

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК



Кобзар Ярослав Леонідович

УДК 678.746:66.095.34:547.63:547.539.1

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ІЗОМЕРНИХ
ПОЛІАЗОМЕТИНІВ, ЯКІ МІСТЯТЬ У СВОЄМУ СКЛАДІ ПЕРФТОРОВАНІ
МОНО- ТА БІФЕНІЛЕНОВІ ЯДРА**

02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ – 2015

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті хімії високомолекулярних сполук НАН України

Науковий керівник

член-кореспондент НАН України, доктор хімічних наук, професор

Шевченко Валерій Васильович,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
завідувач відділу хімії олігомерів та сітчастих полімерів

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук, професор

Савченко Ірина Олександрівна,

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
професор кафедри хімії високомолекулярних сполук

доктор хімічних наук, старший науковий співробітник

Бойко Володимир Миколайович,

Інститут органічної хімії НАН України,
технік першої категорії відділу хімії фторорганічних сполук

Захист відбудеться “3” лютого 2016 р. о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.179.01 Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України. 02160, м. Київ, Харківське шосе, 48; тел. (044) 559-13-94, факс (044) 292-40-64.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України (м. Київ, Харківське шосе, 48).

Автореферат розіслано “25” грудня 2015 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



О. О. Бровко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Серед полімерів зі спряженими фрагментами особливий інтерес викликають поліазометини (ПАМ), що пов'язано з їхніми високими термічною та хімічною стабільністю, електронною провідністю, п'єзо- і піроелектричними, нелінійно-оптичними, рідкокристалічними (РК) властивостями та здатністю до комплексотворення з іонами різних металів.

Основний спосіб отримання ПАМ ґрунтується на взаємодії діамінів (ДА) з діальдегідами (традиційний метод). З іншого боку, ПАМ можуть бути отримані в рамках альтернативного методу, який ґрунтується на використанні азометинвмісних мономерів (наприклад, діамінів, бісфенолів тощо). Але у більшості випадків практичне використання ПАМ, отриманих в рамках вказаних методів, обмежене, насамперед, їхньою низькою молекулярною масою та недостатньою розчинністю в органічних розчинниках.

Ефективним способом вирішення вище зазначених проблем є регулювання хімічної будови ПАМ шляхом зменшення щільності упакування їхніх полімерних ланцюгів. Такий підхід відкриває можливості регулювати й інші властивості ПАМ, наприклад, РК. Проте, наслідком такої функціоналізації може бути зменшення відносної концентрації азометинових груп у складі ПАМ, що призводить до погіршення їхніх термічних, оптичних та оптоелектричних властивостей. Саме тому вирішення проблем, пов'язаних з розробкою способів синтезу нових ПАМ як в традиційному, так і альтернативному методах з покращеними фізико-хімічними та фізичними характеристиками, є актуальною задачею. В цьому аспекті перспективним є отримання нового типу ПАМ, що мають в своєму складі перфторароматичні фрагменти в поєднанні зі зміною ізомерії полімерного ланцюга та введенням гнучколанцюгових фрагментів різної природи.

На даний час до ПАМ атоми фтору вводять у складі виключно перфтораліфатичних і монофторбензольних фрагментів. Відомо лише два ПАМ з перфторароматичними фрагментами. Вказані полімери отримані в рамках традиційного методу і містять фрагменти тетрафторбензолу (ТФБ) або октафторбіфенілу (ОФБ). При цьому в літературі не наведено синтез таких ПАМ в рамках альтернативного методу.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дана робота виконана у відділі хімії олігомерів та сітчастих полімерів ІХВС НАН України у відповідності з планами науково-дослідних робіт ІХВС НАН України "Реакційноздатні поліфункційні олігомери і полімерні системи на їхній основі" (2008 – 2012 р.р., № державної реєстрації 0107U011341) і "Синтез та функціоналізація гетероланцюгових олігомерних та полімерних систем" (2013 – 2017 р.р., № державної реєстрації 0112U007746).

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є розробка способів синтезу фторованих в ядро біфункціональних азометинвмісних мономерів ізомерної будови нуклеофільної та електрофільної природи та отримання на їхній основі фторованих поліазометинів з фрагментами тетрафторбензолу й октафторбіфенілу в рамках традиційного та альтернативного методів, встановлення зв'язку між хімічною будовою, структурою та властивостями одержаних сполук.

Поставлена мета зумовила необхідність вирішення низки завдань, основними з яких є:

- синтез фторованих в ядро біфункціональних азометинвмісних мономерів нуклеофільного (з кінцевими гідроксильними групами) та електрофільного (з кінцевими моно- та пентафторфенільними групами) характеру;
- синтез фторованих в ядро ПАМ (ФПАМ) з перфторованими моно- або біфеніленовими ядрами та контрольованою ізомерією полімерного ланцюга в рамках традиційного методу;
- синтез ізомерних ФПАМ з використанням отриманих азометинвмісних мономерів в рамках альтернативного методу;
- синтез ізомерних ФПАМ з аліфатичними спейсерами в основному ланцюзі в рамках традиційного та альтернативного методів;
- вивчення особливостей структури отриманих полімерів;
- дослідження комплексу фізико-хімічних властивостей синтезованих полімерів;
- дослідження рідкокристалічних властивостей синтезованих полімерів.

Об'єкт дослідження. Синтез нових фторованих полімерів.

Предмет дослідження. Синтез фторованих в ядро лінійних поліазометинів, отримання фторованих азометинвмісних мономерів.

Методи дослідження. Для дослідження будови синтезованих сполук були використані методи ІЧ-, УФ-, ^1H , ^{19}F та ^{13}C ЯМР-спектроскопії. Характеристичні в'язкості ($[\eta]$) розчинів полімерів визначали на віскозиметрі Убеллоде в концентрованій сірчаній кислоті або диметилформаміді (ДМФА) при температурі 30 °С. Величини молекулярних мас (ММ) полімерів визначали методом гел-проникної хроматографії (ГПХ). Структуру полімерів вивчали за допомогою ширококутового (ШКР) та малокутового рентгенографічного (МКР) аналізу. Теплофізичні властивості полімерів вивчали за допомогою диференційної сканувальної калориметрії (ДСК). Здатність синтезованих полімерів до термотропного мезоморфізму вивчали за допомогою поляризаційно-оптичної спектроскопії (ПОС). Методом термогравіметричного аналізу (ТГА) оцінювали стійкість полімерів до термоокиснювальної деструкції.

Наукова новизна одержаних результатів. Даною роботою започатковано систематичний підхід в розробці способів синтезу ФПАМ в рамках як традиційного, так і альтернативного методів, вивченні особливостей їхньої структурної організації та дослідженні РК властивостей.

Вперше синтезовано ізомерні біфункціональні азометинвмісні мономерні нуклеофільної та електрофільної природи з центральними ТФБ і ОФБ ядрами. На основі отриманих мономерів розроблено способи синтезу ТФБ- та ОФБ-вмісних ФПАМ з контрольованою ізомерією полімерного ланцюга в рамках альтернативного методу, в тому числі, вперше отримано ФПАМ шляхом поліконденсації обох типів азометинвмісних мономерів одночасно. З використанням як традиційного, так і альтернативного методів розроблено способи синтезу нових розчинних, термостійких ФПАМ, в яких міститься різна кількість *мета*-феніленових фрагментів, варіюється природа перфторароматичних та довжина нефторованих

аліфатичних спейсерів. Встановлено характер впливу природи фторованої компоненти (ТФБ і ОФБ), ізомерних фрагментів, довжини аліфатичного спейсера та метода синтезу ФПАМ (традиційний або альтернативний) на ММ, теплофізичні властивості та особливості структурної організації отриманих полімерів.

Виявлено, що синтезовані ФПАМ характеризується здатністю до термотропного мезоморфізму та знайдено його залежність від хімічної будови та структури полімерів.

Практичне значення одержаних результатів роботи полягає у тому, що одержано нові фторовані в ядро азометинвмісні мономерні як нуклеофільного, так і електрофільного характеру, котрі можуть бути використані для отримання широкого спектра полімерів (поліуретанів, поліестерів тощо). Показано, що синтезовані ФПАМ, які характеризуються здатністю до термотропного мезоморфізму, можуть бути використанні як матеріали, що здатні змінювати площину поляризації світла для створення поляризаційних світлофільтрів, фазових пластинок, лінз, поляроїдів тощо.

Особистий внесок здобувача полягає в аналізі літературних даних, виборі об'єктів дослідження, проведенні синтезів, приготуванні зразків, дослідженні одержаних матеріалів, опрацюванні та інтерпретації експериментальних даних, узагальненні результатів, підготовці статей, патентів і тез доповідей. Планування етапів проведення роботи та обговорення результатів проводилось спільно з членкор. НАН України, д.х.н., проф. Шевченком В. В., с.н.с., к.х.н. Шекерою О. В., к.х.н., н.с. Ткаченком І. М.

У проведенні експериментальних досліджень та інтерпретації експериментальних даних брали участь с.н.с., к.х.н. Шекера О. В. (^1H , ^{19}F , УФ-спектроскопія), к.х.н., н.с. Ткаченко І. М. (^1H , ^{13}C , ^{19}F , УФ-спектроскопія), к.х.н., м.н.с. Сидоренко О. В. (в'язкість, УФ-спектроскопія), д.х.н., с.н.с. Штомпель В. І. (методи ШКР та МКР), к.х.н., с.н.с. Давиденко В. В. (ТГА, ДСК), пров. інж. Остапюк С. М. (ІЧ-спектроскопія) (ІХВС НАН України), Prof. Bliznyuk V. N. (differential scanning calorimetry, liquid crystalline behavior) (Department of Materials Science and Engineering, Clemson University, Clemson, USA), д.ф.-м.н., проф. Назаренко В. Г., асп. Сорока П. В., асп. Турів Т. М. (РК властивості) (Інститут фізики НАН України).

