

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК

На правах рукопису

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

Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Науковий керівник:
Шевченко Валерій Васильович
чл.-кор. НАН України,
д. х. н., професор

Київ – 2015

ЗМІСТ

	Ст.
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ.....	7
ВСТУП.....	9
РОЗДІЛ 1 ФТОРОВМІСНІ ПОЛІАЗОМЕТИНИ: СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ (огляд літератури)	16
1.1 Загальні підходи до отримання фторовмісних ПАМ.....	16
1.2 Синтез фторовмісних ПАМ традиційним методом.....	17
1.3 Синтез фторовмісних ПАМ альтернативним способом.....	28
РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	36
2.1 Вихідні речовини і розчинники.....	36
2.2 Синтез фторованих в ядро ізомерних азометинвмісних мономерів з фрагментами ТФБ та ОФБ.....	37
2.2.1 Синтез 4,4'-{(2,3,5,6-тетрафтор-1,4-фенілен)-біс-[окси-4,1- феніленонітрилометиліліден]}дифенолу (АБ-1).....	37
2.2.2 Синтез 3,3'-{(2,3,5,6-тетрафтор-1,4-фенілен)-біс-[окси-4,1- феніленонітрилометиліліден]}дифенолу (АБ-2).....	37
2.2.3 Синтез 2,2'-{(2,3,5,6-тетрафтор-1,4-фенілен)-біс-[окси-4,1- феніленонітрилометиліліден]}дифенолу (АБ-3).....	38
2.2.4 Синтез N-[(4-фторфеніл)метиліден]-N-[3-({2,3,5,6-тетрафтор-4- [(3-{{(4-фторфеніл)метиліден} амінфеніл)окси]фенілокси)феніл]аміну (БАМ-1).....	39
2.2.5 Синтез N-[(4-фторфеніл)метиліден]-N-[3-({2,2',3,3',5,5',6,6'- октафтор-4'-[(3-{{(4-фторфеніл)метиліден}аміно}феніл)оксі]-1,1'- біфеніл-4-іл}оксі)феніл] аміну (БАМ-2).....	39
2.2.6 Синтез дипентафторфенілазометинфенілового етеру N-[(1E)- (пента-фторфеніл)метилен]-N-{3-[2,3,5,6-тетрафтор-4-(3-{{(1Z)- (пентафторфеніл)метилен}аміно} фенокси)фенокси]феніл}аміну (БАМ-3).....	40

2.2.7 Синтез дипентафторфенілазометинфенілового етеру 3- {[2,2',3,3',5,5',6,6'-октафтор-4'-(3-{[(1E)-(пентафторфеніл)-метиле- аміно}феноксид-1,1'-біфеніл-4-іл]окси})-N-[(1Z)-пентафторфеніл]- метиле]аміну (БМ-4).....	40
2.3 Синтез ізомерних ФПАМ з використанням традиційного методу.....	41
2.3.1 Синтез ФПАМ на основі терефталевого альдегіду та 4,4'- [(2,3,5,6-тетрафторбензен-1,4-диіл)-біс-(окси)]діаніліну (ФПАМ-1).....	41
2.3.2 Синтез ФПАМ на основі терефталевого альдегіду та 3,3'- [(2,3,5,6-тетрафторбензен-1,4-диіл)-біс-(окси)]діаніліну (ФПАМ-2).....	41
2.3.3 Синтез ФПАМ на основі терефталевого альдегіду та 4,4'- [(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбіфеніл-4,4'-диіл)-біс-(окси)]діаніліну (ФПАМ-3).....	42
2.3.4 Синтез ФПАМ на основі терефталевого альдегіду та 3,3'- [(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбіфеніл-4,4'-диіл)-біс-(окси)]діаніліну (ФПАМ-4).....	42
2.3.5 Синтез ФПАМ на основі терефталевого альдегіду та 2,2'- [(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбіфеніл-4,4'-диіл)-біс-(окси)]діаніліну (ФПАМ-5).....	42
2.3.6 Синтез ФПАМ на основі 4,4'-[пентан-1,5-диіл-біс-(окси)]дибенз- альдегіду та 4,4'-[(2,3,5,6-тетрафторбензен-1,4-диіл)-біс- (окси)]діаніліну (ФПАМ-6).....	42
2.3.7 Синтез ФПАМ на основі 3,3'-[пентан-1,5-диіл-біс-(окси)]дибенз- альдегіду та 4,4'-[(2,3,5,6-тетрафторбензен-1,4-диіл)-біс- (окси)]діаніліну (ФПАМ-7).....	43
2.3.8 Синтез ФПАМ на основі 4,4'-[гексан-1,6-диіл-біс-(окси)]ди- бензальдегіду та 4,4'-[(2,3,5,6-тетрафторбензен-1,4-диіл)-біс-(окси)] діаніліну (ФПАМ-8).....	43
2.3.9 Синтез ФПАМ на основі 3,3'-[гексан-1,6-диіл-біс-(окси)]ди-	

бензальдегіду та 4,4'-[(2,3,5,6-тетрафторбензен-1,4-диіл)-біс-(окси)] діаніліну (ФПАМ-9).....	44
2.4 Синтез ФПАМ з використанням альтернативного методу.....	44
2.4.1 Синтез ФПАМ на основі азометинвмісних мономерів АБ-1 та БАМ-3 (ФПАМ-10).....	44
2.4.2 Синтез ФПАМ на основі азометинвмісних мономерів АБ-2 та БАМ-3 (ФПАМ-11).....	44
2.4.3 Синтез ФПАМ на основі азометинвмісних мономерів АБ-1 та БАМ-4 (ФПАМ-12).....	45
2.4.4 Синтез ФПАМ на основі азометинвмісних мономерів АБ-2 та БАМ-4 (ФПАМ-13).....	45
2.4.5 Синтез ФПАМ на основі азометинвмісного бісфенолу АБ-1 та 1,5-дибромпентану (ФПАМ-14).....	45
2.4.6 Синтез ФПАМ на основі азометинвмісного бісфенолу АБ-2 та 1,5-дибромпентану (ФПАМ-15).....	46
2.4.7 Синтез ФПАМ на основі азометинвмісного бісфенолу АБ-1 та 1,6-дибромгексану (ФПАМ-16).....	46
2.4.8 Синтез ФПАМ на основі азометинвмісного бісфенолу АБ-2 та 1,6-дибромгексану (ФПАМ-17).....	46
2.5 Синтез фторованого в ядро азометинвмісного олігомеру з кінцевими гідроксильними групами.....	47
2.5.1 Синтез АМО на основі азометинвмісних бісфенолу АБ-2 та сполуки БАМ-4.....	47
2.6 Методи дослідження.....	48
2.6.1 Спектроскопічні дослідження.....	48
2.6.2 Визначення характеристичної в'язкості полімерів.....	48
2.6.3 Молекулярно-масові характеристики сполук.....	48
2.6.4 Теплофізичні вимірювання.....	48
2.6.5 Визначення стійкості полімерів до термоокиснювальної	

деструкції.....	49
2.6.6 Рентгенографічні дослідження.....	49
2.6.7 Дослідження здатності ФПАМ до термотропного мезоморфізму.....	49
РОЗДІЛ 3 СИНТЕЗ ФТОРОВАНИХ В ЯДРО ІЗОМЕРНИХ АЗОМЕТИНВМІСНИХ МОНОМЕРІВ З ФРАГМЕНТАМИ ТФБ ТА ОФБ.....	
3.1 Синтез ізомерних фторованих в ядро азометинвмісних бісфенолів (АБ-1 – АБ-3).....	51
3.2 Синтез азометинвмісних мономерів з ТФБ та ОФБ центральними ядрами і <i>n</i> -фторфенільними кінцевими фрагментами (БАМ-1 та БАМ- 2).....	60
3.3 Синтез азометинвмісних мономерів з ТФБ та ОФБ центральними ядрами та пентафторфенільними кінцевими фрагментами (БАМ-3 та БАМ-4).....	64
РОЗДІЛ 4 СИНТЕЗ ІЗОМЕРНИХ ФПАМ З ВИКОРИСТАННЯМ ТРАДИЦІЙНОГО МЕТОДУ.....	
4.1 Синтез, властивості та структура ФПАМ з перфторованими моно- і біфеніленовими фрагментами в основному ланцюзі.....	71
4.2 Синтез ФПАМ взаємодією ТФБ-вмісного діаміну з ізомерними алкілвмісними діальдегідами.....	83
РОЗДІЛ 5 СИНТЕЗ ФПАМ З ВИКОРИСТАННЯМ АЛЬТЕРНАТИВНОГО МЕТОДУ.....	
5.1 Синтез ФПАМ на основі фторованих в ядро азометинвмісних мономерів.....	93
5.1.1 Рідкокристалічні властивості ФПАМ на основі фторованих в ядро азометинвмісних мономерів.....	103
5.2 Синтез ФПАМ з аліфатичними спейсерами у головному ланцюзі на основі фторованих в ядро азометинвмісних бісфенолів.....	106

5.2.1 Рідкокристалічні властивості ФПАМ з аліфатичними спейсерами у головному ланцюзі на основі фторованих в ядро азометинвмісних бісфенолів.....	114
ВИСНОВКИ.....	118
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	121

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

АБ – азометинвмісний бісфенол
АМО – азометинвмісний олігомер
БАМ – біс(фторфеніл)азометинвмісний мономер
ГБА – гідроксибензальдегід
ГМДІ – гексаметилендіізоціант
ГПХ – гель-проникна хроматографія
ДА – діамін
ДМАА – N,N-диметилацетамід
ДМСО – диметилсульфоксид
ДМФА – N,N-диметилформамід
ДСК – диференційна сканувальна калориметрія
ІЧ – інфрачервона спектроскопія
МДІ – 4,4'-метилendifенілдіізоціанат
МКР – малокутовий рентгенографічний аналіз
ММ – молекулярна маса
ОАК – олігоамідокислота
ОФБ – октафторбіфеніл
ПАМ – поліазометини
ПАМЕ – поліазометинетери
ПАМІ – поліазометиніміди
ПАМУ – поліазометинуретани
ПМА – піромеллітовий діангідрид
РК – рідкокристалічний
ТДІ – 2,4-толуілендіізоціанат
ТГА – термогравіметричний аналіз
ТГФ – тетрагідрофуран
ТФБ – тетрафторбензол

