАМ-2 исходя из ДА-5. Выход 92 %. ИК-спектр (KBr), ν, см⁻¹: 3396–2852 (CH), 1625 (–CH=N–), 1488 (Ph), 1209 (Ph–O–Ph), 981 (C–F).

Методы исследования. ИК-спектры полимеров получали с помощью ИК-спектрометра с Фурье преобразованием "TENSOR 37" в области поглощения 400–4000 см⁻¹ в таблетках KBr. Характеристическую вязкость ([η]) растворов полимеров определяли на вискозиметре Убеллоде в концентрированной H₂SO₄ при температуре 30 °C. Значения температур стеклования (T_g) синтезированных ПАМ определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе Du Pont Instruments model 912DSC (США) при скорости нагревания 20 град/мин. Термоокислительную стабильность полимеров исследовали с помощью термогравиметрического анализа (ТГА) на приборе Du Pont Instruments model 951TGA (США) при скорости нагревания 20 град/мин.

Особенности структурной организации синтезированных ПАМ исследовали методом широкоугольной рентгеновской дифракции с помощью дифрактометра ДРОН-4-07, рентгенооптическая схема которого выполнена «на прохождение» первичного пучка излучения через исследуемый образец полимера. Микрогетерогенную структуру (на наноразмерном уровне) исследовали методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей с помощью камеры КРМ-1, шелевая коллимация первичного пучка излучения которой выполнена по методу Кратки. Геометрические параметры камеры удовлетворяли условия бесконечной высоты коллимационной щели [16]. Профили интенсивности нормировали на величину рассеивающего объема образца и на фактор ослабления первичного пучка



где: ДА-1; ПАМ-1 – *para*-; ДА-2; ПАМ-2 – *meta*-изомеры $n=1$;
ДА-3; ПАМ-3 – *para*-; ДА-4, ПАМ-4 – *meta*-; ДА-5; ПАМ-5 – *ortho*-изомеры $n=2$

Рис. 1. Схема синтеза фторированных ПАМ-1 – ПАМ-5

излучения исследуемым образцом полимера. Рентгеноструктурные исследования проводили в $\text{CuK}\alpha$ излучении, монохроматизированном Ni-фильтром, при $T=22\pm 2^\circ\text{C}$.

Результаты исследования и их обсуждение.

Разработанный нами способ синтеза изомерных ПАМ с чередующимися вдоль цепи фрагментами тетрафторбензола (ТФБ) или октафторбифенила (ОФБ) основывается на реакции терефталевого альдегида с фторированными в ядро диаминами. Такие диамины содержат аминогруппы в *para*-, *meta*- и *ortho*-положениях, отделенные от перфторированного ядра оксифенильными фрагментами в качестве удлинителей цепи сопряжения (рис. 1).

Нахождение оптимальных условий получения ПАМ определяли на примере синтеза ПАМ-1, изменяя температуру и продолжительность реакции в среде ДМФА. Как видно из табл. 1, оптимальными условиями для синтеза ПАМ-1 являются прохождение реакции при температуре 100°C в течение 20 ч. В данных условиях ПАМ-1 был получен с максимальным выходом и значением $[\eta]$, поэтому остальные ПАМ получали при тех же условиях (табл. 1). Отметим, что применение в качестве растворителя ДМФА при получении ПАМ-1 – ПАМ-5 позволило получить полимеры с более высоким выходом, нежели в ДМАА.

При получении ПАМ-1 – ПАМ-5 продукты реакции выпадают из реакционной среды уже через 5–15 мин в зависимости от строения исходных мономеров. Исключением является ПАМ-4, который выпадает из реакционной смеси только после ее охлаждения. Следует указать, что аналогичная картина, связанная с выпадением конечного полимера, наблюдается и с другими известным в литературе ПАМ на основе терефталевого диальдегида [17–19]. Синтезированные ПАМ-1 – ПАМ-5 растворимы в сильных концентрированных кислотах, таких как серная и трифторуксусная. В то же время *meta*-изомер ПАМ-4 хорошо растворим при кипячении (с последующим выпадением при охлаждении) в полярных апротонных растворителях, а именно ДМСО, ДМАА, ДМФА и N-МП.