Апробація результатів дисертації. Результати дисертаційної роботи були представлені на XXIII Українській конференції з органічної хімії, присвяченій 95-річчю заснування НАН України, (Україна, Чернівці, 2013), Дев'ятою Санкт-Петербурзькою конференції молодих учених з міжнародним участием «Современные проблемы науки о полимерах» (Росія, Санкт-Петербург, 2013), Шестой всероссийской каргинской конференции «Полимеры - 2014» (Росія, Москва, 2014), XI Всеукраїнській конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (Україна, Харків, 2014), VIII Ukrainian-Polish conference polymers of special applications (Ukraine, Bukovel, 2014), The 2nd ceepn workshop on polymer science (Romania, Iasi, 2014), 10th Saint-Petersburg Young Scientists Conference «Modern problems of polymer science» (Russian, Saint-Petersburg, 2014), П'ятою міжнародною конференцією-школою по хімії і фізикохімії олигомерів

«Олигомеры V» (Россия, Волгоград, 2015), The 3rd ceern workshop on polymer science (Romania, Iasi, 2015).

Публікації. Основний зміст дисертаційної роботи викладено у 17 наукових працях (6 статтях опублікованих у фахових журналах, 2 патентах, 9 тезах доповідей).

Обсяг і структура роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел; викладена на 136 сторінках машинописного тексту, містить 47 рисунків і 20 таблиць. Список використаних джерел складається зі 137 найменувань вітчизняних та зарубіжних авторів.

У **вступі** сформульовано мету і завдання досліджень, обґрунтовано актуальність теми дисертації.

У **першому розділі** (огляд літератури) узагальнено та систематизовано підходи щодо синтезу поліазометинів, які містять у своєму складі фторовані фрагменти. Опираючись на аналіз літературних джерел, обґрунтовано мету і завдання власних досліджень.

У **другому розділі** подано опис використаних реагентів, умови проведення синтезів, методики і методи експериментальних досліджень.

У **третьому розділі** подано синтез фторованих в ядро азометинвмісних мономерів нуклеофільної і електрофільної природи.

У **четвертому розділі** розглянуто синтез ізомерних ФПАМ з використанням традиційного методу.

У **п'ятому розділі** подано синтез ФПАМ на основі азометинвмісних мономерів з використанням альтернативного методу та дослідження їхніх РК властивостей.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ

Дана робота присвячена розробці методів синтезу фторованих в ядро азометинвмісних мономерів та ФПАМ в рамках як традиційного, так і альтернативного підходів, дослідженню впливу природи фторованої компоненти, ізомерних фрагментів, а також довжини аліфатичного спейсера на їхню структуру та властивості. У роботі запропоновано синтез двох типів азометинвмісних мономерів, а саме: нуклеофільного (з кінцевими гідроксильними групами) та електрофільного (з кінцевими моно- або пентафторфенільними групами) характеру. Представлено синтез ФПАМ з контрольованою ізомерією полімерного ланцюга в рамках традиційного методу. Запропоновано способи синтезу ізомерних ФПАМ з використанням виключно азометинвмісних мономерів та ФПАМ з аліфатичними спейсерами в основному ланцюзі в рамках альтернативного методу. Проведено дослідження комплексу фізико-хімічних і фізичних властивостей, вивчено особливості структури отриманих полімерів. Представлено результати досліджень РК властивостей синтезованих полімерів.

СИНТЕЗ ФТОРОВАНИХ В ЯДРО ІЗОМЕРНИХ АЗОМЕТИНВМІСНИХ МОНОМЕРІВ З ФРАГМЕНТАМИ ТФБ ТА ОФБ

Одним з важливих етапів на шляху створення ПАМ в рамках альтернативного методу є молекулярний дизайн та синтез вихідних азометинвмісних мономерів. У

даній роботі запропоновано метод синтезу двох типів ізомерних азометинвмісних мономерів з центральними ядрами ТФБ або ОФБ. В першому випадку було отримано мономери з гідроксильними групами, а в другому – з кінцевими моно- чи пентафторфенільними групами.

Ізомерні азометинвмісні бісфеноли (АБ) з фрагментами ТФБ отримані на основі ДА-1 та ізомерних гідроксибензальдегідів (ГБА-1 та ГБА-2) (рис. 1). Відповідно отримані АБ з гідроксильними групами в *para*- (АБ-1) та *meta*-положенні (АБ-2).

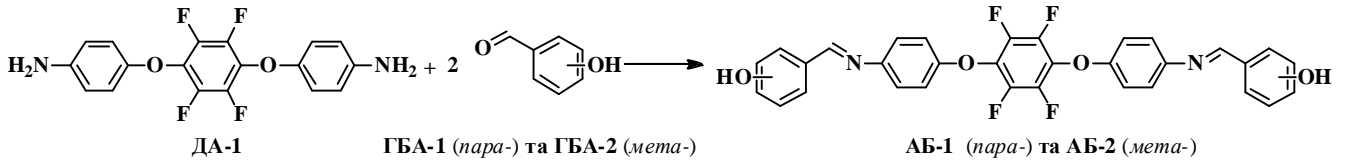


Рис. 1. Схема синтезу фторованих в ядро ізомерних азометинвмісних бісфенолів.

Синтез біс(пентафторфеніл)азометинвмісних мономерів (БАМ) з ТФБ (БАМ-1) та ОФБ (БАМ-2) центральними ядрами ґрунтується на взаємодії фторовмісних *meta*-заміщених ДА-2 та ДА-4 з пентафторбензальдегідом (ФБА) (рис. 2).

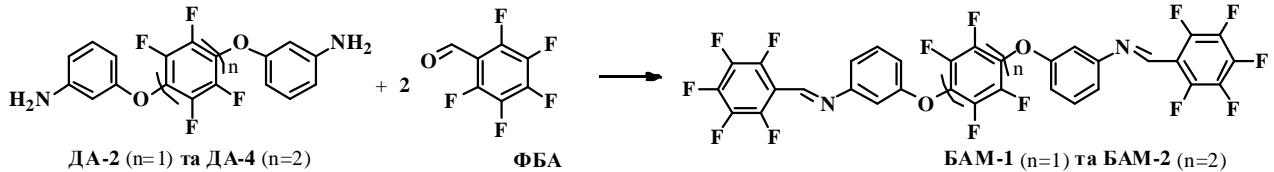


Рис. 2. Схема синтезу біс(пентафторфеніл)азометинвмісних мономерів.

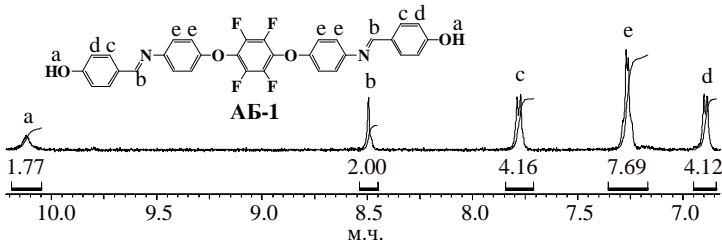


Рис. 3. ^1H ЯМР спектр азометинвмісного мономера АБ-1.

отриманих азометинвмісних мономерів досліджено за допомогою методів ^1H , ^{13}C , ^{19}F ЯМР, ІЧ- та УФ-спектроскопії. Характер розподілу та інтегральні інтенсивності сигналів в спектрах ЯМР відповідають запропонованим структурам. У ^1H ЯМР спектрах отриманих сполук в області 8,49-8,65 м.ч. присутній сигнал протонів $-\text{CH}=\text{N}$ -групи. Для АБ також знаходиться синглет у слабкому полі в області 10,12 м.ч. для АБ-1 та 9,71 м.ч. для АБ-2, який відповідає протонам гідроксильних груп. Решта хімічних зсувів в ^1H ЯМР спектрах мономерів вказують на присутність ароматичних протонів. Для прикладу, на рис. 3 приведений ^1H ЯМР спектр мономера АБ-1.

У ^{19}F ЯМР спектрах мономерів АБ-1, АБ-2 та БАМ-1 міститься один синглет від чотирьох еквівалентних атомів фтору центрального ТФБ фрагмента, а в спектрах

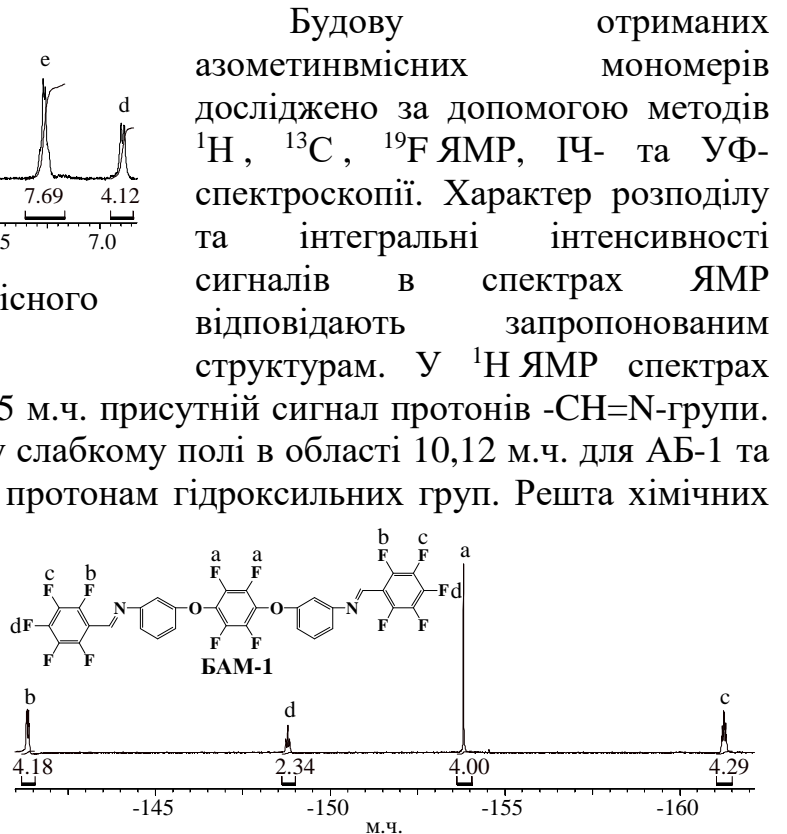


Рис. 4 ^{19}F ЯМР спектр мономера БАМ-1.