УФ – ультрафіолетова спектроскопія

ФПАМ – фторовані в ядро поліазометини

ЦБА – 1,2,3,4-циклобутановий діангідрид

ШКР – ширококутовий рентгенографічний аналіз

ЯМР – ядерний магнітний резонанс

6F – діамін – 2,2-біс(4-амінофеніл)гексафторпропан

ΔC_p – інкремент теплоємності при температурі склування

d – середня відстань між центрами шарів макромолекул

pK_α – показник відносної кислотності

L – ефективний розмір слоїстих кристалітів

I_p – діапазон гетерогенності

M_n – середньочислова молекулярна маса

M_w – середньомасова молекулярна маса

M_w/M_n – ступінь полідисперсності

N-МП – N-метилпірролідон

Q' – відносний рівень гетерогенності структури

$T_{5\%}$ – температура 5 %-ої втрати маси при термоокислювальній термодеструкції

$T_{10\%}$ – температура 10 %-ої втрати маси при термоокислювальній термодеструкції

$T_{пл.}$ – температура плавлення

$T_{кр.}$ – температура кристалізації

T_g – температура склування

ΔT – температурний інтервал склування

$X_{кр.}$ – ступінь кристалічності

ε – відносне подовження при розриві

$\lambda_{\max.}$ – максимуми поглинання

σ – міцність при розриві

$[\eta]$ – характеристична в'язкість

ВСТУП

Полімери зі спряженою системою р-електронних зв'язків являють собою одну з найбільш цікавих областей хімії високомолекулярних сполук, яка швидко розвивається [1, 2]. Завдяки поєднанню широкого діапазону властивостей, а саме електропровідності, оптичних, електрооптичних, фотоелектричних, РК і т.п., відкриваються широкі можливості використання їх в мікроелектроніці, оптоелектроніці, нелінійній оптиці, нанотехнологіях тощо [2-6]. Дана область охоплює велику групу високомолекулярних сполук таких як *транс*-поліацителен [7], політіофен [8, 9], поліпіррол [10], полі(*пара*-фенілен), полі(*пара*-феніленвінілен) [11], поліфлуорен [12], поліанілін [13] та ін. Такі полімери завдяки здатності до формування волокон, гнучких плівок та покриттів мають безсумнівну перевагу над низькомолекулярними аналогами (наприклад, LiNbO_3 , KH_2PO_4 , трис(8-гідроксихінолят)алюмінія (Alq_3), пентацен та його похідні тощо.) [5, 14, 15]. Вони володіють кращими механічними властивостями, більш легкі, а також значно дешевші та можуть бути використані для розробки повністю полімерної електроніки, нанопровідників, гнучких та рельєфних дисплеїв, електролюмінісцентних приладів, молекулярних перемикачів, носіїв пам'яті тощо [2-6].

Актуальність теми. Серед полімерів зі спряженими фрагментами особливий інтерес викликають ПАМ [16-20], що пов'язано з їхніми високими термічною та хімічною стабільністю, електронною провідністю [21-26], п'єзо- і піроелектричними [27], нелінійно-оптичними [23, 28, 29], РК властивостями [20, 30-65] та здатністю до комплексотворення з іонами різних металів [17-20, 66].

Основний спосіб отримання ПАМ ґрунтується на взаємодії діамінів з діальдегідами (традиційний метод) [18, 27, 35, 54, 67-71]. З іншого боку, ПАМ можуть бути отримані в рамках альтернативного методу, який ґрунтується на використанні азометинвмісних мономерів (наприклад,

діамінів, бісфенолів тощо) [18, 35, 72-75]. Але у більшості випадків практичне використання ПАМ, отриманих в рамках вказаних методів, обмежене, насамперед, їхньою низькою молекулярною масою та недостатньою розчинністю в органічних розчинниках [17, 18].

Ефективним способом вирішення вище зазначених проблем є регулювання хімічної будови ПАМ шляхом зменшення щільності упакування їхніх полімерних ланцюгів [17, 18, 20, 76, 77]. 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 [17, 18, 78-84].

На даний час до ПАМ атоми фтору вводять у складі виключно перфтораліфатичних і монофторбензольних фрагментів [27, 67, 69, 73-75, 85-89]. Відомо лише два ПАМ з перфторароматичними фрагментами [68, 70]. Вказані полімери отримані в рамках традиційного методу і містять фрагменти ТФБ або ОФБ [68, 70]. 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 РК 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 гель-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 мономери 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 мономери 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 член-кор. 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), Девятою Санкт-Петербурзькою конференцією молодих учених з міжнародним участям «Современные проблемы науки о полимерах» (Росія, Санкт-Петербург, 2013), Шестой всероссийской каргинской конференції «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 ceerpn workshop on polymer science (Romania, Iasi, 2014), 10th Saint-Petersburg Young Scientists Conference «Modern problems of polymer science» (Russian, Saint-Petersburg, 2014), Пятою міжнародною конференцією-школою по хімії і фізикохімії олигомерів «Олигомеры V» (Росія, Волгоград, 2015), The 3rd ceerpn 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.

РОЗДІЛ 1

ФТОРОВМІСНІ ПОЛІАЗОМЕТИНИ: СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ

(огляд літератури)

1.1 Загальні методи отримання фторовмісних ПАМ

На основі літературних даних можна виділити два методи щодо введення до складу полімерів азометинової групи. Перший, традиційний метод, ґрунтується на взаємодії діамінів з діальдегідами [27, 54, 67-71]. Більшість ПАМ, отримані в такий спосіб, характеризуються недостатньою розчинністю і низькими значеннями ММ. У межах традиційного методу також використаний олігомерний спосіб отримання ПАМ, що полягає в попередньому синтезі олігоамідокислот з кінцевими аміногрупами [71]. Застосування мономерів, що містять у своєму складі азометинові групи, представляє другий, так званий альтернативний метод синтезу ПАМ [72-75]. В рамках другого методу зростання полімерного ланцюга фторовмісних ПАМ відбувається за рахунок формування ефірних, уретанових або імідних груп. Відповідно були отримані такі класи полімерів як ПАМЕ [73], ПАМУ [72] та ПАМІ [74, 75] та інші. Такі ПАМ, в більшості випадків, розчинні в органічних розчинниках і характеризуються високими значеннями ММ. Обидва зазначені методи використані і при синтезі фторовмісних ПАМ.

В даний час до складу ПАМ атоми фтору вводять у вигляді трифторметильних, монофторбензольних і перфторароматичних фрагментів [85-89]. Серед трифторметилвмісних фрагментів найбільш широко використовують гексафторізопропіліденову групу ($-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$), котра, як правило, входить до складу (гексафторізопропіліден) дифенільного фрагмента відповідних мономерів [27, 67, 69, 73-75]. Набагато менше вивчені ПАМ з трифторметилфенільними, біс(трифторметил)біфенільними і перфторованими ароматичними

фрагментами. У літературі відомо лише два ПАМ, з перфторованими ядрами. Перший містить фрагмент ТФБ [70], а другий – ОФБ [68].

При синтезі ПАМ із застосуванням традиційного методу використовують в основному фторовмісні діаміни [27, 69, 71] і в меншій мірі фторовмісні олігодіаміни або діальдегіди [67, 68]. Відомий також ПАМ, отриманий на основі фторовмісних діаміну та діальдегіду [67]. В рамках альтернативного методу ПАМЕ і ПАМУ отримують на основі фторовмісних бісфенолів [72, 73], а для отримання ПАМІ використовують фторовмісні діангідриди [74, 75]. При цьому азометинова група входить до складу дигалогенвмісних мономерів, бісфенолів і діамінів при синтезі ПАМЕ, ПАМУ і ПАМІ відповідно.

Проведення синтезу фторовмісних ПАМ традиційним методом багато в чому аналогічно нефторованим ПАМ і детально описано в ряді оглядів [17-20]. Умови синтезу ПАМ альтернативним методом, а саме ПАМЕ, ПАМУ і ПАМІ, мало чим відрізняються від класичних способів синтезу поліефірів, поліуретанів і поліімідів відповідно.

Відзначимо, що у зв'язку з обмеженою розчинністю наведені величини $[\eta]$ для фторовмісних ПАМ визначені в полярних апротонних розчинниках або в сірчаній кислоті. Значення $[\eta]$ в полярних апротонних розчинниках не перевищують 0,57 дл/г. Виняток становлять деякі ПАМІ, величини $[\eta]$ яких можуть досягати 1,4 дл/г. У той же час значення $[\eta]$ для ПАМ в сірчаній кислоті не перевищували 0,48 дл/г [71-75]. На жаль, молекулярно-масові характеристики для фторовмісних ПАМ наведені тільки в одиничних випадках.

1.2 Синтез фторовмісних ПАМ традиційним методом

Взаємодією 6F-діаміну з терефталевим та ізофталевим альдегідами отримані з високими виходами трифторметилвмісні ПАМ I і ПАМ II відповідно (табл. 1.1) [27]. Показано, що ці полімери (ПАМ I і ПАМ II)

характеризуються високою термічною стабільністю і гарною розчинністю в N-МП, ДМФА, ДМАА, гексаметилфосфотриаміді (ГМФТА). Останнє, очевидно, пов'язано з низькою енергією міжмолекулярних зв'язків атомів фтору, так як нефторовані аналоги ПАМ I і ПАМ II практично не розчинні в органічних розчинниках. Заміна *para*-феніленових фрагментів в ПАМ I на *meta*-феніленові призводить до зниження значення $[\eta]$ для ПАМ II, але при цьому підвищується його термостабільність (табл. 1.1). ПАМ I і ПАМ II формують досить крихкі плівки, тому для поліпшення як механічних, так і інших властивостей ПАМ запропонований підхід, пов'язаний зі збільшенням довжини спряжених фрагментів і зменшенням відносної концентрації $-\text{C}=\text{N}-$ груп. Даний підхід був реалізований завдяки функціоналізації вихідного діаміну додатковими оксифенільними фрагментами (ПАМ III і ПАМ IV). Включення останніх до складу ПАМ III і ПАМ IV дозволило не тільки підвищити значення $[\eta]$ вказаних полімерів, але і поліпшити їх термічні та механічні властивості (табл. 1.1) [27]. Так, значення σ для зазначених ПАМ сягає 26 МПа, при цьому ПАМ III має модуль пружності 1,1 ГПа, а ПАМ IV – 1,6 ГПа. Слід зазначити, що ПАМ I і ПАМ III, отримані на основі терефталевого альдегіду, поступаються за термічною стабільністю ПАМ II і ПАМ IV, синтезованих на основі ізофталевого альдегіду.