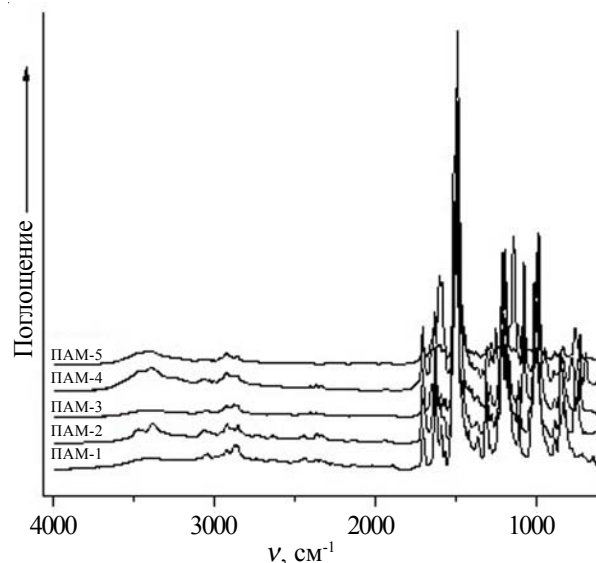


Рис. 2. ИК-спектры синтезированных ПАМ

Недостаточная растворимость большинства ПАМ связана с сильными межмолекулярными взаимодействиями полимерных цепей и, как следствие, высокой плотностью упаковки их полимерных макромолекул [20, 21]. Однако наличие некомпланарных ароматических колец ДФБ [22], а также присутствие $-\text{CH}=\text{N}-$ групп в *meta*-положении для ПАМ-4 приводит к улучшению растворимости. Из-за повышенной растворимости ПАМ-4 такой полимер был получен и с наибольшим значением $[\eta]$. Очевидно, что дальнейшее повышение растворимости может быть связано с изменением строения диальдегидной компоненты, в том числе и введением в ее состав изомерных фрагментов.

В ИК-спектрах синтезированных ПАМ (рис. 2) с образованием азометиновой связи $-\text{CH}=\text{N}-$ ($1621-1627\text{ cm}^{-1}$) исчезают интенсивные полосы поглощения в области $3200-3450\text{ cm}^{-1}$, которые относятся к валентным колебаниям NH_2 -групп, что свидетельствует о вступлении их в реакцию [23].

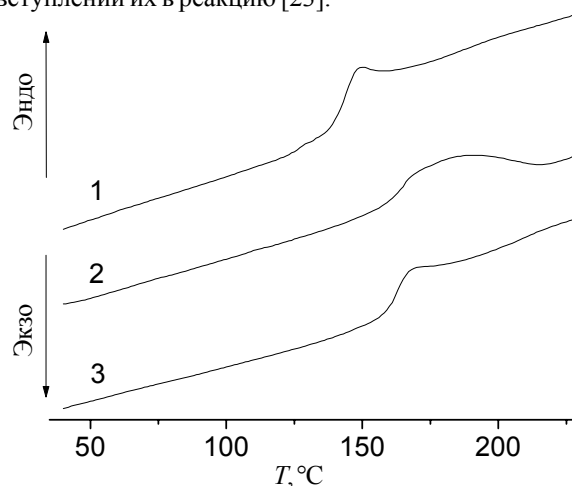


Рис. 3. Кривые ДСК образцов ПАМ: ПАМ-2 (1), ПАМ-4 (2) и ПАМ-5 (3)

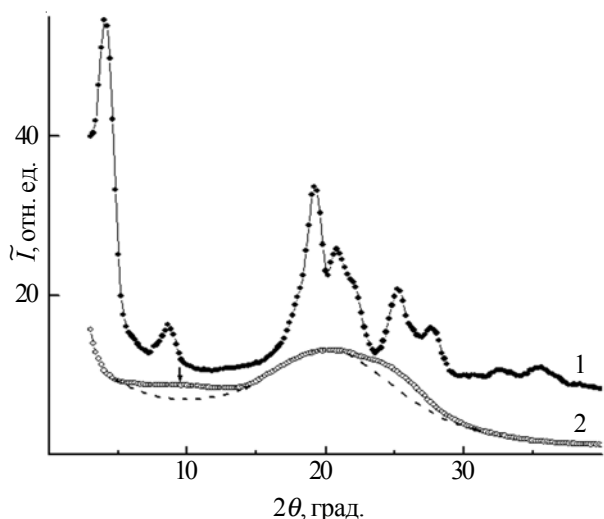


Рис. 4. Широкоугольные рентгеновские дифрактограммы образцов ПАМ-1 (1) и ПАМ-2 (2)

Полосы поглощения при $1486\text{--}1498\text{ см}^{-1}$ относятся к валентным колебаниям ароматических колец. Присутствие групп Ar-F в цепи полимеров характеризуют полосы поглощения в области $979\text{--}991\text{ см}^{-1}$ [23].