БАМ-2 присутні два еквівалентні дублети, які відповідають атомам фтору в *meta*- і *ortho*-положенні ОФБ фрагмента. При цьому в ^{19}F ЯМР спектрах мономерів БАМ-1 і БАМ-2 присутні два додаткові мультиплети і один триплет, що відповідають кінцевим атомам фтору пентафторфенільних фрагментів. Для прикладу, на рис. 4 наведений ^{19}F ЯМР спектр мономера БАМ-1.

В ІЧ спектрах синтезованих мономерів присутні смуги поглинання в інтервалі частот $975\text{-}1025\text{ см}^{-1}$, $1122\text{-}1243\text{ см}^{-1}$, $1490\text{-}1527\text{ см}^{-1}$, $1604\text{-}1650\text{ см}^{-1}$ та $2860\text{-}3068\text{ см}^{-1}$, котрі відповідають валентним коливанням зв'язків -C-F , -O- , $\text{-C=C}_{\text{аром}}$, -N=CH- та $\text{-CH}_2\text{-}$ відповідно. Широки смуги поглинання в ІЧ спектрах АБ-1 та АБ-2 в області $3200\text{-}3400\text{ см}^{-1}$ свідчать про наявність у їхньому складі гідроксильних груп.

Аналогічно до мономерів БАМ-1 та БАМ-2 було отримано біс(*n*-фторфеніл)азометинвімісні мономери (БАМ-3 та БАМ-4) взаємодією сполук ДА-2 та ДА-4 з *n*-фторбензальдегідом (*n*-ФБА) (рис. 5).

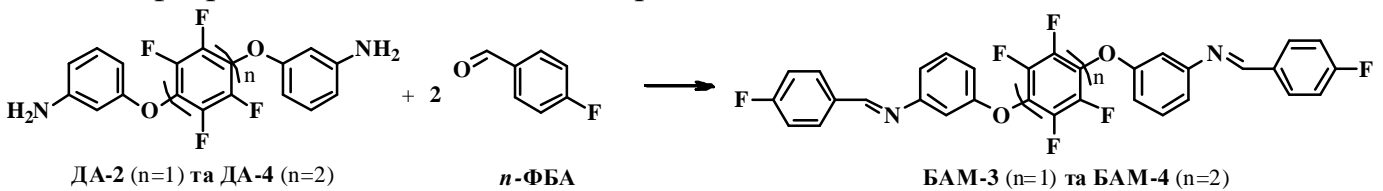


Рис. 5. Схема синтезу біс(*n*-фторфеніл)азометинвімісних мономерів.

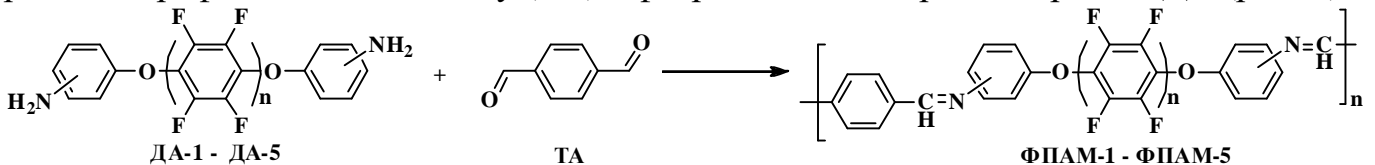
Будову отриманих азометинвімісних мономерів, як і в попередньому випадку, досліджено за допомогою методів ^1H , ^{19}F ЯМР, ІЧ- та УФ-спектроскопії. Характер розподілу та інтегральні інтенсивності сигналів в спектрах ЯМР відповідають запропонованим структурам.

Згідно з даними УФ-спектроскопії максимуми поглинання отриманих мономерів (АБ-1, АБ-2, БАМ-1 – БАМ-4) знаходиться в інтервалі значень $318\text{-}326\text{ нм}$, що відповідає $\pi\text{-}\pi^*$ електронним переходам азометинових груп.

СИНТЕЗ ІЗОМЕРНИХ ФПАМ ТРАДИЦІЙНИМ МЕТОДОМ

Сьогодні відомо лише два ПАМ з перфторароматичними фрагментами, отриманих в рамках традиційного методу. Перший синтезовано взаємодією октафторбіфенілен-4,4'-діаміну з терефталевим альдегідом, а другий – взаємодією тетрафтортерефталевому альдегиду з октилвімісним 1,4-фенілендіаміном. Проте, інформація про властивості вказаних ПАМ в літературі відсутня, вочевидь, внаслідок їхньої обмеженої розчинності в органічних розчинниках.

З метою розширення спектра ПАМ розроблено метод синтезу ФПАМ з перфторованими моно- або біфеніленовими фрагментами, який ґрунтується на реакції терефталевому альдегиду (ТА) з фторованими в ядро ізомерними ДА (рис. 6).



при n=1: ДА-1, ФПАМ-1 - *para*-, ДА-2, ФПАМ-2 - *meta*-ізомери;

при n=2: ДА-3, ФПАМ-3 - *para*-, ДА-4, ФПАМ-4 - *meta*-, ДА-5, ФПАМ-5 - *ortho*-ізомери.

Рис. 6. Схема синтезу фторованих в ядро ФПАМ-1 – ФПАМ-5.

У такий спосіб отримано ТФБ-вмісні ФПАМ-1 і ФПАМ-2 на основі ДА-1 (*пара*-ізомер) і ДА-2 (*мета*-ізомер) відповідно та ОФБ-вмісні ФПАМ-3, ФПАМ-4 і ФПАМ-5 на основі ДА-3 (*пара*-ізомер), ДА-4 (*мета*-ізомер) і ДА-5 (*орто*-ізомер) відповідно (рис. 6).

Знаходження оптимальних умов отримання ФПАМ визначали на прикладі синтезу ФПАМ-1, змінюючи температуру, природу розчинника і тривалість реакції.

Таблиця 1

Властивості синтезованих ФПАМ

ФПАМ	Вихід, %	$[\eta]$, (дл/г)	T_g , °C	ΔT , °C	$T_{10\%}$, °C	$X_{кр}$, %	l_p , нм	Q' , в.о.
ФПАМ-1	94	0,42	>300	-	408	85	16	5,2
ФПАМ-2	89	0,39	144	7,7	358	~7	28	1,4
ФПАМ-3	91	0,37	>300	-	423	75	17	14,4
ФПАМ-4	90	0,44	166	7,5	506	~5	32	2,9
ФПАМ-5	92	0,32	162	6,5	476	45	37	2,4

$[\eta]$ знайдена в H_2SO_4 при 30 °C; T_g – температура склування; ΔT – інтервал температури склування; $T_{10\%}$ – температури 10 %-вої втрати маси; $X_{кр}$ – відносна величина ступеня кристалічності; l_p – ефективний розмір мікрообластей гетерогенності; Q' (інваріант Порода) – рівень гетерогенності структури.

Оптимальними умовами для синтезу ФПАМ-1 є проведення реакції при температурі 100 °C протягом 20 год в середовищі ДМФА. За таких умов ФПАМ-1 було отримано з максимальним виходом і значенням $[\eta]$, тому інші ФПАМ отримували при тих же умовах.

Синтезовані ФПАМ розчинні у концентрованих сірчаній та трифтороцтовій кислотах. Водночас *мета*-ізомер ФПАМ-4 розчинний при кип'ятінні (з подальшим випадінням при охолодженні) в ДМФА, ДМАА, ДМСО, N-МП, що пов'язано з наявністю некопланарних ароматичних кілець ОФБ, а також присутністю -CH=N- груп в *мета*-положенні.

В ІЧ спектрах полімерів присутні смуги поглинання в інтервалі частот 979–991 cm^{-1} , 1486–1498 cm^{-1} та 1621–1627 cm^{-1} , котрі відповідають валентним коливанням зв'язків -C-F, -C=C_{аром}-, -N=CH- відповідно (рис. 7).

Температура склування за даними ДСК виявлена лише для полімерів на основі ДА з аміногрупами в *мета*- (ФПАМ-2 і ФПАМ-4) і *орто*-положенні (ФПАМ-5) (табл. 1). У разі ж ФПАМ-1 і ФПАМ-3, отриманих з використанням *пара*-ДА, температури склування не виявлені до 300 °C. Заміна фрагментів ТФБ на ОФБ приводить до зростання значення T_g , при цьому інтервали температур склування для ФПАМ-2, ФПАМ-4 та ФПАМ-5 майже однакові (табл. 1).

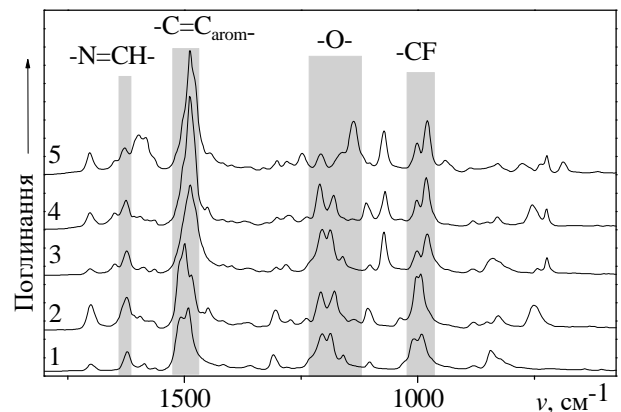


Рис. 7. ІЧ-спектри синтезованих ФПАМ: ФПАМ-1 (1), ФПАМ-2 (2), ФПАМ-3 (3), ФПАМ-4 (4), ФПАМ-5 (5).