Подальша функціоналізація 6F-діаміну гідроксильними групами дозволила отримати з високим виходом гідроксифункціоналізований ПАМ V (табл. 1.1 та рис. 1.1.), який характеризується розчинністю в N-МП, ДМФА та етиллактаті [69].

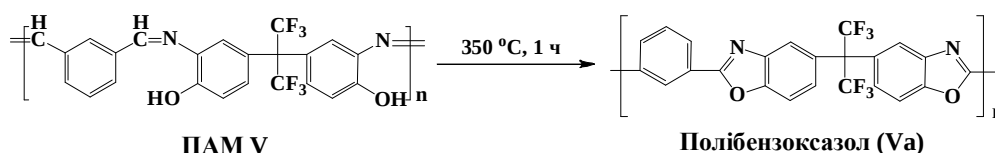
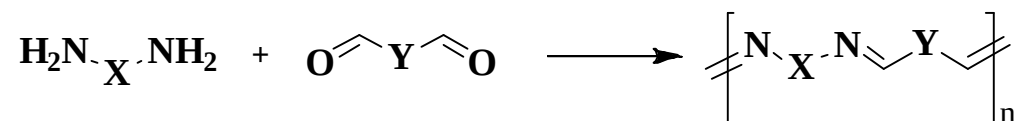


Рис. 1.1. Схема внутрішньо молекулярного перетворення ПАМ V [69].

Таблиця 1.1

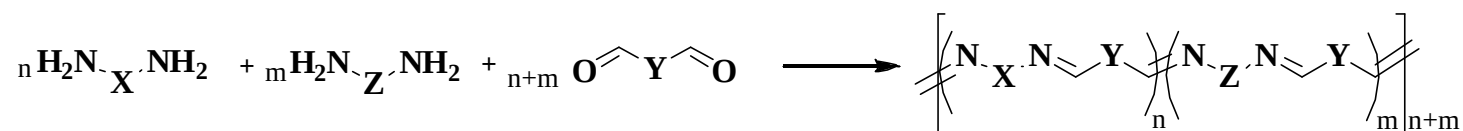
Структура і властивості ПАМ на основі діамінів з трифторметильними групами, отриманих згідно схеми:



ПАМ	X	Y	Вихід, %	[η], (дл/г)	M _w	M _w /M _n	σ, МПа	ε, %	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	-	-	-

Таблиця 1.2

ПАМ на основі діамінів з трифторметильними групами, отримані згідно схеми:



ПАМ	X	Y	Z	Вихід, %	[η] (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)

* характеристична в'язкість виміряна в N-МП при 30 °C.

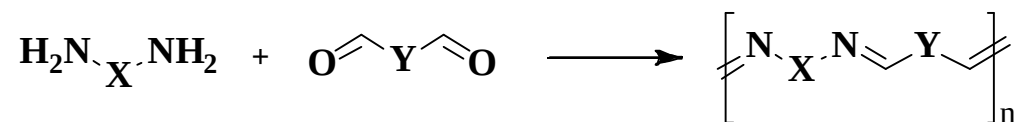
Встановлено [69], що при нагріванні ПАМ V до 350 °С протягом 1 год на повітрі він піддається внутрішньо молекулярним змінам з утворенням полібензоксазолу Va (рис. 1.1.). Отриманий полібензоксазол Va характеризується аналогічною розчинністю, що і ПАМ V, а також має низьку діелектричну проникність, значення якої складає 2,76 при 1 МГц.

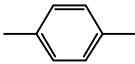
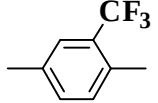
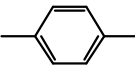
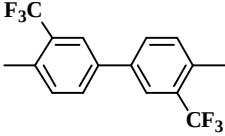
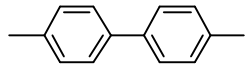
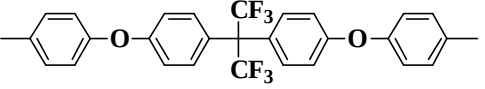
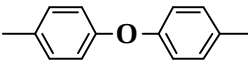
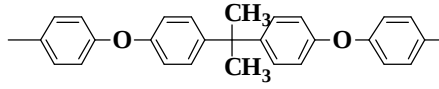
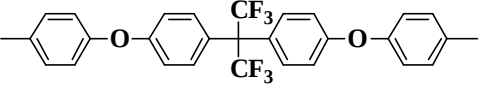
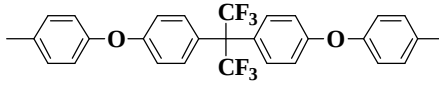
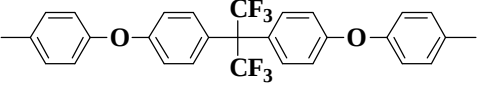
З метою регулювання кількості атомів фтору та фізико-хімічних властивостей ПАМ I – ПАМ IV при їх синтезі поряд з фторовмісними діамінами, як комомери були використані і нефторовані діаміни. Таким чином, отримані ПАМ VI – ПАМ IX (табл. 1.2) [27]. Зазначені полімери характеризуються високою термостабільністю і розчинністю в органічних розчинниках, з яких формують крихкі плівки. Як і у випадку з ПАМ III і ПАМ IV, введення до складу ПАМ VIII і ПАМ IX додаткових оксифенільних фрагментів дозволяє підвищити значення $[\eta]$ останніх в 2 рази в порівнянні з ПАМ VI і ПАМ VII. Відзначимо, що для ПАМ VIII і ПАМ IX спостерігається аналогічна залежність – підвищення величин $[\eta]$ і $T_{5\%}$, як і у випадку ПАМ III та ПАМ IV, що пов'язано з введенням додаткових оксифенільних фрагментів до складу полімерного ланцюга. Поряд з цим зменшення відносної кількості атомів фтору в елементарній ланці розглянутих полімерів негативно позначається на їх механічних властивостях (табл. 1.2).

В роботі [68] запропоновано використовувати в якості фторованої компоненти діальдегіди, які містять трифторметилфеніленові або біс(трифторметил)біфеніленові фрагменти – ПАМ X і ПАМ XI відповідно (табл. 1.3). Однак, такий підхід виявився ефективним для отримання лише частково розчинних ПАМ в піридині, N-МП, ГМФТА, тому фізико-хімічні властивості таких полімерів надалі не вивчалися. У той же час використання діальдегідів, що містять фрагменти гексафторпропану, дозволило отримати ПАМ XII – ПАМ XIV з високими виходами і гарною розчинністю (табл. 1.3) [67].

Таблиця 1.3

ПАМ на основі діальдегідів з трифторметильними групами, отримані згідно схеми:



ПАМ	X	Y	Вихід, %	[η] в ДМФА 30 °С, (дл/г)	σ, МПа	ε, %	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

Такі полімери розчиняються у CHCl_3 , ДМФА, ДМСО, N-МП, ТГФ і нерозчинні в толуолі та ацетоні. Заміна жорсткого біфеніленового фрагмента в ПАМ XII на більш гнучкі дифенілетерні (ПАМ XIII) або 4,4'-(ізопропіліден)-біс(*n*-феноксі)-дифенільні (ПАМ XIV), дозволило підвищити показник $[\eta]$ полімерів до 0,49 дл/г. Величини T_g і механічні властивості для ПАМ XII – ПАМ XIV залежать від будови їх полімерного ланцюга (табл. 1.3). Так ПАМ XIV характеризується найвищим значенням T_g порівняно з ПАМ XII – ПАМ XIII. Відзначимо, що ПАМ XII – ПАМ XIV мають гарну термічну стабільність. При цьому ПАМ XII характеризується слабкою плівкоутворюваною здатністю, тоді як плівки ПАМ XIII та ПАМ XIV мають значення σ вище 25 МПа.

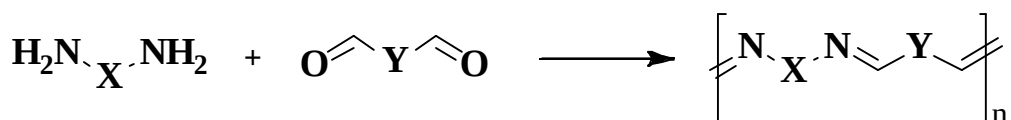
Як особливий випадок отримання фторовмісних ПАМ можна розглядати ПАМ XV, котрий отримано на основі діаміну та діальдегіду, що містять як фрагменти гексафторпропану, так і оксифенільні групи. Отриманий таким чином ПАМ XV, крім гарної термічної стабільності, характеризується найвищими значеннями $[\eta]$ і σ серед всіх вищеописаних ПАМ (табл. 1.3) [67].

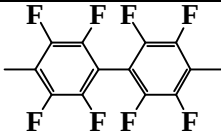
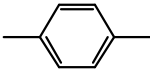
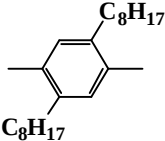
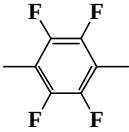
Якщо ПАМ, що містять як перфторовані фрагменти трифторметильні групи, досить широко описані в літературі, то ПАМ з перфторароматичними фрагментами практично не вивчені. В літературі відомо два таких полімери. Перший містить фрагменти ОФБ у складі діамінної компоненти (ПАМ XVI) [68], а другий – ТФБ в діальдегідній складовій (ПАМ XVII) [70]. Введення до складу ПАМ XVI фрагментів ОФБ призводить до отримання нерозчинного полімеру (табл. 1.4), тоді як присутність у складі ПАМ XVII фрагментів ТФБ поряд з октильними фрагментами дозволяє отримати полімер, який розчинний при кип'ятінні в ДМФА, ДМСО, 1,2-дихлорбензолі і N-МП. Знайдені значення ММ розчинної фракції ПАМ XVII за кімнатної температури виявилися досить низькими (табл. 1.4).

Дані рентгенографічного аналізу показують, що ПАМ XVII володіє кристалічною структурою і зазнає оборотних змін кристалічності в інтервалі температур 90 – 150 °С. Нагрівання ПАМ XVII до 300 °С призводить до незворотніх змін розсіюючих властивостей рентгенівських променів (принаймні незворотніх в масштабі часу експерименту).