Температура стеклования (T_g) по данным ДСК определена только для полимеров, синтезированных на основе диаминов с аминогруппами в *мета*- (ПАМ-2 и ПАМ-4) и *орто*-положении (ПАМ-5) (табл. 1, рис. 3). В случае же ПАМ-1 и ПАМ-3, полученных с использованием *пара*-диаминов, T_g не проявляется вплоть до 300 °C . Из литературных данных известно, что ПАМ с компланарными полимерными цепями обладают высокими значениями T_g [24], которые часто превышают температуру разложения исследуемых соединений [19]. Данные ДСК полимеров ПАМ-2 и ПАМ-4 показывают, что замена фрагментов ТФБ на ОФБ влечет за собой рост T_g и понижение скачка теплоемкости (ΔC_p) (табл. 1). При этом наименьшим значением ΔC_p обладает полимер, полученный с использованием *мета*-диамина, который содержит фрагменты ОФБ (ПАМ-4), что указывает на более высокую жесткость его полимерной цепи в сравнении с ПАМ-2 и ПАМ-5 (табл. 1). Интервалы T_g для ПАМ-2 и ПАМ-4, а так же ПАМ-5 (табл. 1) близки и находятся в пределах $6,5\text{--}7,7\text{ °C}$.

Данные широкоугольной рентгенографии (рис. 4 и 5) показали, что ПАМ-1 и ПАМ-3 характеризуются двухуровневой слоистой кристаллической структурой. На это указывает проявление на рентгеновских дифрактограммах образцов ПАМ-1 и ПАМ-3 (рис. 4 и 5, кривые 1) двух дискретных дифракционных максимумов различной интенсивности. Для ПАМ-1 угловое положение ($2\theta_m$) основного по интенсивности дифракционного максимума, характеризующего первый (и основной) уровень слоистой структуры ($2\theta_{m1}$), равно $4,1^\circ$, а вторичного по интенсивности максимума, идентифицирующего второй уровень слоистой структуры ($2\theta_{m2}$) – $8,6^\circ$ (рис. 4, кривая 1). В случае же ПАМ-3

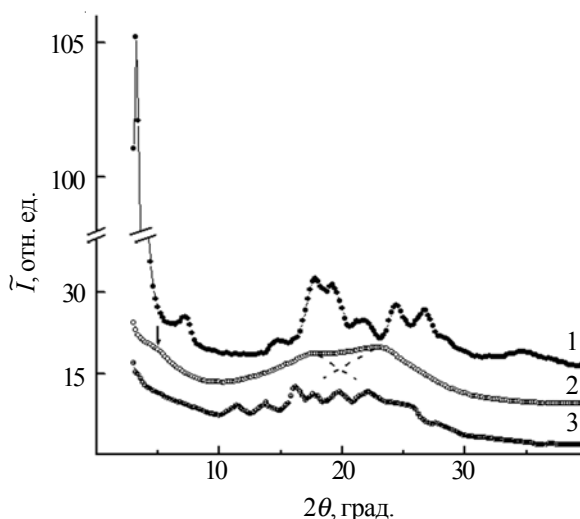


Рис. 5. Широкоугольные рентгеновские дифрактограммы образцов ПАМ-3 (1), ПАМ-4 (2) и ПАМ-5 (3)

значение $2\theta_{m1}$ составляет $3,2^\circ$, а $2\theta_{m2}$ – $7,2^\circ$ (рис. 5, кривая 1). Из соотношения интенсивностей этих дифракционных максимумов следует, что количество макромолекулярных слоев второго уровня для ПАМ-1 в объеме образца не превышает 12 %, а для ПАМ-3 – 6 %, при этом слоистая кристаллическая структура ПАМ-1 и ПАМ-3 сформирована преимущественно слоями первого уровня.

Среднее расстояние (d) между центрами слоев макромолекул первого (d_1) и второго (d_2) уровней ПАМ-1 и ПАМ-3 в объеме образцов определяли по уравнению Брэгга:

$$d = \lambda(2\sin\theta)^{-1},$$

где: λ – длина волны характеристического рентгеновского излучения (для CuK_α $\lambda = 0,154\text{ нм}$). Установлено, что для ПАМ-1 величина $d_1 = 1,96\text{ нм}$, а $d_2 = 1,03\text{ нм}$. В случае ПАМ-3 значения d_1 и d_2 являются значительно больше, чем для ПАМ-1, и составляют $2,76\text{ нм}$ и $1,23\text{ нм}$ соответственно, что может быть связано с введением в состав полимера некомпланарного фрагмента ОФБ.