Дані ШКР показали, що *para*-ізомери ФПАМ-1 і ФПАМ-3 є висококристалічними полімерами, а *meta*-ізомери (ФПАМ-2 і ФПАМ-4) мають переважно аморфну структуру. Тоді як для *ortho*-ізомеру ФПАМ-5 характерна аморфно-кристалічна структура. Зазначимо, що значення $X_{кр}$ залежить, як від варіації перфторованої компоненти, так і від ізомерного положення азометинових груп. Так, ФПАМ-1 характеризується найбільшим значенням $X_{кр}$, яке складає 85 %. Найменше значення $X_{кр}$ (5 %) показує ФПАМ-4 (табл. 1).

Дані МКР показали, що *para*-полімери ФПАМ-1 і ФПАМ-3 характеризуються найбільш високим рівнем гетерогенності структури. При цьому значення l_p для ФПАМ-1 і ФПАМ-3 є меншим, ніж для ФПАМ-2, ФПАМ-4 і ФПАМ-5 (табл. 1).

Згідно з даними ТГА, як і очікувалося, підвищення концентрації атомів фтору в ОФБ-вмісних ФПАМ-3, ФПАМ-4 приводить до зміщення інтервалу 10 %-вої втрати маси в область підвищених температур (табл. 1). Необхідно підкреслити, що при 400 °С ФПАМ-1 – ФПАМ-5 зберігають більше 80 % своєї маси. Втрата маси в полімерах відбувається у дві стадії. Перша стадія відповідає руйнуванню азометинових груп. Більш швидка втрата маси відбувається на другій стадії, яка відповідає розкладанню етерних зв'язків і ароматичних фрагментів.

Отже, як видно із наведених даних, властивості та особливості структурної організації ФПАМ-1 – ФПАМ-5 залежать як від варіації фторованої компоненти (фрагменти ТФБ і ОФБ), так і від ізомерного положення азометинових груп відносно нефторованих феніленоксидних фрагментів. Очевидно, що підвищення кількості гнучких етерних зв'язків у складі ФПАМ разом зі збереженням *meta*-феніленових фрагментів є шляхом до отримання полімерів з покращеною розчинністю.

СИНТЕЗ ФПАМ АЛЬТЕРНАТИВНИМ МЕТОДОМ

Використання азометинвмісних мономерів є альтернативним методом для синтезу ПАМ. Застосування його дозволяє отримувати ПАМ, котрі розчиняються в органічних розчинниках та мають відносно високі значення ММ. До того ж, даний метод відзначається відносною простотою синтезу вихідних азометинвмісних мономерів і полімерів на їх основі.

Синтез ФПАМ на основі фторованих в ядро азометинвмісних мономерів

В літературі відомо кілька типів ПАМ, отриманих з використанням альтернативного методу, а саме поліазометинетери, поліазометинуретани, поліазометиніміди та ін. Ріст полімерного ланцюга при цьому відбувається за рахунок формування етерних, уретанових або імідних та ін. зв'язків відповідно. Проте такий підхід призводить до пониження відносної концентрації азометинових груп у складі ПАМ. Це пов'язано з тим, що при синтезі ПАМ в рамках альтернативного методу поряд з азометинвмісним мономером застосовують і такий, що не містить азометинової групи. З метою збереження відносної концентрації азометинових груп у складі ФПАМ, нами запропоновано спосіб синтезу ПАМ з використанням виключно азометинвмісних мономерів.

Синтез ФПАМ з використанням альтернативного методу базується на реакції синтезованих АБ-1 і АБ-2 з БАМ-1 та БАМ-2 відповідно схемі, наведеній на рис. 8.

Таким чином, були отримані *para*-заміщені ФПАМ-6 і ФПАМ-8, а також *meta*-заміщені ФПАМ-7 і ФПАМ-9.

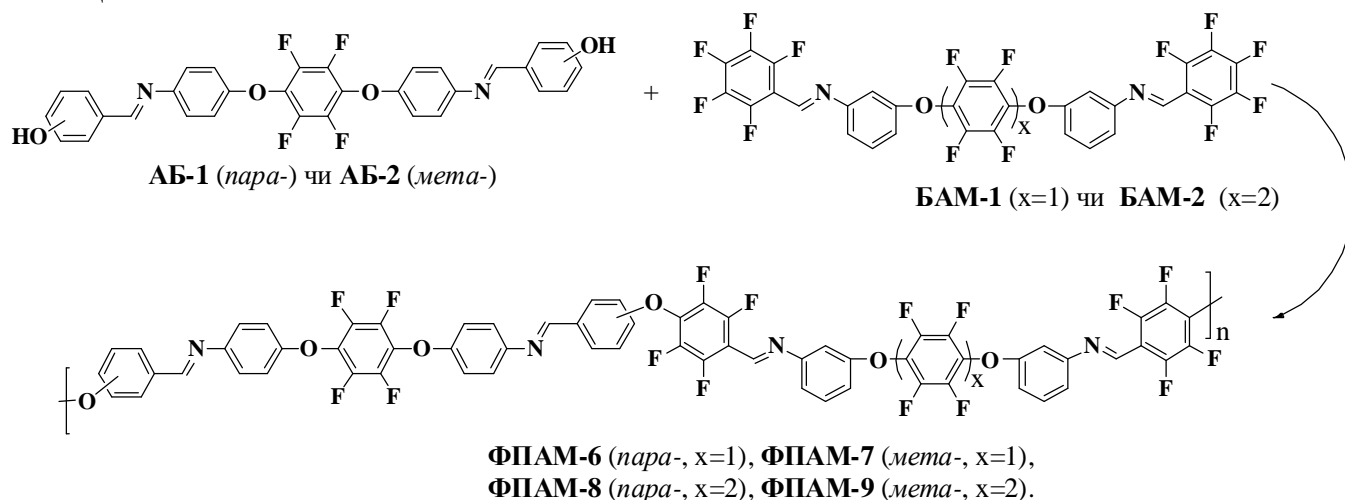


Рис. 8. Схема синтезу фторовмісних ФПАМ-6 – ФПАМ-9.

Для генерації фенолят-іонів використано K_2CO_3 . Оптимальними умовами для синтезу полімерів є проведення реакції при $80\text{ }^\circ\text{C}$ в середовищі ДМФА з концентрацією мономерів 10 % протягом 20 хв для *para*-ізомерів та 15 хв для *meta*-ізомерів. За таких умов ФПАМ були отримані з максимальними виходами (61-70%) і значеннями $[\eta]$. Використання більш сильної основи – NaH чи каталізатора міжфазного переносу 18-краун-6 у присутності K_2CO_3 не дозволило отримати полімери з більш вищими виходами та значеннями $[\eta]$.

Полімери з *meta*-фрагментами ФПАМ-7 і ФПАМ-9 добре розчинні в ДМФА при кімнатній температурі, а також в ДМСО, N-МП при підігріві. Проте всі синтезовані полімери добре розчинні у концентрованих сірчаній та трифтороцтовій кислотах.

Характеристична в'язкість для *para*-ізомерів виміряна в H_2SO_4 та становить 0,09 дл/г для ФПАМ-6 і 0,12 дл/г для ФПАМ-8, а для *meta*-ізомерів в ДМФА та складає 0,20 дл/г для ФПАМ-7 і 0,25 дл/г для ФПАМ-9.

В ІЧ спектрах полімерів присутні смуги поглинання в інтервалах частот $975\text{--}1006\text{ cm}^{-1}$, $1186\text{--}1272\text{ cm}^{-1}$, $1475\text{--}1510\text{ cm}^{-1}$, $1623\text{--}1639\text{ cm}^{-1}$ та $2823\text{--}2968\text{ cm}^{-1}$, котрі відповідають валентним коливанням зв'язків -C-F, -O-, -C=C_{arom}-, -N=CH- та -CH- відповідно (рис. 9).

Згідно з даними ТГА ФПАМ характеризуються 10%-вою втратою маси в інтервалі температур від 429 до $477\text{ }^\circ\text{C}$, що вказує на їхню високу термоокиснювальну стійкість. Найвищу термічну стабільність, згідно з даними ТГА,

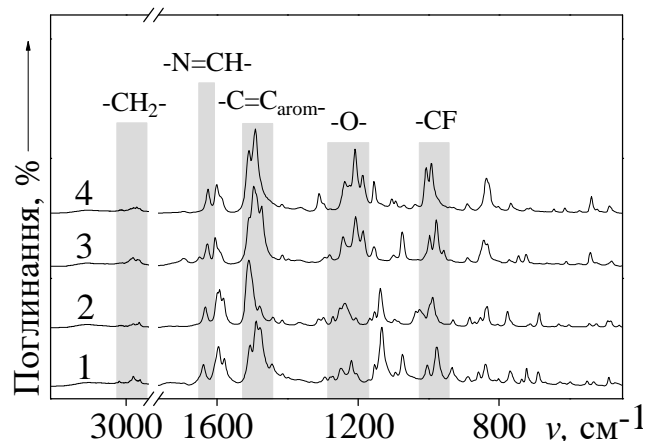


Рис. 9. ІЧ-спектри ФПАМ-6 (крива 1), ФПАМ-7 (крива 2), ФПАМ-8 (крива 3) та ФПАМ-9 (крива 4).

має ФПАМ-9 з фрагментами ОФБ в полімерному ланцюзі. Відзначимо, що для ФПАМ-6 – ФПАМ-9 характерна одноступенева втрата маси.