Таблиця 1.4

ПАМ з перфторароматичними фрагментами, отримані згідно схеми:



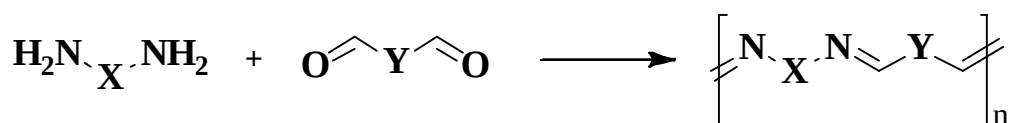
ПАМ	X	Y	M _w	M _w /M _n
XVI			-	-
XVII			1865	1,15

Як фторароматичний фрагмент в даний час для синтезу ПАМ як традиційним, так і альтернативним методом, використаний тільки фрагмент монофторбензолу (табл. 1.5) [54]. При отриманні зазначених ПАМ традиційним методом були використані діаміни, які поряд з монофторбензольними фрагментами містять 1,6-діоксигексанові (ПАМ XVIII і ПАМ XIX) або 1,12-діоксидодеканові (ПАМ XX і ПАМ XXI) спейсери. Таким чином були отримані ПАМ XVIII – ПАМ XXI (табл. 1.5), які розчиняються тільки в концентрованих кислотах (сірчаній, трифтороцтовій) [54]. У зв'язку з цим, значення їх $[\eta]$ знайдені з розчинів концентрованої сірчаної кислоти. ПАМ XVIII – ПАМ XXI є частково кристалічними полімерами. При цьому зростання числа метиленових груп аліфатичних блоків від 6 до 12 приводить до зниження величини T пл.

(ПАМ XVIII і ПАМ XIX з ПАМ XX і ПАМ XXI в табл. 1.5). Поряд з цим, введення до складу ПАМ XIX і ПАМ XXI атомів хлору дозволяє додатково знизити їхню величину $T_{пл}$. Полімер ПАМ XVIII формує нематичний тип РК фази в області температур 176 – 259 °С, а понад 259 °С переходить в ізотропний стан. Для ПАМ XIX також характерний нематичний тип мезофази, яка починає формуватися при 163 °С і існує до руйнування полімеру. ПАМ XX формує смектичну мезофазу, яка існує в області температур 166 – 213 °С, а ПАМ XXI – в рамках нематичної РК мезофази прямокутну нахилену бананоподібну фазу «rectangulartilted banana phase» в інтервалі температур 138 – 179 °С.

Таблиця 1.5

ПАМ з монофторбензольними фрагментами, отримані згідно схеми:



ПАМ	X	Y	Вихід, %	$[\eta]$ в H_2SO_4 при 30 °С, (дл/г)	$T_{пл},$ °С
XVIII			91	0,48	176
XIX			92	0,48	163
XX			91	0,48	166
XXI			88	0,37	138

Відзначимо, що для більшості нефторованих аналогів розглянутих ПАМ визначити область існування РК фази не вдалося, так як полімери зазнають руйнування в мезоморфному стані. Введення атомів фтору до складу ПАМ

XVIII – ПАМ ХХІ дозволило змістити процеси деструкції ПАМ в область підвищених температур, при цьому істотно не вплинувши на температурний інтервал існування мезофази.

З метою збільшення прозорості полімерних плівок і зменшення діелектричної проникності ПАМ, до їх складу, крім атомів фтору, були введені імідні гетероцикли. Такі ПАМ були синтезовані в три стадії із застосуванням олігомерного підходу [71]. На першій стадії взаємодією 2,2'-біс(трифторметил)біфенілен діаміну (ФД) з ЦБА або ПМА отримані відповідні фторовмісні ОАК I і ОАК II з кінцевими аміногрупами (рис. 1.2., табл. 1.6).

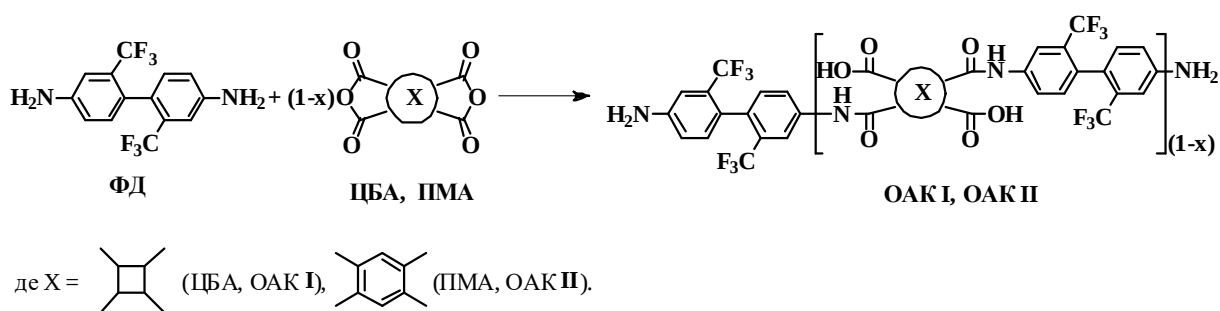


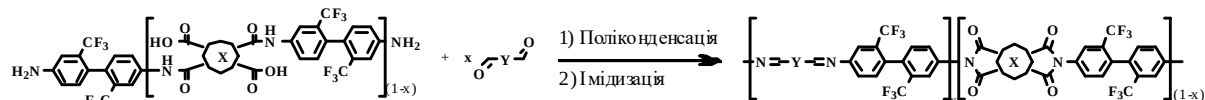
Рис. 1.2. Схема синтезу фторовмісних ОАК I і ОАК II [71].

Мольне співвідношення діаміну ФД до діангідриду (ЦБА або ПМА) складало 5 до 2 відповідно. На другій стадії поліконденсацією ОАК I або ОАК II з різними діальдегідами синтезовані азометинвмісні поліамідокислоти, які на третій стадії піддавалися термічній імідизації при 330 °С. Таким чином були отримані ПАМ ХХІІ – ПАМ ХХV (табл. 1.6).

Вище було показано, що ПАМ ХІ, котрий містить біс(трифторметил)біфенільні фрагменти, характеризувався розчинністю тільки в концентрованій сірчаній кислоті [68].

Таблиця 1.6

ПАМ на основі ОАК з трифторметильними групами, отримані згідно схеми:



ПАМ	X	Y	[η] в N-МП		
			при 30 °С, (дл/г)	T _g , °С	T _{5%} , °С
XXII			0,15	348	422
XXIII			0,30	382	460
XXIV			0,17	260	433
XXV			0,14	247	448

Застосування біс(трифторметил)біфенілвмісних олігомерів в рамках традиційного методу при отриманні ПАМ XXII – ПАМ XXV дозволило надати їм розчинність в таких розчинниках як N-МП, ДМФА, ДМСО. Використання ПМА при синтезі ПАМ XXIII дозволяє поряд зі збільшенням в'язкості полімеру підвищити його значення T_g і T_{5%} в порівнянні з ПАМ XXII, отриманого на основі ЦБА. Однак, ПАМ XXII характеризується меншими значеннями діелектричної проникності (2,83 для ПАМ XXII і 2,93 для ПАМ XXIII) і коефіцієнта подвійного променезаломлення (0,064 для ПАМ XXII і 0,1155 для ПАМ XXIII). В той же час, прозорість плівок розглянутих полімерів виявилась недостатньою.

Так, довжина хвилі відсічення, згідно з даними УФ спектроскопії, для ПАМ ХХІІ складає 422 нм, а для ПАМ ХХІІІ – 425 нм.

З метою підвищення прозорості плівок в ПАМ ХХІІ були введені естерні групи, що дозволило знизити значення довжини хвилі відсічення до 362 нм для ПАМ ХХV. Однак наявність естерних груп у складі ПАМ ХХІV і ПАМ ХХV призводить до зменшення їх значень $[\eta]$, T_g і $T_{5\%}$ в порівнянні з ПАМ ХХІІІ (табл. 1.6). Більш того, наявність полярних естерних груп у ПАМ ХХІV і ПАМ ХХV підвищує значення їх діелектричної проникності (3,03 для ПАМ ХХІV і 2,97 для ПАМ ХХV) і коефіцієнта подвійного променезаломлення (0,1521 для ПАМ ХХІV і 0,1309 для ПАМ ХХV). Слід зазначити, що ПАМ ХХІV характеризується низьким значенням коефіцієнта теплового розширення ($0,81 \text{ мд} \cdot \text{К}^{-1}$) і високим модулем пружності при розтягуванні (6,3 ГПа). Тоді як значення коефіцієнта теплового розширення для ПАМ ХХІІ, ПАМ ХХІІІ і ПАМ ХХV знаходяться в інтервалі 6,7 – 32,7 $\text{мд} \cdot \text{К}^{-1}$, при цьому значення модуля пружності для даних ПАМ не приведені [71]. У даній роботі також зазначено, що регулювання розглянутих вище властивостей в незначних межах можливо за рахунок зміни співвідношення імідної складової до азометинової.

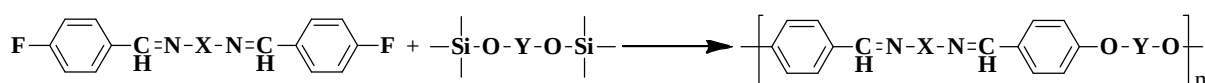
1.3 Синтез фторовмісних ПАМ альтернативним методом

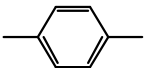
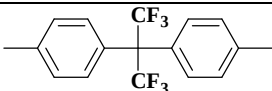
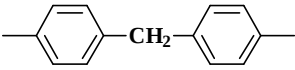
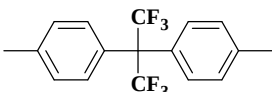
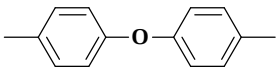
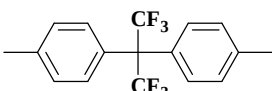
Отримання фторовмісних ПАМ успішно здійснюється і з використанням готових азометинвмісних мономерів. Таким методом отримані фторовмісні ПАМЕ, ПАМУ і ПАМІ [72-75]. Атоми фтору в таких полімерах знаходяться як у складі трифторметильних груп, зокрема перфторовані гексафторізопропіліденові фрагменти, так і в монофторбензольних фрагментах [72-75]. ПАМ з перфторароматичними фрагментами, отримані альтернативним методом, в літературі не описані.