Оценку эффективного размера (L) слоистых кристаллитов первого и второго уровней (L_1 и L_2) для исследуемых ПАМ осуществляли по методу Шеррера [25, 26]:

$$L = K\lambda(\beta \cos\theta_m)^{-1},$$

где: K – постоянная, величина которой зависит от формы кристаллитов (для ламеллярных кристаллитов $K=1$, а при неизвестной форме $K=0,9$); β – угловая полуширина дифракционных максимумов при $2\theta_{m1}$ и $2\theta_{m2}$. Значения L_1 и L_2 приведены в табл. 2. Отметим, что вариация перфторированной компоненты, как и изомерное положение азометиновой группы, существенно не влияет на значения L (табл. 2).

Относительную величину степени кристаллическости ПАМ находили по методу, описанному в работе [27]:

$$X_{кр} = \frac{Q_{кр}}{Q_{кр} + Q_{ам}} \cdot 100,$$

где: $Q_{кр}$ и $Q_{ам}$ – площади дифракционных максимумов

Таблица 2. Структурные параметры фторсодержащих ПАМ

Полимер	L^* , нм	$X_{кр}$, %	l_p , нм	Q' , отн.ед.
ПАМ-1	6,5/6,0	85	16	5,2
ПАМ-2	–	~7	28	1,4
ПАМ-3	6,3/6,6	75	17	14,4
ПАМ-4	–	~5	32	2,9
ПАМ-5	6,2	45	37	2,4

* Эффективные размеры кристаллитов, указанные через дробь и рассчитаны по дифракционным максимумам при $2\theta_{m1}$ (числитель) и $2\theta_{m2}$ (знаменатель).

дискретного типа и мнимого аморфного гало (при $2\theta_m \sim 20^\circ$), характеризующих кристаллическую и аморфную структуру ПАМ соответственно, которые находятся в интервале углов рассеяния (2θ) от $10,8$ до $40,0^\circ$, включающем основную дифракционную картину.

Показано, что значение $X_{кр}$ зависит от строения фторированной компоненты и изомерии азометиновой группы в полимерной цепи. Так ПАМ-1 характеризуется наибольшим значением $X_{кр}$, которое составляет 85 %. Наименьшим значением $X_{кр}$ (5 %) обладает ПАМ-4 (табл. 2).

Идентичная дифракционная картина для ПАМ-1 и ПАМ-3 свидетельствует о практически одинаковой структуре полимеров. В то же время, для ПАМ-2 и ПАМ-4 характерна совершенно иная структура. Согласно данным широкоугольной рентгенографии, они являются в целом аморфными, о чем свидетельствует проявление двух близких по угловому положению дифракционных максимумов диффузного типа. Для ПАМ-2 основной по интенсивности дифракционный максимум диффузного типа («аморфное гало») проявляется при $2\theta_m \approx 20,3^\circ$ (форма этого максимума указана пунктирными линиями), на фоне которого находится менее интенсивный диффузный максимум при

$2\theta_m \sim 24^\circ$ (рис. 4, кривая 2). В случае ПАМ-4 основной по интенсивности дифракционный максимум диффузного типа находится при $2\theta_m 22,7^\circ$, а вторичный $2\theta_m 17,8^\circ$. Проявление на рентгеновских дифрактограммах ПАМ-2 и ПАМ-4 двух дифракционных максимумов диффузного типа характерно для полимера с разветвленными макромолекулярными цепями, состоящего из основных макроцепей и их боковых ответвлений. Последними, с учетом химического строения макромолекул ПАМ-2 и ПАМ-4, могут быть оксифенильные нефторированные фрагменты [28]. При проведении анализа рентгеновских дифрактограмм ПАМ-2 и ПАМ-4 особое внимание привлекает характер изменения интенсивности в области углов рассеяния 2θ от $5,0$ до $13,5^\circ$, что позволяет судить о наличии на дифрактограммах ПАМ-2 и ПАМ-4 дифракционных максимумов при $9,3$ и $5,0^\circ$ соответственно (рис. 4 и 5 указаны стрелкой). Эти максимумы указывают на слабое проявление слоистой структуры, причем среднее брэгговское расстояние между центрами слоев макромолекул составляет $0,95$ нм (для ПАМ-2) и $1,76$ нм (для ПАМ-4). Проведенная оценка величины $X_{кр}$ показала, что она не превышает 10 % для ПАМ-2 и ПАМ-4 (табл. 2). Отметим, что аналогично *para*-изомерам (ПАМ-1 и