Дані ШКР показали, що ФПАМ-6 – ФПАМ-9 є аморфно-кристалічними полімерами. Так, значення $X_{кр}$ для *пара*-ізомерних ФПАМ-6 та ФПАМ-8 не перевищує 17 %, а для *мета*-ізомерних ФПАМ-7 та ФПАМ-9 – 10 %.

Згідно з даними ДСК полімери характеризуються двома температурами склування (T_{g1} та T_{g2}). Виняток складає ФПАМ-6, котрий має одну температуру склування ($T_g = 167$ °С) і містить лише ядра ТФБ і разом з ОФБ-вмісним ФПАМ-8 має найбільшу кількість жорстких *пара*-феніленових фрагментів. Відповідно значення T_{g1} та T_{g2} для ФПАМ-7 складають 142 °С та 175 °С, для ФПАМ-8 – 154 °С та 208 °С, а для ФПАМ-9 – 138 °С та 183 °С. Очевидно, що дві температури склування для ФПАМ-7 – ФПАМ-9 пов'язані з достатньо високим ступенем їхньої полідисперсності та, можливо, зі здатністю утворювати ділянки з частковою двовимірною впорядкованістю за рахунок $\pi \cdots \pi$ стекових взаємодій ароматичних кілець.

Слід зазначити, що ФПАМ з ядрами ТФБ у своєму складі, характеризуються вищими значеннями T_g (T_{g1} для ФПАМ-7 – ФПАМ-9) у порівнянні з ФПАМ, що містять ОФБ фрагменти. На значення T_g впливає також ізомерія бісфенольної компоненти. Так, ФПАМ (ФПАМ-6 та ФПАМ-8), які отримані на основі азометинвмісних бісфенолів з ОН-групами в *пара*-положенні, мають найбільшу T_g (T_{g1}).

Полімери з найкращою розчинністю в органічних розчинниках, а саме: *мета*-ізомерні ФПАМ-7 та ФПАМ-9, були вибрані для дослідження РК властивостей методом ПОС. Встановлено, що ФПАМ-9 характеризується здатністю до термотропного мезоморфізму. Так, при збільшенні температури вище температури склування (138 °С) спостерігали перехід полімеру в РК фазу. При цьому, при розгляді у схрещених поляризаторах через зразок проходить світло (в зразку присутнє двозаломлення) і спостерігається рівномірна текстура, що вказує на наявність впорядкованості по аналогії з неполімерними РК.

В результаті, так званого, «замороження» РК фази в склоподібному стані для ФПАМ-9 характерне збереження РК фази. Тому даний полімер може зберігати оптичну анізотропію при температурах нижче T_g протягом тривалого часу (рис. 10). Дана особливість є основною відмінністю і водночас перевагою РК полімерів над низькомолекулярними РК. Зазначимо, що низькомолекулярні РК можуть перебувати лише у рідкому, мезоморфному та твердому (кристалічному) станах, при цьому перехід до твердого (кристалічного) стану призводить до втрати двозаломлення. Спираючись на дані ПОС, можна припустити, що для ФПАМ-9 характерний нематичний тип мезофази. Остаточного встановити тип мезофази для вказаного полімеру не вдалося, оскільки температури, при яких полімер формує повноцінну РК фазу, перевищують межі робочих температур використаних приладів. До того ж,

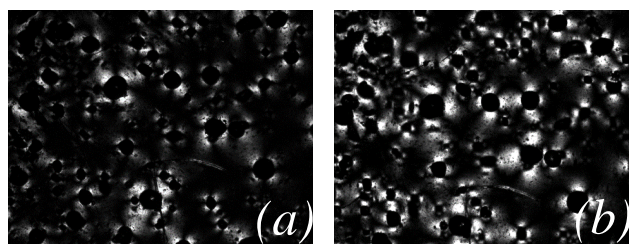


Рис. 10. Поляризаційно-оптичні текстури ФПАМ-9: а – 140 °С, б – 40 °С

відомо, що встановлення РК поведінки для низькомолекулярних РК відбувається легше, ніж для РК полімерів. Це обумовлено низькою в'язкістю низькомолекулярних РК, що, в свою чергу, дозволяє швидше ідентифікувати появу впорядкованих структур у розплаві. Для РК полімерів спостереження текстур, які можна чітко розпізнати, може займати від кількох хвилин до годин, через це період спостереження стає доволі невизначеним.

У випадку ФПАМ-7 методом ПОС дослідити його здатність до термотропного мезоморфізму не вдалося. Проте, спираючись на дані ДСК, літературні дані та особливості хімічної будови ФПАМ-7, можна зробити висновок, що формування РК фази для нього відбувається при відносно високих температурах, які перевищують межі робочих температур використаних приладів. Водночас можна зробити припущення, що включення до складу ФПАМ гнучких аліфатичних спейсерів разом зі збереженням етерних зв'язків та *мета*-феніленових фрагментів може привести до пониження їхніх температур фазових переходів.

Синтез ФПАМ з аліфатичними спейсерами у головному ланцюзі на основі фторованих в ядро азотетинвмісних бісфенолів

Відомо, що жорстколанцюгові РК полімери характеризуються високими температурами плавлення, котрі часто лежать в області температур їхньої термічної деструкції, що виключає можливість формування термотропної РК фази. Ефективним шляхом вирішення зазначеної проблеми є поєднання в одній макромолекулі жорстких (мезогенних), гнучких (наприклад, етерних, аліфатичних) та ізомерних фрагментів.

Для отримання ізомерних ФПАМ з одночасним вмістом в основному ланцюзі фрагментів ТФБ і аліфатичних спейсерів розроблено спосіб синтезу, який базується на реакції синтезованих АБ-1 та АБ-2 з 1,5-дибромпентаном (ДП) та 1,6-дибромгексаном (ДГ) відповідно згідно схемі приведеній на рис. 11.

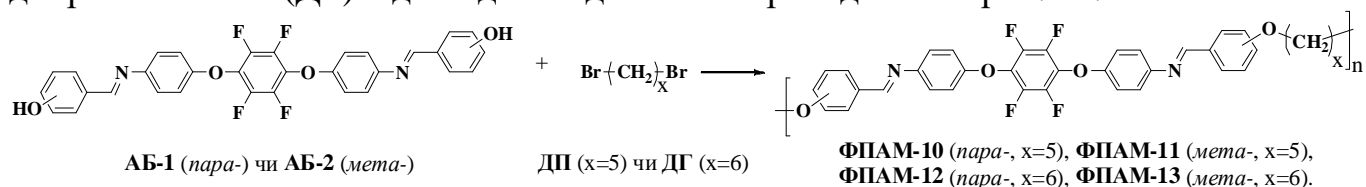


Рис. 11. Схема синтезу ФПАМ-10 – ФПАМ-13.

У такий спосіб було отримано ФПАМ-10 і ФПАМ-11 з пентаметиленовим фрагментом, а також ФПАМ-12 і ФПАМ-13 з гексаметиленовим фрагментом.

Оптимальними умовами для синтезу ФПАМ-10 – ФПАМ-13 є проведення реакції при 100 °С в середовищі ДМАА з концентрацією мономерів 10 % протягом 48 год у присутності K_2CO_3 . Вихід синтезованих полімерів складає 75-84 %.

Синтезовані ФПАМ-10 – ФПАМ-13 розчинні в концентрованих сірчаній та трифтороцтовій кислотах. При цьому, *мета*-заміщені ФПАМ-11 та ФПАМ-13 розчинні у ДМФА, ДМАА, ДМСО, N-МП, ТГФ та CHCl_3 і не розчинні в етанолі, толуолі, бензолі, *n*-гексані. Значення $[\eta]$ для *пара*-ізомерів (ФПАМ-10 та ФПАМ-12) в H_2SO_4 становить 0,13 дл/г і 0,16 дл/г відповідно, а для *мета*-ізомерів в ДМФА складає 0,24 дл/г (ФПАМ-11) і 0,29 дл/г (ФПАМ-13).

В ІЧ спектрах зазначених ФПАМ смуги поглинання при $975\text{-}1007\text{ cm}^{-1}$, $1186\text{-}1272\text{ cm}^{-1}$, $1473\text{-}1510\text{ cm}^{-1}$, $1623\text{-}1639\text{ cm}^{-1}$ та $2869\text{-}3097\text{ cm}^{-1}$ вказують на валентні коливання зв'язків -C-F , -O- , $\text{-C=C}_{\text{аром}}$, -N=CH- та $\text{-CH}_2\text{-}$ відповідно (рис. 12).

Хімічну будову ФПАМ розчинних в CHCl_3 (ФПАМ-11 та ФПАМ-13) також підтверджено даними ^1H ЯМР-спектроскопії (рис. 13).

У спектрах ^1H ЯМР ФПАМ-11 та ФПАМ-13 відсутні сигнали протонів ОН груп, що свідчить про їхній вступ в реакцію. Також з'являється сигнал при 8,42 м.ч., що відповідає двом протонам азометинових груп, а наявність сигналів в області 4,07-1,59 м.ч. свідчить про присутність аліфатичних протонів метиленових груп. Решта хімічних зсувів в ^1H ЯМР спектрах вказують на присутність ароматичних протонів.

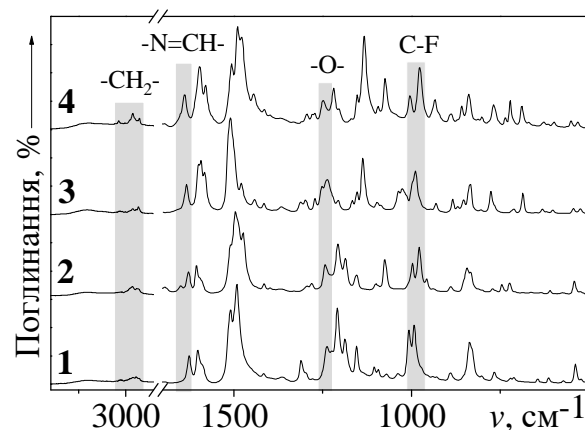


Рис. 12. ІЧ-спектри синтезованих ФПАМ-10 (крива 1), ФПАМ-11 (крива 2), ФПАМ-12 (крива 3) та ФПАМ-13 (крива 4).