В рамках даного методу була отримана серія фторовмісних ПАМЕ XXVI – ПАМЕ XXVIII (табл. 1.7) з використанням азометинвмісних дифторидів і бісфенолу з фрагментами гексафторпропану (бісфенол АФ) [73]. Традиційно, при отриманні поліетерів використовують карбонат калію в якості генератора фенолят-іонів [73, 86]. Однак в роботі [73] зазначено, що застосування такого підходу призводить до часткового гідролізу продукту реакції. У зв'язку з цим був запропонований інший шлях отримання ПАМЕ – взаємодія азометинвмісної дифторкомпоненти з триметилсилільованими похідними бісфенолу АФ у присутності CsF.

Таблиця 1.7

ПАМЕ, що містять фрагменти гексафторпропану у бісфенольній компоненті, отримані згідно схеми:



ПАМЕ	X	Y	$[\eta]$, (дл/г)*	T _{пл} , °C	T _g , °C	T _{5%} , °C
XXVI			-	-	-	480
XXVII			0,4	-	166	460
XXVIII			0,42	310	149	487

*характеристична в'язкість виміряна в ДМАА при 25 °С.

ПАМ XXVI розчинний лише в концентрованій сірчаній кислоті. Заміна жорсткого феніленового фрагмента в полімері XXVI на більш гнучкі дифенілметанові або дифенілоксидні дозволила надати ПАМ XXVII і ПАМ XXVIII розчинність в CHCl₃, CH₂Cl₂, ДМАА, N-МП. При цьому

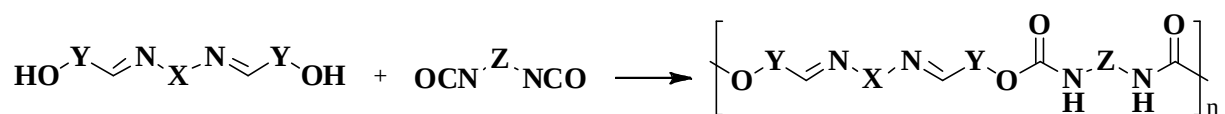
ПАМ XXVII з фрагментом дифенілметану характеризується найбільшим значенням показника T_g , тоді як ПАМ XXVIII з фрагментом дифенілоксида у складі азометинвмісної дифторидної компоненти – найкращою термостабільністю. ПАМ XXVIII є частково кристалічним полімером, температура плавлення кристалічної фази якого перевищувала 300 °С. Відзначимо, що нефторовані аналоги ПАМЕ володіють меншими значеннями T_g і менш стійкі до термоокислюваної деструкції, ніж відповідні фторвмісні ПАМЕ XXVI – ПАМЕ XXVIII [73].

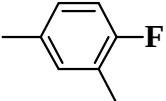
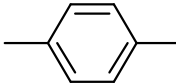
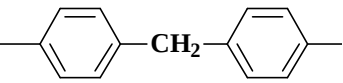
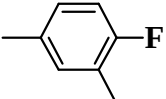
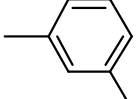
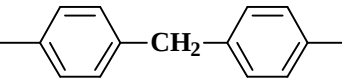
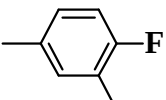
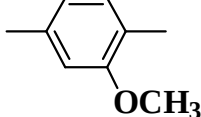
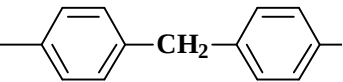
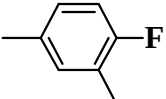
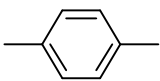
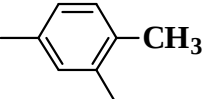
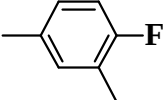
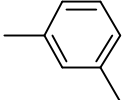
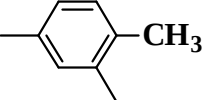
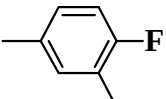
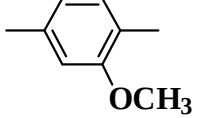
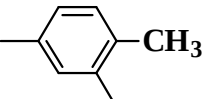
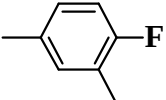
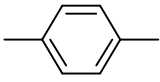
Введення в ПАМ уретанових блоків, поряд з монофторбензольними фрагментами, здійснювалося взаємодією ізомерних азометинвмісних бісфенолів з діізоціанатами різної хімічної будови, а саме: МДІ, ТДІ і ГМДІ (ПАМУ XXIX – ПАМУ XXXVII, табл. 1.8) [72]. Слід відмітити, що всі зазначені ПАМ, котрі містять поряд з монофторбензольними фрагментами уретанові групи, характеризуються гарною розчинністю в ДМАА, ДМФА і ДМСО. Аналіз даних, наведених у табл. 1.8, свідчить про те, що ПАМУ XXIX, ПАМУ XXXII і ПАМУ XXXV, отримані на основі *пара*-азометинвмісних бісфенолів, характеризуються більш високими значеннями $[\eta]$, ніж ПАМУ (ПАМУ XXX, ПАМУ XXXIII, ПАМУ XXXVI) на основі *мета*-азометинвмісних бісфенолів. Аналогічна картина спостерігається і при використанні *пара*-азометинвмісних бісфенолів з метоксигрупами (ПАМУ XXXI, ПАМУ XXXIV, ПАМУ XXXVII). Вивчення термічної стабільності ПАМУ XXIX – ПАМУ XXXVII показало, що їх деструкція проходить у два етапи. На першому етапі (175 – 400 °С) відбувається основний процес розкладання, який пов'язаний з деструкцією аліфатичних фрагментів і уретанових груп. Другий етап розкладання (400 – 750 °С) пов'язаний з окисненням залишкових ароматичних азометинвмісних фрагментів. Відзначимо, що серед описаних ПАМУ, кращою термічною стабільністю володіють полімери, отримані на основі *пара*-азометинвмісних бісфенолів. Порівняння термічної стабільності зазначених *пара*-ПАМУ на основі МДІ (ПАМУ XXIX), ТДІ (ПАМУ

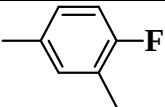
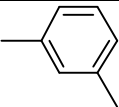
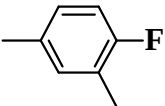
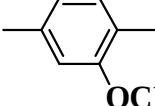
XXXII) і ГМДІ (ПАМУ XXXV) показало, що ПАМУ на основі МДІ має кращу термічну стабільність і більш високі значення $[\eta]$.

Таблиця 1.8

ПАМУ, що містять монофторбензольні фрагменти, отримані за схемою:



ПАМУ	X	Y	Z	Вихід, %	$[\eta]$, (дл/г)*
1	2	3	4	5	6
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

1	2	3	4	5	6
XXXVI			$-(\text{CH}_2)_6-$	83	0,17
XXXVII			$-(\text{CH}_2)_6-$	80	0,21

*в ДМАА при 27,5 °С.

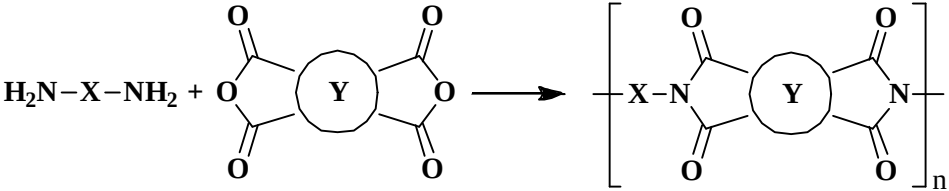
Введення імідних гетероциклів в ПАМ, як і у випадку ПАМ ХХІІ – ПАМ ХХV [71], дозволило отримати розчинні в полярних протонних розчинниках ПАМІ ХХХVІІІ і ПАМІ ХХХХІ (табл. 1.9). При цьому атоми фтору вводилися у складі гексафторізопропіліденових блоків тільки в діангідридну складову, а азометинова група – в діамінну компоненту [74, 75]. ПАМІ ХХХІХ, який отримано на основі азометинвмісного діаміну з тіоамідною групою характеризується найбільшим значенням $[\eta]$, серед зазначених ПАМІ. Для даного полімеру знайдені і молекулярно-масові характеристики (табл. 1.9) [75]. Показано, що всі отримані ПАМІ мають високу термостабільність, а їх величини T_g складають 272 °С.

Отже, розглянуті вище дані показують, що існує два підходи до отримання фторовмісних ПАМ. Перший – традиційний метод, реалізується взаємодією діамінів або олігодіамінів з діальдегідами. Другий – альтернативний, ґрунтується на застосуванні мономерів, що містять у своєму складі азометинові групи.

Основним шляхом введення атомів фтору до складу ПАМ незалежно від методу отримання полімеру є використання CF_3 -груп, які вводять у складі (гексафторізопропіліден)дифенільних, трифторметилфенільних або біс(трифторметил)біфенільних фрагментів. Набагато менш вивчені ПАМ, що містять перфторовані ароматичні та частково фторовані фрагменти.

Таблиця 1.9

ПАМІ, що містять трифторметильні фрагменти, отримані згідно схеми:



ПАМИ	X	Y	Виход, %	[η], (дл/г)	M _w	M _w /M _n	T _g , °C	T _{5%} (T _{10%}), °C
XXXVIII			-	0,79 ^a	-	-	272	360 (-)
XXXIX			95	1,40 ^b	60291	1,36	272	- (514)

^a характеристична в'язкість виміряна в ДМСО при 30 °С, ^b характеристична в'язкість виміряна в ДМСО при 25 °С

В якості останніх, в даний час, використані тільки монофторбензольні фрагменти, а фторовані в ядро ПАМ отримані із застосуванням мономерів, що містять фрагменти тетрафторбензолу або октафторбіфенілу.

При отриманні ПАМ традиційним методом фторовані фрагменти вводять до складу діамінів, олігодіамінів або діальдегіду. У меншій мірі використовують обидва зазначених фторованих мономера. Фторовані фрагменти також можуть перебувати у складі азометинвмісних мономерів або в інших відповідних мономерах при синтезі ПАМ альтернативним методом. Таким чином були отримані ПАМЕ, ПАМУ і ПАМІ.

Обмежена розчинність є загальним недоліком усіх ПАМ, в тому числі і фторованих, яка стримує їх застосування. Тому серед фторованих фрагментів особливе місце займає (гексафторізопропіліден)дифенільний фрагмент, так як полімери із зазначеними фрагментами незалежно від методу їх отримання мають гарну термічну стабільність і розчинність. Подальша функціоналізація таких ПАМ оксифенільними фрагментами, гідроксильними групами дозволила значним чином поліпшити їх механічні властивості.