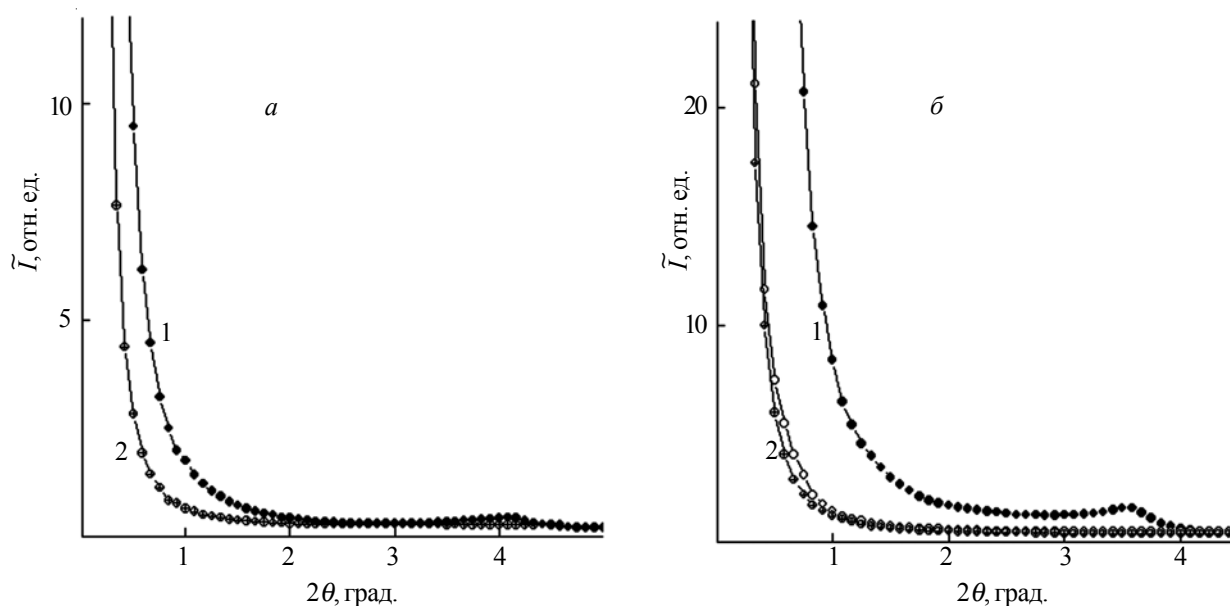


Рис. 6. Профили интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей: а – ПАМ-1 (1) и ПАМ-2 (2); б – ПАМ-3 (1), ПАМ-4 (2) и ПАМ-5 (3)

ПАМ-3), среди *мета*-изомеров (ПАМ-2 и ПАМ-4) более высокой степенью кристалличности структуры обладает полимер, полученный на основе ДА-1 (табл. 2).

При проведении анализа широкоугольной рентгеновской дифрактограммы образца ПАМ-5 (рис. 5 и табл. 2) установлено, что он имеет выраженную аморфно-кристаллическую структуру. Об этом свидетельствует проявление на фоне мнимого аморфного гало при $2\theta_m \sim 20^\circ$ значительного количества дифракционных максимумов дискретного типа в области углов рассеяния от 10 до 30° . Оценка величины $X_{кр}$ показала, что она не превышает 50 % (табл. 2).

При проведении исследований микрогетерогенной структуры образцов ПАМ-1 и ПАМ-3 обнаружено проявление на их профилях интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей одного интерференционного максимума при $4,1$ и $3,5^\circ$ соответственно (рис. 6), который, по данным широкоугольной рентгенографии, характеризует первый уровень слоистой структуры указанных образцов ПАМ.

Анализ профилей интенсивности, представленных как на рис. 6, так и в виде графиков зависимости $I(s)$ от s^3 , согласно работе [29], где I – интенсивность рассеяния при щелевой коллимации, а s – величина волнового вектора в обратном пространстве ($s=1/d$), показал, что ПАМ-1 и ПАМ-3 характеризуются хорошо выраженной микрогетерогенной структурой, т.е. существованием в их объеме значительного по величине контраста электронной плотности $\Delta\rho$ ($\Delta\rho = \rho - \langle\rho\rangle$, где ρ , $\langle\rho\rangle$ – локальное и среднее ее значения [29]), а, следовательно, наличием псевдодвухфазовой структуры.