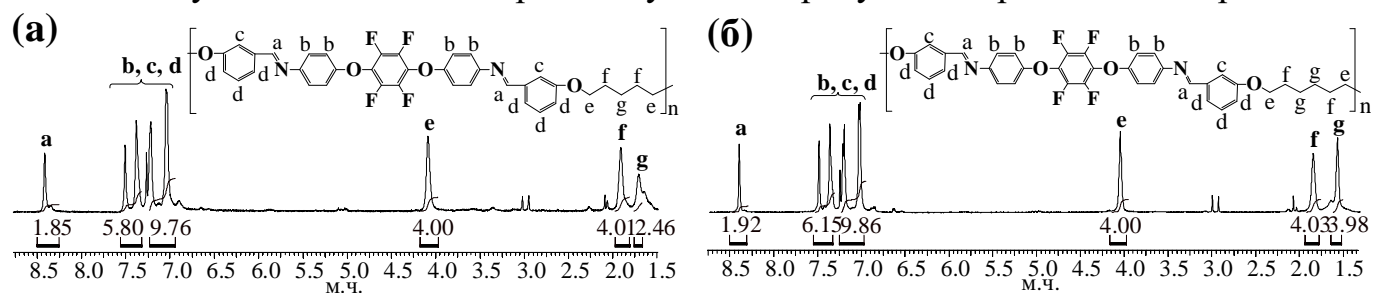


Рис. 13. ^1H ЯМР спектри ФПАМ: ФПАМ-11 (а) та ФПАМ-13 (б).

Методом ГПХ показано, що середньочислова ММ (M_n) та значення полідисперсності (M_w/M_n) для ФПАМ-11 складає 3400 і 2.9 відповідно, тоді як ФПАМ-13 має $M_n = 7600$, а $M_w/M_n = 3.2$.

З метою порівняння двох методів синтезу ФПАМ, що містять у своєму складі аліфатичні фрагменти, було синтезовано полімери аналогічної хімічної будови – ФПАМ-10а – ФПАМ-13а в рамках традиційного методу (рис 14).

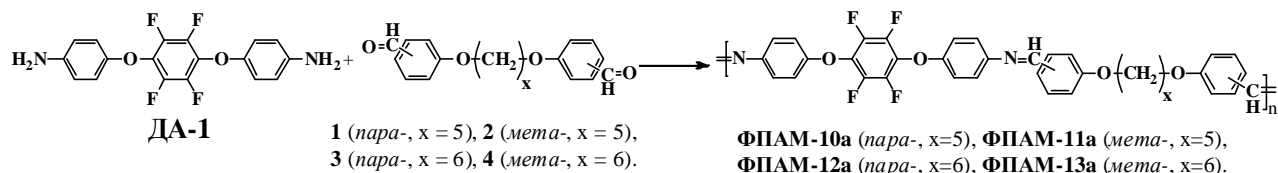


Рис. 14. Схема синтезу фторовмісних ФПАМ-10а – ФПАМ-13а.

Такі полімери синтезовані з використанням діаміну ДА-1 та ізомерних діальдегідів, що містять альдегідні групи в *para*- і *meta*-положенні та відокремлені від аліфатичних спейсерів оксиароматичними фрагментами. Будову отриманих полімерів досліджено за допомогою методів ^1H , ^{19}F ЯМР та ІЧ-спектроскопії. Значення ММ для вказаних полімерів не перевищують такі для отриманих полімерів

альтернативним методом. Так, отримані традиційним методом ПАМ-11а та ПАМ-13а мають значення M_n рівні 2900 і 3100 відповідно, але при цьому значення M_w/M_n (2.9 та 2.7 відповідно) практично не залежить від способу синтезу ПАМ. Тому далі більш детально зупинимося на полімерах отриманих альтернативним методом.

Згідно з даними ТГА включення аліфатичних спейсерів до складу ФПАМ-10 – ФПАМ-13 призводить до незначного пониження температури 10%-вої втрати маси (табл. 2) порівняно з вище описаними ФПАМ (ФПАМ-1 – ФПАМ-9). Полімери ФПАМ-10 – ФПАМ-13 характеризуються двоступеневою втратою маси. Перший ступінь втрати маси пов'язаний з руйнуванням аліфатичних фрагментів, а другий – з руйнуваннями азометинових груп та етерних зв'язків. Найвищу термічну стабільність за даними ТГА має *мета*-заміщений ФПАМ-13.

Таблиця 2

Теплофізичні властивості ФПАМ-10 – ФПАМ-13

ФПАМ	ДСК				ТГА $T_{10\%}$, (°C)
	T_{g1} , (T_{g2}), (°C)	ΔT_{g1} , (ΔT_{g2}), (°C)	$T_{кр.1}$, ($T_{кр.2}$), (°C)	$T_{пл.1}$, ($T_{пл.2}$), (°C)	
ФПАМ-10	116 (-)	9 (-)	170 (248)	242 (266)	432
ФПАМ-11	90 (-)	12 (-)	- (-)	- (-)	426
ФПАМ-12	114 (-)	14 (-)	143 (-)	244 (271)	410
ФПАМ-13	83 (127)	13 (6)	- (-)	- (-)	437

T_g – температура склування; ΔT – інтервал температури склування; $T_{кр.}$ – температура кристалізації; $T_{пл.}$ – температура плавлення; $T_{10\%}$ – температури 10 %-вої втрати маси.

Дані ШКР показали, що ФПАМ-10 – ФПАМ-13 є аморфно-кристалічними полімерами. При цьому головну роль в процесах структуроутворення грає ізомерія полімерного ланцюга. Значення $X_{кр}$ для *пара*-ізомерних ФПАМ-10 та ФПАМ-12 не перевищує 65 %, а для *мета*-ізомерних ФПАМ-11 та ФПАМ-13 – 15 %.

Значення T_g та температури фазових переходів наведені в таблиці 2. На всіх кривих другого прогріву ДСК для полімерів з азометиновими групами в *пара*-положенні відносно феніленоксидного фрагмента (ФПАМ-10 та ФПАМ-12) присутні три ендотермічні піки. Перший пік при найнижчій температурі відповідає величині T_g полімерів (табл. 2). Інші два відповідають температурам плавлення ($T_{пл.1}$ та $T_{пл.2}$), присутність яких, очевидно, пов'язана з переходом досліджуваних полімерів вище їхніх значення T_g в РК стан, а потім ізотропний. Також для ФПАМ-10 та ФПАМ-12 на кривих ДСК вище значень T_g присутній додатковий екзотермічний пік $T_{кр.1}$, що вказує на можливість формування впорядкованих структур. Крім того, у випадку ФПАМ-10 після плавлення при 242 °C слідує другий пік кристалізації $T_{кр.2}$ при 248 °C.

На ДСК кривій другого прогріву для ФПАМ-11 присутній лише один ендотермічний пік, що відповідає величині T_g . Однак, на кривій ДСК ФПАМ-13 з гексаметиленовими фрагментами присутні два ендотермічні піки (T_{g1} та T_{g2}) (табл. 2), що, очевидно, пов'язано з існуванням двох аморфних фаз. Перша – мобільна фаза, якій відповідає T_{g1} , включає аліфатичні фрагменти, а друга – жорстка фаза

(T_{g2}), яка включає ароматичні фрагменти. Зазначимо, що ФПАМ-13, який отриманий в рамках альтернативного методу має більш високе значення M_n і, відповідно, більш високе значення T_g (T_{g1}) в порівнянні з рештою ФПАМ. На кривих ДСК полімерів ФПАМ-11 та ФПАМ-13 відсутні ендотермічні піки, що характерні для РК полімерів. Проте молекулярна переорієнтація полімерних ланцюгів залежить від термічної історії полімерів, тому ендотермічні піки можуть проявлятися, наприклад, лише після відпалу полімерів протягом певного часу.

Для дослідження РК властивостей методом ПОС були обрані *meta*-ізомерні ФПАМ-11 та ФПАМ-13, які характеризуються найкращою розчинністю в органічних розчинниках, найвищими величинами ММ та значеннями $[\eta]$. Досліджувані ФПАМ-11 та ФПАМ-13 аналогічно до ФПАМ-9 характеризуються здатністю до термотропного мезоморфізму. Для ФПАМ-13, котрий має найвище значення ММ, на рис. 15 приведені фото РК текстур сформованих при 80 °С (а, b) та 90 °С (с). Формування негативних тактоїдів, які являють собою включення ізотропної фази в РК середовищі, є додатковим доказом анізотропної природи розплаву досліджуваного полімеру (рис. 15 (с)).

Зазначимо, що досліджувані ФПАМ-11 та ФПАМ-13, аналогічно до ФПАМ-9, здатні до збереження РК фази в наслідок так званого її «замороження» в склоподібному стані (рис. 16). Очевидно, що аналогічно ФПАМ-9, для ФПАМ-11 та ФПАМ-13 характерний переважно нематичний тип мезофази. Проте, з вищезазначених причин, остаточно встановити типи мезофаз ФПАМ не вдалося.