Використання трифторметилфенільних, біс(трифторметил)-біфенільних, перфторароматичних і монофторбензольних фрагментів в рамках традиційного методу не призвело до отримання добре розчинних ПАМ. Отримані полімери, в основному, характеризувалися частковою розчинністю, або розчинялися тільки в концентрованих кислотах. Традиційним методом вдалося отримати розчинні в полярних апротонних розчинниках біс(трифторметил)біфенілвмісні ПАМ тільки завдяки використанню олігомерних діамінів і додаткового введення імідних гетероциклів до складу зазначених полімерів.

Реалізувати можливості монофторбензольних фрагментів поряд з (гексафторізопропіліден)дифенільними вдалося тільки в рамках альтернативного методу синтезу ПАМ. Включення до складу ПАМ етерних, уретанових груп або імідних гетероциклів підвищує розчинність і

в'язкість фторовмісних полімерів. Крім цього, наявність простих ефірних груп у складі ПАМ дозволяє значним чином поліпшити їх механічні властивості, а введення естерних зав'язків надає одержаним полімерам РК властивості. Присутність же імідних блоків веде до низьких значень коефіцієнта теплового розширення і водопоглинання, високому модулю пружності при розтягуванні і діелектричній проникності. Слід зазначити, що до теперішнього часу в рамках альтернативного методу не були отримані ПАМ, що містять перфторовані ароматичні фрагменти.

Таким чином, серед фторовмісних ПАМ найбільш розробленими і перспективними є полімери з CF_3 -групами у складі (гексафторізопропіліден)дифенільного фрагмента. Менш розробленим є напрямок синтезу ПАМ з перфторароматичними фрагментами, реалізація можливостей яких, очевидно, пов'язана з розробкою способів підвищення їх розчинності, а також можливістю подальшої модифікації.

Фторовмісні ПАМ представляють інтерес в якості фотонних, діелектричних, РК, електрон-транспортних і нелінійно-оптичних матеріалів, які можуть бути перспективними в електротехніці і оптоелектроніці.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Вихідні речовини і розчинники

Фторовані діаміни 4,4'-[(2,3,5,6-тетрафторбензен-1,4-диіл)-біс-(окси)]діанілін, 3,3'-[(2,3,5,6-тетрафторбензен-1,4-диіл)-біс-(окси)]діанілін, 4,4'-[(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбіфеніл-4,4'-диіл)-біс-(окси)]діанілін, 3,3'-[(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбіфеніл-4,4'-диіл)-біс-(окси)]діанілін, 2,2'-[(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбіфеніл-4,4'-диіл)-біс-(окси)]діанілін [90], 4,4'-[пентан-1,5-диіл-біс-(окси)]дибензальдегід, 3,3'-[пентан-1,5-диіл-біс-(окси)]дибензальдегід, 4,4'-[гексан-1,6-диіл-біс-(окси)]дибензальдегід, 3,3'-[гексан-1,6-диіл-біс-(окси)]дибензальдегід [91-93] та пентафторбензальдегід [94] отримували згідно відомих методик. Температури плавлення отриманих сполук відповідали літературним даним.

Терефталевий альдегід (Merck, 99 %), *пара*-гідроксибензальдегід (Aldrich, 98 %), *мета*-гідроксибензальдегід (Aldrich, 97 %), *орто*-гідроксибензальдегід (Aldrich, 99 %), *пара*-фторбензальдегід (Aldrich, 98 %), хлорпентафторбензол (Aldrich, 99 %), 1,5-дибромпентан (Merck, 98 %), 1,6-дибромгексан (Merck, 98 %) та *пара*-толуолсульфокислоту (Merck, 98 %) використовували без додаткової очистки.

Карбонат калію, металічний натрій, магнієва стружка, гідроксид калію, хлорид кальцію, соляна і сульфатна кислоти використовувались марки «х. ч.».

ДМФА очищували сумішшю толуолу з водою, потім, після азеотропної відгонки води, вакуумною перегонкою збирали чисту фракцію. ДМАА очищували вакуумною перегонкою [95].

Діетиловий етер очищували та сушили відповідно методиці описаній в [96]. Для видалення пероксидів діетиловий етер стряхували з

порошкоподібним гідроксидом калію. Очистку вели до тих пір, поки проба на пероксиди припинить давати позитивну реакцію. Після видалення пероксидів, діетиловий етер сушили безводним хлоридом кальцію та переганяли над металічним натрієм.

Етиловий спирт та бензол переганяли перед використанням.

Хлороформ та гексан використовувались марки «ч.д.а.».

2.2 Синтез фторованих в ядро ізомерних азометинвмісних мономерів з фрагментами ТФБ та ОФБ

2.2.1 Синтез 4,4'-{(2,3,5,6-тертрафтор-1,4-фенілен)-біс-[окси-4,1-феніленонітрилометиліліден]}дифенолу (АБ-1). Суміш 4,4'-[(2,3,5,6-тетрафторбензен-1,4-диіл)-біс-(окси)]діаніліну (0,318 г, 0,873 ммоль), *пара*-гідроксибензальдегіду (0,213 г, 1,746 ммоль) в присутності каталітичної кількості *пара*-толуолсульфокислоти кип'ятили 22 год в 50 мл етилового спирту. Продукт, що випав при охолодженні, відфільтровували, очищали кип'ятінням в етиловому спирті та сушили в вакуумі 8 год при 80 °С. Вихід 75 %. Т. пл. > 250°С.

¹H ЯМР (ДМСО-d₆, 500 МГц, δ, м.ч.): 10.12 (с, 2H, -OH), 8.49 (с, 2H, -CH=N-), 7.78 (д, 4H, J=8.3 Гц, Ph), 7.27 (д, 8H, J=4.7 Гц, Ph), 6.89 (д, 4H, J=8.3 Гц, Ph).

¹³C ЯМР (ДМСО-d₆, 125.73 МГц, δ, м.ч.): 160.69, 159.92, 154.82, 147.96, 144.26, 130.73, 127.57, 122.48, 116.04, 115.72.

¹⁹F ЯМР (ДМСО-d₆, 188.14 МГц, δ, м.ч.): -154.28 (с, 4F, Ph).

ІЧ-спектр (KBr), ν, см⁻¹: 3371–3293 (OH), 2925–2491 (CH), 1604 (-CH=N-), 1577, 1513–1492 (Ph), 1205–1187 (Ph-O-Ph), 1008–989 (C-F).

УФ-спектр: λ_{макс.} = 326 нм.

2.2.2 Синтез 3,3'-{(2,3,5,6-тертрафтор-1,4-фенілен)-біс-[окси-4,1-феніленонітрилометиліліден]}дифенолу

(АБ-2). Суміш 4,4'-[(2,3,5,6-тетрафторбензен-1,4-диіл)-біс-(окси)]діаніліну (0,318 г, 0,873 ммоль) та *мета*-гідроксибензальдегіду (0,213 г, 1,746 ммоль) кип'ятили 5 год в 50 мл етилового спирту. Продукт, що випав при охолодженні, відфільтровували, очищали кип'ятінням в етиловому спирті та сушили в вакуумі 8 год при 80 °С. Вихід 80 %. Т. пл. > 250°C.

¹H ЯМР (ДМСО-d₆, 400 МГц, δ, м.ч.): 9.71 (с, 2H, -OH), 8.56 (с, 2H, -CH=N-), 7.37–7.27 (м, 14H, Ph), 6.94 (д, 2H, J=6,6 Гц, Ph).

¹³C ЯМР (ДМСО-d₆, 125.73 МГц, δ, м.ч.): 160.56, 157.77, 155.23, 147.38, 137.46, 129.91, 122.72, 120.33, 118.80, 116.44, 114.77, 114.35.

¹⁹F ЯМР (ДМСО-d₆, 500 МГц, δ, м.ч.): -154.66 (с, 4F, Ph).

ІЧ-спектр (KBr), ν, см⁻¹: 3401–3317 (OH), 2908–2495 (CH), 1625 (-CH=N-), 1591, 1510-1419 (Ph), 1201 (Ph-O-Ph), 1006–991 (C-F).

УФ-спектр: λ_{макс.} = 323 нм.

2.2.3 Синтез 2,2'-{(2,3,5,6-тертрафтор-1,4-фенілен)-біс-[окси-4,1-феніленонітрилометиліліден]} дифенолу (АБ-3). Суміш 4,4'-[(2,3,5,6-тетрафторбензен-1,4-диіл)-біс-(окси)]діаніліну (0,318 г, 0,873 ммоль) та *орто*-гідроксибензальдегіду (0,213 г, 1,746 ммоль) кип'ятили 4 год в 50 мл етилового спирту. Продукт, що випав при охолодженні, відфільтровували, очищали кип'ятінням в етиловому спирті та сушили в вакуумі 8 год при 80 °С. Вихід 85 %. Т. пл. 148–150 °С.

¹H ЯМР (ДМСО-d₆, 500 МГц, δ, м.ч.): 12.99 (с, 2H, OH), 8.96 (с, 2H, CH), 7.66 (д, 2H, J=7.8 Гц, Ph), 7.47 (д, 4H, J=7.3 Гц, Ph), 7.42 (т, 2H, J=7.8 Гц, Ph), 7.34 (д, 1H, J=7.3 Гц, Ph), 7.24 (д, 3H, J=7.3 Гц, Ph), 7.01–6.97 (м, 4H, Ph).

¹⁹F ЯМР (ДМСО-d₆, 500 МГц, δ, м.ч.): -154.76 (с, 4F, Ph).

ІЧ-спектр (KBr), ν, см⁻¹: 3600–3200 (OH), 2950–2850 (CH), 1618 (-CH=N-), 1514 (Ph), 1285 (Ph-O-Ph), 991 (C-F).

УФ-спектр: λ_{макс.1} = 340 нм та λ_{макс.2} = 344 нм.

2.2.4 Синтез N-[(4-фторфеніл)метиліден]-N-[3-({2,3,5,6-тетрафтор-4-[(3-{[(4-фторфеніл)метиліден]амінфеніл)окси]фенілокси)феніл]аміну (БАМ-1). Суміш 3,3'-[(2,3,5,6-тетрафторбензен-1,4-диіл)-біс-(окси)]діаніліну (1 г, 2,74 ммоль) та *пара*-фторбензальдегіду (0,68 г, 5,49 ммоль) кип'ятили 4 год в 15 мл етилового спирту. Продукт, що випав при охолодженні, відфільтровували, очищали кип'ятінням в етиловому спирті та сушили в вакуумі 8 год при 80 °С. Вихід 91 %. Т. пл. 219–222 °С.