Оценку величины эффективного размера микрообластей гетерогенности, существующих в объеме образцов ПАМ-1 – ПАМ-5, проводили путем определения такого структурного параметра как диапазон гетерогенности (range of inhomogeneity) l_p [30]. Этот параметр непосредственно связан со средним диаметром микрообластей гетерогенности в двухфазной системе ($\langle l_1 \rangle$ и $\langle l_2 \rangle$):

$$l_p = \varphi_2 \langle l_1 \rangle = \varphi_1 \langle l_2 \rangle,$$

где: φ_1, φ_2 – объемные доли микрообластей ($\varphi_1 + \varphi_2 = 1$).

Установлено, что эффективный размер l_p в объеме ПАМ-1 и ПАМ-3 является меньше по размеру, чем в ПАМ-2, ПАМ-4 и ПАМ-5 (табл. 2).

Еще одной важной характеристикой микрогетерогенной структуры исследованных ПАМ является относительный уровень гетерогенности структуры. С этой целью нами проведен расчет такого структурного параметра как инвариант Порода Q' (для щелевой коллимации первичного пучка рентгеновских лучей) [31]:

$$Q' = \int_0^\infty q \tilde{I}(q) dq,$$

где: q – величина волнового вектора ($q=2\pi s$) в обратном пространстве. Этот параметр характеризует

Таблица 3. Термические свойства ПАМ

ПАМ	$T_{5\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{10\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{20\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{50\%}, ^\circ\text{C}$
ПАМ-1	394	408	438	507
ПАМ-2	325	358	500	560
ПАМ-3	400	423	478	518
ПАМ-4	452	506	557	579
ПАМ-5	377	476	529	557

$T_{5\%}, T_{10\%}, T_{20\%}, T_{50\%}$ – температура 5, 10, 20 и 50 %-ной потери массы соответственно.

интегральную интенсивность рассеяния рентгеновских лучей двухфазной системой и имеет прямую связь со среднеквадратичной флуктуацией электронной плотности ($\langle \Delta\rho^2 \rangle$) в ее объеме:

$$Q' \propto \langle \Delta\rho^2 \rangle,$$

при этом

$$\langle \Delta\rho^2 \rangle = \varphi_1 \varphi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2,$$

где: ρ_1, ρ_2 – электронная плотность i -ой микрообласти гетерогенности ($\langle \rangle, \propto$ – знаки усреднения и прямой пропорциональности соответственно).

Из сопоставления полученных значений инварианта Q' (табл. 2) видно, что наиболее высоким уровнем гетерогенности структуры характеризуются ПАМ-1 и ПАМ-3, тогда как ПАМ-2, ПАМ-4 и ПАМ-5 имеют практически одинаковую величину этого структурного параметра.

Согласно данным ТГА, температуры начала разложения ПАМ-1 и ПАМ-2, соответствующие 5 %-ной потере массы, равны 325 и 394°C соответственно (табл. 3), что свидетельствует об их высокой термической стабильности. Как и ожидалось, повышение концентрации атомов фтора в ПАМ-3 и ПАМ-5 приводит к смещению интервала 5 %-ной потери массы в область повышенных температур и составляют 377 и 452°C (табл. 2). Необходимо подчеркнуть, что при температуре 400°C синтезированные ПАМ-1 – ПАМ-5 сохраняют более 80 % своей массы (табл. 3). Потеря массы ПАМ-1 –

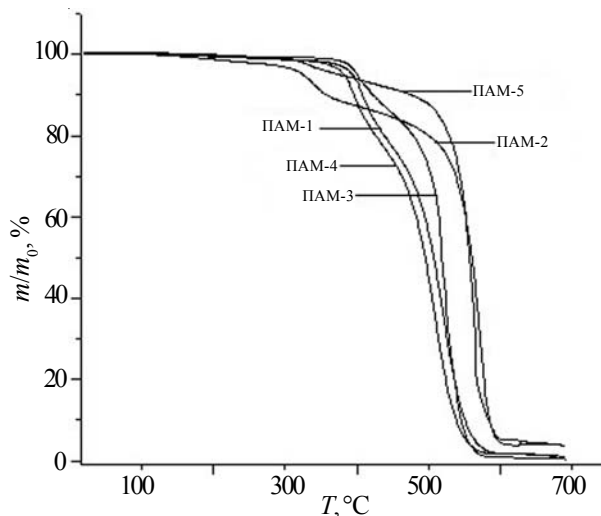


Рис. 7. Кривые термогравиметрического анализа ПАМ-1 – ПАМ-5

ПАМ-5 осуществляется в две стадии (рис. 7). Первая стадия находится в интервале 303–485 °С с наибольшей интенсивностью потери массы при 339–445 °С, что отвечает разложению азометиновых групп. Более быстрая потеря массы происходит на второй стадии при температуре от 450 до 620 °С с максимальной потерей массы при 520–586 °С (рис. 7), которая отвечает разложению эфирных связей и ароматических фрагментов. К сожалению, для известных в литературе ПАМ с фрагментами ТФБ и ОФБ данные ТГА не приводятся [10, 11]. Отметим, что лучшую термоокислительную стабильность среди всех синтезированных ПАМ имеет ПАМ-4, который теряет 50 % массы при температуре 579 °С (табл. 3, рис. 7).