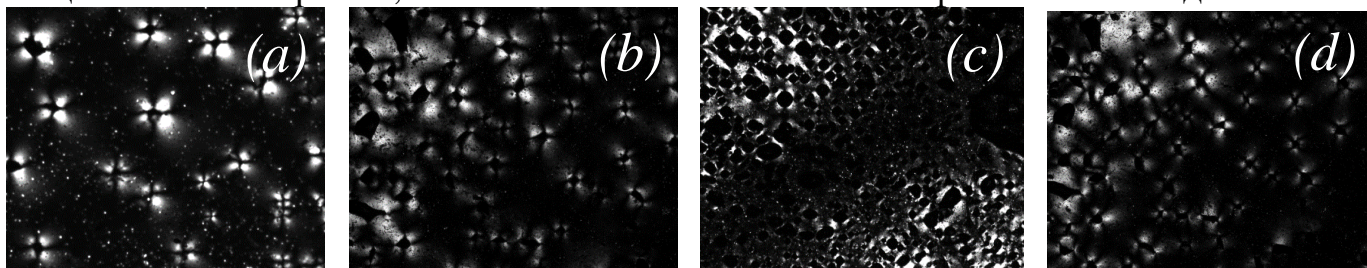


Рис. 15. Фото поляризаційних оптичних текстур, сформованих ФПАМ-13: (а) та (b) відрізняються орієнтацією директора n по відношенню до площини пропускання поляризатора (P) та аналізатора (A), (с) – поляризаційні текстури негативних тактоїд, сформованих у двофазовій області.

Рис. 16. Поляризаційно-оптичні текстури полімерів: ФПАМ-11: а – 140 °С, б – 40 °С, ФПАМ-13: с – 120 °С, d – 40 °С.

Таким чином, синтезовані ФПАМ демонструють РК властивості і можуть бути використані для отримання різноманітних тонкоплівкових оптичних матеріалів (фазові пластинки, лінзи, поляроїди тощо.)

ВИСНОВКИ

Аналіз літературних даних показав перспективність розвитку на пряму створення ФПАМ для покращення комплексу їхніх фізико-хімічних та фізичних властивостей, в тому числі й РК. У даній роботі, з метою отримання розчинних термостійких ФПАМ в рамках традиційного та альтернативного методів з покращеними фізико-хімічними та оптичними характеристиками до їхнього складу введено перфторароматичні ядра різної хімічної будови, ізомерні фрагменти, гнучкі етерні зв'язки та аліфатичні спейсери.

1. Вперше розроблено способи синтезу двох типів фторованих в ядро азометинвмісних мономерів, що відрізняються природою кінцевих груп, ізомерією та будовою центрального фторованого компоненту. Перший тип мономерів нуклеофільного характеру містить ізомерні гідроксильні групи та центральний 1,4'-тетрафторбензол *para*-діоксифенільний фрагмент, а другий тип електрофільної природи – кінцеві моно- або пентафторфенільні ядра з центральними 1,4'-тетрафторбензол або 4,4'-октафторбіфеніл *meta*-діоксифенільними фрагментами.

2. Розроблено спосіб синтезу ФПАМ-1 – ФПАМ-5 шляхом взаємодії ізомерних ТФБ- або ОФБ-вмісних діамінів з терефталевим діальдегідом (традиційний метод). Показано, що одночасне поєднання некопланарних ароматичних кілець ОФБ та *meta*-феніленових фрагментів в полімерному ланцюзі синтезованих ФПАМ дозволяє покращити їхню розчинність та підвищити значення характеристичної в'язкості до 0,44 дл/г.

3. Встановлено, що температури склування для ФПАМ на основі діамінів з аміногрупами в *meta*- (ФПАМ-2 та ФПАМ-4) і *ortho*-положенні (ФПАМ-5), знаходяться в діапазоні 144-166 °С, тоді як температури склування ФПАМ на основі діамінів з аміногрупами в *para*-положенні (ФПАМ-1 та ФПАМ-3) не проявляються до 300 °С. Знайдено, що в залежності від ізомерії полімерного ланцюга та природи перфторароматичної складової (фрагменти ТФБ або ОФБ) дані ФПАМ характеризуються різною структурною організацією (від кристалічної до аморфної). Всі отримані полімери термостабільні до 350 °С.

4. Розроблено метод синтезу *para*- (ФПАМ-6 та ФПАМ-8) та *meta*-ФПАМ (ФПАМ-7 та ФПАМ-9) на основі ізомерних азометинвмісних мономерів з відповідно перфторованими моно- та біфеніленовими ядрами зі збереженням відносної концентрації азометинових груп. Встановлено, що ФПАМ-6 – ФПАМ-9 є аморфно-кристалічними. Показано, що значення температур склування для вказаних полімерів залежать від ізомерії полімерного ланцюга та природи фторованої компоненти. Даний тип ФПАМ є термостабільним до 429 °С.

5. В рамках традиційного та альтернативного методів розроблено способи синтезу ідентичних за хімічною будовою ізомерних *para*- (ФПАМ-10 та ФПАМ-12) та *meta*-ФПАМ (ФПАМ-11 та ФПАМ-13) з 1,4'-тетрафторбензол діоксифенільними фрагментами та відповідно пентаметиленовими та гексаметиленовими спейсерами в основному ланцюзі. Показано, що ФПАМ отримані в рамках альтернативного методу характеризуються вищими ММ порівняно з полімерами, отриманими в рамках традиційного методу. Встановлено, що в залежності від ізомерії полімерного ланцюга та довжини аліфатичного спейсера їхні значення температури склування

знаходяться в діапазоні значень від 90°C до 127°C. Згідно з даними ШКР синтезовані полімери є аморфно-кристалічними. Синтезовані ФПАМ термостабільні до 410°C.

6. Встановлено, що введення *мета*-феніленових фрагментів до складу ФПАМ (незалежно від традиційного чи альтернативного методів синтезу полімерів і хімічної будови), на відміну від *пара*-феніленових, приводить до отримання розчинних полімерів з більш вищими молекулярно-масовими характеристиками та переважно аморфної структури. Іншим шляхом до покращення розчинності синтезованих ФПАМ є включення до їхнього складу некопланарних фрагментів ОФБ, які надають полімерам і найвищої стійкості до термоокиснювальної деструкції.

7. Виявлено, що синтезовані *мета*-ізомерні ФПАМ, а саме ОФБ-вмісний ФПАМ-9 і ТФБ-вмісні ФПАМ-11 та ФПАМ-13 з аліфатичними фрагментами характеризуються здатністю до формування термотропної РК фази. Показано, що присутність аліфатичних фрагментів у складі ФПАМ, при незначному зменшенні їхньої термостійкості, дозволяє знизити температури формування термотропної РК фази вказаних полімерів. Встановлено, що дані полімери здатні до збереження РК фази в склоподібному стані протягом тривалого часу.

8. Показано, що *мета*-ізомерні ОФБ-вмісний ФПАМ-9 і ТФБ-вмісні ФПАМ-11 та ФПАМ-13 з аліфатичними спейсерами в основному ланцюзі формують близьку до нематичного типу мезофазу і представляють інтерес як РК полімерних матеріали, що здатні змінювати площину поляризації світла.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Synthesis and characterization of fluorinated poly(azomethine ether)s from new core-fluorinated azomethine-containing monomers / Ya.L. Kobzar, I.M. Tkachenko, V.N. Bliznyuk, O.V. Shekera, T.M. Turiv, P.V. Soroka, V.G. Nazarenko, V.V. Shevchenko // *Designed Monomers and Polymers*. – 2015. – DOI: 10.1080/15685551.2015.1092007 (Published online: 28 September 2015). *Дисертант брав участь у плануванні експерименту, синтезі фторованих азометинвмісних мономерів та поліазометинів на їхній основі, характеристиці отриманих сполук, аналізі отриманих результатів та написанні статті.*

2. Синтез азометинсодержащих бисфенолов с перфторированными моно- и бифениленовыми фрагментами / В.В. Шевченко, И.М. Ткаченко, Я.Л. Кобзарь, О.В. Шекера // *Доповіді НАН України*. – 2014. – № 1.– С. 142–147. *Дисертант здійснював аналіз літератури, брав участь у синтезі азометинвмісних бисфенолів та написанні статті.*

3. Азометинсодержащие фторированные в ядро изомерные бисфенолы / И.М. Ткаченко, Я.Л. Кобзарь, О.В. Шекера, В.В. Шевченко // *Украинский Химический журнал* 2014. – № 2.– С. 114–120. *Дисертант брав участь у синтезі азометинвмісних бисфенолів та написанні статті.*

4. 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 // *Полімерний журнал*. – 2015. – 37, № 1. – С. 60–67. *Особистий внесок дисертанта полягає в синтезі*

поліазометинів, проведенні експериментальних досліджень, аналізі отриманих результатів та написанні статті.

5. Фторсодержащие полиазометины: синтез и свойства / Я.Л. Кобзарь, И.М. Ткаченко, О.В. Шекера, В.В. Шевченко // Полімерний журнал. – 2014. – 36, № 4. – С. 331–340. Дисертант здійснивав аналіз літератури, брав участь у написанні статті.

6. Синтез бис(пентафторофенил)азометинсодержащих мономеров с перфторированными моно- и бифениленовыми центральными ядрами / Я.Л. Кобзарь, И.М. Ткаченко, О.В. Шекера, В.В. Шевченко // Доповіді НАН України. – 2015. – № 4.– С. 111–116. Внесок дисертанта полягає в синтезі фторованих азометинвмісних бісфенолів, аналізі результатів експериментальних досліджень та написанні статті.

7. Пат. 88646 Україна, ПМК⁵¹ С07С 25/00, С07С 251/00. Перфторароматичні ізомерні дифторфенілазометинфенілові етери як мономери для поліетеразозометинів / Шевченко В.В., Кобзар Я.Л., Ткаченко І.М., Шекера О.В. – Опубл. 25.03.2014, Бюл. № 6.

8. Пат. 90798 Україна, ПМК⁵¹ С07С 25/00. Дипентафторфенілазозометинфенілові етери з фрагментами тетрафторбензолу та октафторбіфенілу як мономери для поліазозометинвмісних полімерів / Кобзарь Я.Л., Ткаченко І.М., Шекера О.В., Шевченко В.В. – Опубл. 10.06.2014, Бюл. № 9.