^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 500 МГц, δ , м.ч.): 8.61 (с, 2H, CH), 8.00–7.97 (м, 4H, Ph), 7.44–7.41 (м, 2H, Ph), 7.35–7.32 (т, 4H, $J=8.8$ Гц, Ph), 7.08–7.04 (м, 6H, Ph).

^{19}F ЯМР (ДМСО- d_6 , 188.14 МГц, δ , м.ч.): -155.97 (с, 4F, Ph), -109.2 (с, 2F, Ph).

ІЧ-спектр (KBr), ν , см^{-1} : 3072–2863 (CH), 1633 (-CH=N-), 1510 – 1478 (Ph), 1270 – 1203 (Ph-O-Ph), 1005 – 989 (C-F).

УФ-спектр: $\lambda_{\text{макс.}} = 321$ нм.

2.2.5 Синтез N-[(4-фторфеніл)метиліден]-N-[3-({2,2',3,3',5,5',6,6'-октафтор-4'-[(3-{[(4-фторфеніл)метиліден]аміно}феніл)оксі]-1,1'-біфеніл-4-іл}оксі)феніл]аміну (БАМ-2). Даний мономер отримували та очищали аналогічно сполуці БАМ-1 виходячи з 3,3'-[(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбіфеніл-4,4'-диіл)-біс-(окси)]діаніліну. Вихід 93 %. Т. пл. 151–154 °С.

^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 500 МГц, δ , м.ч.): 8.63 (с, 2H, CH), 8.00 (с, 4H, Ph), 7.46–7.44 (м, 2H, Ph), 7.37–7.34 (м, 4H, Ph), 7.14–7.08 (м, 6H, Ph).

^{19}F ЯМР (ДМСО- d_6 , 500 МГц, δ , м.ч.): -153.16 (с, 4F, Ph), -138.12 (с, 4F, Ph), -106.68 (с, 2F, Ph).

ІЧ-спектр (KBr), ν , см^{-1} : 3050–2853 (CH), 1632 (-CH=N-), 1510 – 1472 (Ph), 1251 – 1203 (Ph-O-Ph), 1002 – 977 (C-F).

УФ-спектр: $\lambda_{\text{макс.}} = 319$ нм.

2.2.6 Синтез дипентафторфенілазومتинфенілового естеру N-[(1E)-(пента-фторфеніл)метилен]-N-{3-[2,3,5,6-тетрафтор-4-(3-{[(1Z)-(пентафторфеніл)метилен]аміно}фенокси)фенокси]феніл}аміну (БАМ-3). Суміш 3,3'-[(2,3,5,6-тетрафторбензен-1,4-диіл)-біс-(окси)]діаніліну (1 г, 2,74 ммоль) та пентафторбензальдегіду (1,076 г, 5,49 ммоль) кип'ятили 6 год в 50 мл бензолу. Продукт, що випав при охолодженні, відфільтровували та очищали подвійним переосадженням з розчину в хлороформі в гексан, сушили в вакуумі 8 год при 80 °С. Вихід 89 %. Т. пл. 198–200 °С.

¹H ЯМР (CDCl₃, 400 МГц, δ, м.ч.): 8.55 (с, 2H, -CH=N-), 7.41 (т, 2H, J=7.9 Гц, J=8.4 Гц, Ph), 6.96–6.93 (м, 4H, Ph), 6.85 (с, 2H, Ph).

¹³C ЯМР (CDCl₃, 125.73 МГц, δ, м.ч.): 157.45, 152.66, 149.29, 144.78, 142.82, 138.54, 136.33, 130.26, 129.12, 115.08, 113.79, 108.47, 102.99.

¹⁹F ЯМР (CDCl₃, 376.32 МГц, δ, м.ч.): -141.24 – -141.41 (м, 4F, Ph), -148.72 (т, 2F, J=24.3 Гц, Ph), -153.79 (с, 4F, Ph), -161.70 – -162.83 (м, 4F, Ph).

ІЧ-спектр (KBr), ν, см⁻¹: 1648 (-CH=N-), 1594, 1525–1498 (Ph), 1122 (Ph-O-Ph), 1014–966 (C-F).

УФ-спектр: λ_{макс.} = 320 нм.

2.2.7 Синтез дипентафторфенілазومتинфенілового естеру 3-{[2,2',3,3',5,5',6,6'-октафтор-4'-(3-{[(1E)-(пентафторфеніл)-метилен]-аміно}фенокси)-1,1'-біфеніл-4-іл]окси}-N-[(1Z)-пентафторфеніл)-метилен]аміну (БАМ-4). Даний мономер отримували та очищали аналогічно сполуці БАМ-3 виходячи з 3,3'-[(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбіфеніл-4,4'-диіл)-біс-(окси)]діаніліну. Вихід 93 %. Т. пл. 199–203 °С.

¹H ЯМР (CDCl₃, 400 МГц, δ, м.ч.): 8.57 (с, 2H, -CH=N-), 7.43 (т, 2H, J=8.42 Гц, J=7.9 Гц, Ph), 7.01–6.97 (м, 4H, Ph), 6.90 (с, 2H, Ph).

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 125.73 МГц, δ , м.ч.): 157.17, 152.68, 149.39, 147.91, 146.84, 145.39, 144.77, 143.33, 142.34, 140.33, 138.32, 136.43, 134.60, 130.32, 129.84, 115.31, 114.1, 110.7, 108.77, 102.4.

^{19}F ЯМР (CDCl_3 , 188.14 МГц, δ , м.ч.): -137.82 – -137.93 (м, 4F, Ph), -141.54 (д, 4F, $J=20.2$ Гц, Ph), -149.51 (т, 2F, $J=20.1$ Hz, Ph), -153.25 (д, 4F, $J=16.1$ Гц, Ph), -161.7 – -162.0 (м, 4F, Ph).

ІЧ-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1650 ($-\text{CH}=\text{N}-$), 1592, 1527–1490 (Ph), 1128 (Ph-O-Ph), 1018–970 (C-F).

УФ-спектр: $\lambda_{\text{макс.}} = 318$ нм.

2.3 Синтез ізомерних ФПАМ з використанням традиційного методу

2.3.1 Синтез ФПАМ на основі терефталевого альдегіду та 4,4'-[(2,3,5,6-тетрафторбензен-1,4-диіл)-біс-(окси)]діаніліну (ФПАМ-1). Розчин терефталевого альдегіду (0,15 г, 0,41 ммоль) та 4,4'-[(2,3,5,6-тетрафторбензен-1,4-диіл)-біс-(окси)]діаніліну (0,055 г, 0,41 ммоль) в 4 мл ДМФА вносили в реакційну колбу та перемішували в інертній атмосфері при 100 °С протягом 20 год. Після охолодження полімер висаджували в дистильовану воду і відфільтрували, промивали гарячим етанолом і сушили у вакуумі при 80 °С протягом 8 год. Вихід 94 %.

ІЧ-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3037–2873 (CH), 1621 ($-\text{CH}=\text{N}-$), 1490 (Ph), 1205 (Ph-O-Ph), 991 (C-F).

2.3.2 Синтез ФПАМ на основі терефталевого альдегіду та 3,3'-[(2,3,5,6-тетрафторбензен-1,4-диіл)-біс-(окси)]діаніліну (ФПАМ-2). Синтез даного полімеру проводили аналогічно ФПАМ-1 виходячи з 3,3'-[(2,3,5,6-тетрафторбензен-1,4-диіл)-біс-(окси)]діаніліну. Вихід 89 %.

ІЧ-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3060–2636 (CH), 1623 ($-\text{CH}=\text{N}-$), 1498 (Ph), 1207 (Ph-O-Ph), 993 (C-F).

2.3.3 Синтез ФПАМ на основі терефталевого альдегіду та 4,4'-[(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбіфеніл-4,4'-диіл)-біс-(окси)]діаніліну (ФПАМ-3). Синтез проводили аналогічно ФПАМ-1 виходячи з 4,4'-[(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбіфеніл-4,4'-диіл)-біс-(окси)]діаніліну. Вихід 91 %.

ІЧ-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3037–2677 (CH), 1623 (-CH=N-), 1486 (Ph), 1205 (Ph-O-Ph), 979 (C-F).

2.3.4 Синтез ФПАМ на основі терефталевого альдегіду та 3,3'-[(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбіфеніл-4,4'-диіл)-біс-(окси)]діаніліну (ФПАМ-4). Синтез цього полімеру здійснювали аналогічно ФПАМ-1 виходячи з 3,3'-[(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбіфеніл-4,4'-диіл)-біс-(окси)]діаніліну. Вихід 90 %.

ІЧ-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3064–2852 (CH), 1627 (-CH=N-), 1486 (Ph), 1207 (Ph-O-Ph), 979 (C-F).

2.3.5 Синтез ФПАМ на основі терефталевого альдегіду та 2,2'-[(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбіфеніл-4,4'-диіл)-біс-(окси)]діаніліну (ФПАМ-5). Цей полімер отримували аналогічно ФПАМ-1 виходячи з 2,2'-[(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбіфеніл-4,4'-диіл)-біс-(окси)]діаніліну. Вихід 92 %.

ІЧ-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3396–2852 (CH), 1625 (-CH=N-), 1488 (Ph), 1209 (Ph-O-Ph), 981 (C-F).

2.3.6 Синтез ФПАМ на основі 4,4'-[пентан-1,5-диіл-біс-(окси)]дибензальдегіду та 4,4'-[(2,3,5,6-тетрафторбензен-1,4-диіл)-біс-(окси)]діаніліну (ФПАМ-6). Суміш 4,4'-[(2,3,5,6-тетрафторбензен-1,4-диіл)-біс-(окси)]діаніліну (0,284 г, 0,780 ммоль) та 4,4'-[пентан-1,5-диіл-біс-(окси)]дибензальдегіду (0,244 г, 0,780 ммоль) розчиняли в 3 мл ДМАА і вносили в реакційну колбу та перемішували в інертній атмосфері при кімнатній температурі протягом 48 год. Після чого полімер висаджували в етиловий спирт і

відфільтровували, промивали гарячим етиловим спиртом на фільтрі і сушили у вакуумі при 80 °С протягом 8 год. Вихід 74 %.