Таким образом, разработан способ синтеза изомерных фторированных в ядро ПАМ, в составе повторяющегося звена которых содержатся перфторированные моно- или бифениленовые фрагменты наряду с 1,4-бисазометинфенильными блоками, разделенные нефторированными фениленоксидными группами, которые, наряду с регулированием свойств, открывают возможность дальнейшей функционализации ПАМ. Представлены результаты исследований термических свойств и особенности структурной организации ПАМ. Показано, что свойства и особенности структурной

организации ПАМ-1 – ПАМ-5 во многом зависят как от вариации фторированной компоненты (фрагменты ТФБ и ОФБ), так и от изомерного положения азометиновой группы относительно нефторированных фениленоксидных фрагментов. Так, ПАМ-4 характеризуется растворимостью при кипячении в полярных апротонных растворителях (ДМСО, ДМАА, ДМФА, N-МП), тогда как остальные ПАМ растворимы в концентрированных кислотах. Установлено, что исследованные ПАМ являются термостойкими полимерами, а их температуры стеклования для ПАМ-2, ПАМ-4 и ПАМ-5 находятся в диапазоне температур 144–166 °С. Тогда как для ПАМ-1 и ПАМ-3 температуры стеклования не проявляются вплоть до 300 °С. Структурные исследования показали, что *пара*-изомеры (ПАМ-1 и ПАМ-3) являются высоко кристаллическими полимерами с выраженным проявлением двухуровневой слоистой структуры. В то же время *мета*-изомеры (ПАМ-2 и ПАМ-4) обладают преимущественно аморфной структурой с предельно слабым проявлением слоистой кристаллической структуры. Для *орто*-изомера (ПАМ-5) характерна аморфно-кристаллическая структура. Полученные ПАМ могут представлять интерес в качестве жидкокристаллических материалов с оптическими и электрооптическими свойствами.

Литература

1. Grigoras M., Catanescu C.O. // J. Macromol. Sci. Polymer. Rev. – 2004. – **44**, N 2. – P. 131–137.
2. Iwan A., Sek D. // Progr. Polymer. Sci. – 2008. – **33**, N 3. – P. 289–345.
3. Kumar S., Dhar D.N., Saxena P. // J. Sci. Ind. Res. – 2009. – **68**, N 3. – P. 181–187.
4. 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.
5. Shevchenko V., Tkachenko I., Shekera O. // J. Polym. Sci. Part B. – 2010. – **52**, N 7-8. – P. 408–430.
6. Cui Z., Drioli E., Lee Y.M. // Prog. Polym. Sci. – 2014. – **39**, N 1. – P. 164–198.
7. Saegusa Y., Kuriki M., Nakamura S. // Macromol. Chem. Phys. – 1994. – **195**, N 5. – P. 1877–1889.
8. Gauderon R., Plummer C.J., Hilborn J.G., Knauss D.M. // Macromolecules. – 1998. – **31**, N 2. – P. 501–507.
9. Kumar Gutch P., Banerjee S., Gupta D., Jaiswal D. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. – 2001. – **39**, N 3. – P. 383–388.
10. Krebs F.C., Jurgensen M. // Synt. Met. – 2004. – **142**, N 1. – P. 181–185.
11. Grimm B., Krüger R.-P., Schrader S., Prescher D. // J. Fluorine Chem. – 2002. – **113**, N 1. – P. 85–91.
12. Teoh M.M., Chung T.-S., Schiraldi D.A., Cheng S.-X. // Polymer. – 2005. – **46**, N 11. – P. 3914–3926.
13. Yang C.-P., Su Y.-Y., Hsu M.-Y. // Colloid Polym. Sci. – 2006. – **284**, N 9. – P. 990–1000.
14. Бородин А., Маличенко Б. // Докл. АН УССР. Сер. Б. – 1978. – **8**. – P. 710–712.
15. Органикум: в 2-х т. Пер. с нем. 4-е изд. – М.: Мир, 2008. – Т.2 – 488 с.
16. Kratky O., Pilz I., Schmitz P. // J. Colloid Interface Sci. – 1966. – **21**, N 1. – P. 24–34.
17. Adams R., Bullock J., Wilson W. // J. Am. Chem. Soc. – 1923. – **45**, N 2. – P. 521–527.
18. Kim H., Park S.-B., Jung J.C., Zin W.-C. // Polymer. – 1996. – **37**, N 13. – P. 2845–2852.
19. Kimura K., Zhuang J.-H., Shirabe K., Yamashita Y. // Polymer. – 2003. – **44**, N 17. – P. 4761–4764.
20. Banerjee S., Saxena C. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. – 1996. – **34**, N 17. – P. 3565–3572.
21. Saraii M., Entezami A.A. // Iran. Polym. J. – 2003. – **12**. – P. 43–50.
22. Almen A. // Acta Chem. Scand. – 1968. – **22** – P. 1013–1024.
23. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул – М.: ИЛ., 1963. – Т. 121 – 592 с.
24. Miyaji T., Azuma C., Asaoka E., Nakamura S. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. – 2000. – **38**, N 7. – P. 1064–1072.
25. Гинье А. Рентгенография кристаллов: Теория и практика – Физматгиз, 1961. – 604 с.
26. Guinier A. Theorie et technique de la radiocristallographie – Dunod, Paris, 1956. – 226 с.
27. Matthews J., Peiser H., Richards R. // A Acta