9. Кобзарь Я.Л., Ткаченко І.М., Шекера О.В., Шевченко В.В. Синтез ізомерних азозометинсодержащих бісфенолов с фрагментами тетрафторбензола // XXIII Українська конференція з органічної хімії присвячена 95-річчю заснування НАН України, 16-20 вересня 2013 р.: тези доповідей. – Чернівці, 2013. – С. 79.

10. Кобзарь Я.Л., Ткаченко І.М., Шекера О.В., Шевченко В.В. Ізомерные азозометинсодержащиебісфенолы с фрагментами тетрафторбензола // Девятая Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах», 11-14 ноября 2013 г.: тезисы докладов. – Россия, Санкт-Петербург, 2013. – С. 30.

11. Кобзарь Я.Л., Ткаченко І.М., Шекера О.В., Шевченко В.В. Синтез фторированных в ядро ароматических полиазозометинов // Шестая всероссийская каргинская конференция «Полимеры - 2014», 27-31 января 2013 г.: тезисы докладов. – Россия, Москва, 2014. – С. 377.

12. Кобзарь Я.Л., Ткаченко І.М. Синтез фторированных в ядро азозометинсодержащих мономеров // XI Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 14-18 квітня 2014 р.: тези доповідей. – Харків, 2014. – С. 17.

13. Ya.L. Kobzar, I.M. Tkachenko, O.V. Shekera, V.V. Shevchenko Synthesis of core-fluorinated polyazomethine ethers with aliphatic moieties in main chain // VIII Ukrainian-Polish conference polymers of special applications, 1-4 October 2014 p.: book of abstracts. – Bukovel, 2014. – С. 64.

14. I.M. Tkachenko, O.V. Sidorenko, Ya.L. Kobzar, O.V. Shekera, V.V. Shevchenko Synthesis and characterization of core-fluorinated aromatic polymers // The 2nd ceepn workshop on polymer science, 24-25 October 2014 p.: book of abstracts. – Romania, Iasi, 2014. – С. 257.

15. Ya.L. Kobzar, I.M. Tkachenko Synthesis of core-fluorinated polyazomethines with aliphatic moieties in main chain // 10th Saint-Petersburg Young Scientists Conference «Modern problems of polymer science», 10-13 November 2014 p.: book of abstracts. – Russian, Saint-Petersburg, 2014. – С. 68.

16. Ya.L. Kobzar, I.M. Tkachenko, O.V. Shekera, V.V. Shevchenko Synthesis of core-fluorinated oligo(azomethine-ether)s with hydroxyl end groups // Пятая международная конференция-школа по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры V», 1-6 июня 2015 р.: тезисы докладов. – Россия. – Волгоград, 2015. – С. 49.

17. Ya.L. Kobzar, I.M. Tkachenko, O.V. Shekera, V.V. Shevchenko Synthesis and characterization of fluorinated poly(azomethine)s from new core-perfluorinated azomethine-containing monomers // The 3rd ceepn workshop on polymer science, 23-26 September 2015 p.: book of abstracts. – Romania, Iasi, 2015. – P. 155.

АНОТАЦІЯ

Кобзар Я. Л. Синтез, структура та властивості ізомерних поліазометинів, які містять у своєму складі перфторовані моно- та біфеніленові ядра. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.06. – хімія високомолекулярних сполук. – Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, 2016.

Дисертаційна робота присвячена розробленню способів синтезу фторованих в ядро біфункціональних азометинвмісних мономерів як нуклеофільної, так і електрофільної природи, та ізомерних фторованих в ядро поліазометинів (ФПAM) з фрагментами тетрафторбензолу (ТФБ) й октафторбіфенілу (ОФБ) в рамках традиційного та альтернативного методів, встановленню зв'язку між хімічною будовою, структурою та властивостями одержаних полімерів.

Показано, що одночасне поєднання некопланарних ароматичних кілець ОФБ та *мета*-феніленових фрагментів в полімерних ланцюгах синтезованих ФПAM дозволяє покращити їхню розчинність та значення характеристичної в'язкості. Отримані ФПAM в рамках альтернативного методу характеризуються покращеними молекулярно-масовими характеристиками в порівнянні з полімерами ідентичної хімічної будови, отриманими в рамках традиційного методу. Синтезовані ФПAM характеризуються різною структурною організацією (від кристалічної до аморфної) та високою стійкістю до термоокиснюваної деструкції. Встановлено, що синтезовані ФПAM характеризуються здатністю до формування термотропної рідкокристалічної (РК) фази та представляють інтерес як РК полімерні матеріали, що здатні змінювати площину поляризації світла.

Ключові слова: фторовмісні поліазометини, синтез, структура, властивості, фторовані в ядро фрагменти, ізомерні фрагменти, аліфатичні спейсери, РК властивості.

SUMMARY

Kobzar Ya.L. Synthesis, structure and properties of isomeric polyazomethines containing perfluorinated mono- and biphenylene cores. – On the right of manuscript.

Thesis for Candidate of Chemical Sciences Degree, Speciality 02.00.06 – Chemistry of Macromolecular Compounds. – The Institute of Macromolecular Chemistry of the National Academy Science of Ukraine, Kyiv, 2016.

The thesis is devoted to the synthesis of new core-fluorinated bifunctional azomethine-containing monomers of nucleophilic and electrophilic nature and isomeric core-fluorinated polyazomethines (FPAMs) with perfluorinated mono- and biphenylene fragments synthesized by the traditional and alternative approaches. The chemical structure and properties of the obtained polymers were investigated.

Our study of physical and chemical properties of the synthesized polymers shows that their solubility is mainly dependent on the isomeric nature of the PAMEs backbone. It was shown that the introduction of non-coplanar octafluorobiphenylene aromatic rings and *meta*-phenylene fragments into polymers' chain enhances their solubility and intrinsic viscosity. The obtained FPAMs synthesized via the alternative approach are characterized by improved of the molecular-mass characteristics as compared with FPAMs synthesized via the traditional approach. The synthesized FPAMs have different structural organization (from crystalline to amorphous), and according to TGA data they are thermostable up to 350 °C. Polarization microscopy techniques allowed investigation of liquid crystals (LC) phases after long-term relaxation of the materials and achieving of the equilibrium in them. The synthesized FPAMs exhibit a well pronounced thermotropic LC behavior. Therefore, the obtained polymers are able to rotate the plane of polarization of polarized light.

Key words: fluoride polyazomethines, synthesis, properties, structure, nucleus-fluorinated, isomeric fragments, aliphatic spacers, liquid crystals property.

АННОТАЦИЯ

Кобзарь Я.Л. Синтез, структура и свойства изомерных полиазометинов, которые содержат в своем составе перфторированные моно- и бифениленовые ядра. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – химия высокомолекулярных соединений. – Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев, 2016.

Диссертационная работа посвящена разработке способов синтеза фторированных в ядро бифункциональных азометинсодержащих мономеров как нуклеофильной, так и электрофильной природы, а также изомерных фторированных в ядро полиазометинов (ФПАМ) с фрагментами тетрафторбензола (ТФБ) и октафторбифенила (ОФБ) в рамках традиционного и альтернативного методов, установлению связи между химическим строением, структурой и свойствами полученных полимеров.

С целью получения ФПАМ с контролируемой изомерией полимерной цепи синтезированы изомерные бифункциональные азометинсодержащие мономеры нуклеофильного и электрофильного типа с центральными ТФБ и ОФБ ядрами,

которые могут быть использованы для получения широкого спектра фторированных в ядро азометинсодержащих полимеров.

Взаимодействием изомерных ТФБ- или ОФБ-содержащих диаминов с терефталевым диальдегидом (традиционный метод) разработан способ синтеза ФПАМ, содержащих в составе повторяющегося звена как ядра ТФБ или ОФБ, так и 1,4-бисазометинфениленовые фрагменты, разделенные нефторованными фениленоксидными группами.

Путем взаимодействия друг с другом обоих типов разработанных азометинсодержащих мономеров получены ФПАМ в рамках альтернативного метода с сохранением относительной концентрации азометиновых групп.

В рамках традиционного и альтернативного методов разработаны сразу два способа синтеза идентичных по химическому строению изомерных ФПАМ с 1,4'-тетрафторбензол диоксифенильными фрагментами и соответственно пентаметиленовыми и гексаметиленовыми спейсерами в основной цепи.

Показано, что одновременное сочетание некомпланарных ароматических колец ОФБ и *мета*-фениленовых фрагментов в полимерных цепях синтезированных ФПАМ, позволяет улучшить их растворимость и значение характеристической вязкости. Полученные ФПАМ в рамках альтернативного метода характеризуются улучшенными молекулярно-массовыми характеристиками по сравнению с полимерами идентичного химического строения, которые получены в рамках традиционного метода. Синтезированные ФПАМ характеризуются разной структурной организацией (от кристаллической к аморфной) и высокой устойчивостью к термической деструкции.

Методом поляризационно-оптической спектроскопии показано, что синтезированные ФПАМ характеризуются способностью к формированию термотропной жидкокристаллической (ЖК) фазы близкой к нематическому типу с последующим ее замораживанием в стекловидном состоянии. Полученные полимеры представляют интерес как ЖК полимерные материалы, способные изменять плоскость поляризации света и могут быть использованы для создания поляризационных светофильтров, фазовых пластинок, линз, поляроидов и т.д.

Ключевые слова: фторсодержащие полиазометины, синтез, свойства, структура, фторированные в ядро фрагменты, изомерные фрагменты, алифатические спейсеры, ЖК свойства.

Підписано до друку 07.12.15р. Формат 60x90/16
Ум. друк. арк. 0,9. Обл-вид. арк 0,9
Наклад 100 прим. Замовлення № 226
Віддруковано на різнографі в видавничому центрі “Принт-центр”
04053, м. Київ, вул. Артема, 26А
Тел./факс: 486-50-88, 332-41-10, 277-40-16
<http://www.printc.com.ua>. E-mail printcentr@ukr.net