- Crystallogr. – 1949. – 2, N 2. – P. 85–90.
28. Shevchenko V., Tkachenko I., Gomza Y.P., Bliznyuk V., Shekera O. // Polymer J. – 2010. – 32, N 3. – P. 243–250.
29. Glatter O., Kratky O. Small angle X-ray scattering – London: Academic Press, 1982. – 515 p.
30. Perret R., Ruland W. // Kolloid-Z.Z. Polym. – 1971. – 247, N 1-2. – P. 835–843.
31. Штомпель В., Керча Ю. Структура линейных полиуретанов.– Киев: Наук. думка, 2008. – 247 с.
Поступила в редакцию 8 апреля 2014 г.

Синтез, властивості та структура поліазометинів з перфторованими моно- і біфеніленовими фрагментами в основному ланцюзі

Я.Л. Кобзарь, І.М. Ткаченко, В.І. Штомпель, О.В. Шекера, В.В. Шевченко

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

Взаємодією терефталевого альдегіду з фторованими в ядро ароматичними діамінами, котрі містять аміногрупи в орто-, мета- і пара-положенні, отримано ряд поліазометинів, які містять у своєму складі перфторовані моно- або біфеніленові фрагменти одночасно з 1,4-бісазометинфенільними блоками, що розділені нефторованими феніленоксидними групами. Отримані полімери характеризуються високою термічною стабільністю, температура деструкції яких перебуває в області 325–452 °С. Температури склування полімерів, отриманих при використанні діамінів з аміногрупами в мета- і орто-положенні, перебувають у діапазоні 144–166 °С, тоді як для поліазометинів на основі діамінів з аміногрупами в пара-положенні температури склування не проявляються аж до 300 °С. Методами ширококутової і малокутової рентгенографії показано, що синтезовані поліазометини характеризуються різною структурною організацією (від кристалічної до аморфної), що зумовлено ізомерним положенням азометинових груп і варіацією фторованої в ядро складової.

Ключові слова: фторовмісні поліазометини, ізомерні поліазометини, синтез, ізомерія, властивості, структура.

Synthesis, properties and structure polyazomethines with perfluorinated mono- and biphenylene moieties in main chain

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

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

A series of polyazomethines, containing perfluorinated mono- and biphenylene fragments, along with 1,4-bisazomethinephenylens units, separated by nonfluorinated phenylenoxyde groups, were prepared by interaction of terephthalaldehyde and nucleus-fluorinated aromatic diamines, comprising amino groups in ortho-, meta- and para-position. The resulting polymers exhibited good thermal stabilities (the temperature of decomposition ranged from 325 to 452 °C). The glass transition temperature of obtained polymers based on the diamines with amino groups in ortho- and meta-position ranged from 144 to 166 °C. The glass transition temperature of polyazomethines based on the diamines with amino groups in para-position was not found up to 300 °C. Methods of small- and wide-angle X-ray scattering showed that synthesized polyazomethines have different structural organization (from crystalline to amorphous) induced by isomerism of azomethine groups and variation of nucleus-fluorinated components.

Keywords: fluorinated polyazomethines, isomeric polyazomethines, synthesis, isomerism, properties, structure.