ІЧ-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3060–2869 (CH_2), 1626 ($-\text{CH}=\text{N}-$), 1583, 1508–1488 (Ph), 1194 (Ph-O-Ph), 991 (C-F).

2.3.7 Синтез ФПАМ на основі 3,3'-[пентан-1,5-диіл-біс-(окси)]дибензальдегіду та 4,4'-[(2,3,5,6-тетрафторбензен-1,4-диіл)-біс-(окси)]діаніліну (ФПАМ-7). Суміш 4,4'-[(2,3,5,6-тетрафторбензен-1,4-диіл)-біс-(окси)]діаніліну (0,284 г, 0,780 ммоль) та 3,3'-[пентан-1,5-диіл-біс-(окси)]дибензальдегіду (0,244 г, 0,780 ммоль) розчиняли в 3 мл ДМАА і вносили в реакційну колбу та перемішували в інертній атмосфері при кімнатній температурі протягом 48 год. Після чого отриману реакційну масу висаджували в етиловий спирт. Виділений полімер відфільтровували, промивали теплим етиловим спиртом. Очистку полімеру проводили подвійним переосадженням з розчину CHCl_3 в п'ятикратний надлишок гексану. Отриманий полімер відфільтровували, промивали теплим етиловим спиртом на фільтрі, сушили у вакуумі при температурі 80 °С протягом 6 год. Вихід 53 %.

^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц, δ , м.ч.): 8.39 (с, 2H, $-\text{CH}=\text{N}-$), 7.48 (с, 2H, Ph), 7.36 (с, 4H, Ph), 7.20 (д, 4H, $J=7.9$ Гц, Ph), 7.02 (д, 6H, $J=6.7$ Гц, Ph), 4.06 (с, 4H), 1.89 (с, 4H), 1.68 (с, 2H).

ІЧ-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3047–2865 (CH_2), 1627 ($-\text{CH}=\text{N}-$), 1577, 1510–1492 (Ph), 1194 (Ph-O-Ph), 1004 (C-F).

2.3.8 Синтез ФПАМ на основі 4,4'-[гексан-1,6-диіл-біс-(окси)]дибензальдегіду та 4,4'-[(2,3,5,6-тетрафторбензен-1,4-диіл)-біс-(окси)]діаніліну (ФПАМ-8). Синтез проводили аналогічно ФПАМ-6 виходячи з 4,4'-[гексан-1,6-диіл-біс-(окси)]дибензальдегіду. Вихід 70 %.

ІЧ-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3064–2873 (CH_2), 1625 ($-\text{CH}=\text{N}-$), 1606, 1510–1490 (Ph), 1209 (Ph-O-Ph), 1004 (C-F).

2.3.9 Синтез ФПАМ на основі 3,3'-[гексан-1,6-диіл-біс-(окси)]дибензальдегіду та 4,4'-[(2,3,5,6-тетрафторбензен-1,4-диіл)-біс-(окси)]діаніліну (ФПАМ-9). Синтез та очистку цього полімеру здійснювали аналогічно ФПАМ-7 виходячи з 3,3'-[гексан-1,6-диіл-біс-(окси)]дибензальдегіду. Вихід 57 %.

^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц, δ , м.ч.): 8.41 (с, 2H, $-\text{CH}=\text{N}-$), 7.50 (с, 2H, Ph), 7.38 (с, 4H, Ph), 7.21 (т, 4H, $J=18.1$ Гц, Ph), 7.05–6.99 (кв., 6H, $J=7.7$ Гц, Ph), 4.07 (с, 4H), 1.86 (с, 4H), 1.58 (с, 4H).

ІЧ-спектр (KBr), ν , см^{-1} : 3068–2860 (CH_2), 1625 ($-\text{CH}=\text{N}-$), 1579, 1510–1490 (Ph), 1193 (Ph-O-Ph), 995 (C-F).

2.4 Синтез ФПАМ з використанням альтернативного методу

2.4.1 Синтез ФПАМ на основі азометинвмісних мономерів АБ-1 та БАМ-3 (ФПАМ-10). В реакційну колбу вносили АБ-1 (0,248 г, 0,433 ммоль), карбонат калію (0,072 г, 0,520 ммоль) та 5 мл ДМФА і перемішували в атмосфері інертного газу при температурі 50 °С протягом 20 хв. Після чого до реакційної маси додавали наважку сполуки БАМ-3 (0,312 г, 0,433 ммоль), перемішували в атмосфері інертного газу при температурі 80 °С протягом 20 хв і висаджували у воду. Виділений полімер відфільтровували, промивали водою та гарячим етиловим спиртом, сушили у вакуумі при температурі 80 °С протягом 6 год. Вихід 69 %.

ІЧ-спектр (KBr), ν , см^{-1} : 2964–2846 (CH), 1639 ($-\text{CH}=\text{N}-$), 1594, 1508–1486 (Ph), 1272–1216 (Ph-O-Ph), 1004–975 (C-F).

2.4.2 Синтез ФПАМ на основі азометинвмісних мономерів АБ-2 та БАМ-3 (ФПАМ-11). В реакційну колбу вносили АБ-2 (0,248 г, 0,433 ммоль), карбонат калію (0,072 г, 0,520 ммоль) та 5 мл ДМФА і перемішували в атмосфері інертного газу при температурі 50 °С протягом 20 хв. Після чого до реакційної маси додавали наважку

сполуки БАМ-3 (0,312 г, 0,433 ммоль), перемішували в атмосфері інертного газу при температурі 80 °С протягом 15 хв і висаджували у воду. Отриману реакційну масу фільтрували і потім висаджували у воду. Виділений полімер відфільтровували, промивали водою та теплим етиловим спиртом. Очистку полімеру проводили подвійним переосадженням з розчину ДМФА в п'ятикратний надлишок етилового спирту. Отриманий полімер відфільтровували, промивали теплим етиловим спиртом на фільтрі, сушили у вакуумі при температурі 80 °С протягом 6 год. Вихід 61 %.

ІЧ-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 2927–2850 (CH), 1633 (-CH=N-), 1592–1581, 1510–1475 (Ph), 1270–1205 (Ph-O-Ph), 987 (C-F).

2.4.3 Синтез ФПАМ на основі азометинвмісних мономерів АБ-1 та БАМ-4 (ФПАМ-12). Синтез проводили аналогічно ФПАМ-10 виходячи зі сполуки БАМ-4. Вихід 65 %.

ІЧ-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 2933–2869 (CH), 1625 (-CH=N-), 1604, 1494–1475 (Ph), 1243–1186 (Ph-O-Ph), 997–977 (C-F).

2.4.4 Синтез ФПАМ на основі азометинвмісних мономерів АБ-2 та БАМ-4 (ФПАМ-13). Синтез та очистку цього полімеру здійснювали аналогічно ФПАМ-11 виходячи зі сполуки БАМ-4. Вихід 66 %.

ІЧ-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 2968–2823 (CH), 1623 (-CH=N-), 1598, 1510–1490 (Ph), 1236–1186 (Ph-O-Ph), 1006–991 (C-F).

2.4.5 Синтез ФПАМ на основі азометинвмісного бісфенолу АБ-1 та 1,5-дибромпентану (ФПАМ-14). В реакційну колбу вносили АБ-1 (0,249 г, 0,435 ммоль), карбонат калію (0,072 г, 0,522 ммоль) та 3 мл ДМАА і перемішували в атмосфері інертного газу при температурі 50 °С протягом 20 хв. Після чого до реакційної маси додавали еквівалентну кількість 1,5-дибромпентану (0,1 г, 0,435 ммоль), перемішували в атмосфері інертного газу при температурі 100 °С протягом 48 год та висаджували у воду. Виділений полімер відфільтровували,

промивали водою та теплим етиловим спиртом, сушили у вакуумі при температурі 80 °С протягом 6 год. Вихід 84 %.

ІЧ-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 2931–2869 (CH_2), 1623 ($-\text{CH}=\text{N}-$), 1600, 1510–1490 (Ph), 1240–1209 (Ph-O-Ph), 1007–993 (C-F).

2.4.6 Синтез ФПАМ на основі азометинвмісного бісфенолу АБ-2 та 1,5-дибромпентану (ФПАМ-15). В реакційну колбу вносили АБ-2 (0,249 г, 0,435 ммоль), карбонат калію (0,072 г, 0,522 ммоль) та 3 мл ДМАА і перемішували в атмосфері інертного газу при температурі 50 °С протягом 20 хв. Після чого до реакційної маси додавали еквівалентну кількість 1,5-дибромпентану (0,1 г, 0,435 ммоль), перемішували в атмосфері інертного газу при температурі 100 °С протягом 48 год. Отриману реакційну масу відфільтровували та висаджували у воду. Виділений полімер відфільтровували, промивали теплим етиловим спиртом. Очистку полімеру проводили подвійним переосадженням з розчину CHCl_3 в п'ятикратний надлишок гексану. Отриманий полімер відфільтровували, промивали теплим етиловим спиртом на фільтрі, сушили у вакуумі при температурі 80 °С протягом 6 год. Вихід 78 %.

^1H ЯМР (CDCl_3 , 500 МГц, δ , м.ч.): 8.42 (с, 2H, $-\text{CH}=\text{N}-$), 7.51 (с, 2H, Ph), 7.38 (с, 4H, Ph), 7.22 (с, 4H, Ph), 7.05 (с, 6H, Ph), 4.09 (с, 4H), 1.91 (с, 4H), 1.66 (д, 2H).

ІЧ-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3097–2869 (CH_2), 1625 ($-\text{CH}=\text{N}-$), 1606, 1496–1473 (Ph), 1243–1207 (Ph-O-Ph), 998–978 (C-F).

2.4.7 Синтез ФПАМ на основі азометинвмісного бісфенолу АБ-1 та 1,6-дибромгексану (ФПАМ-16). Синтез цього полімеру здійснювали аналогічно ФПАМ-14 виходячи з 1,6-дибромгексану. Вихід 79 %.

ІЧ-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 2923–2854 (CH_2), 1630 ($-\text{CH}=\text{N}-$), 1592, 1510 (Ph), 1251–1236 (Ph-O-Ph), 989 (C-F).

2.4.8 Синтез ФПАМ на основі азометинвмісного бісфенолу АБ-2 та 1,6-дибромгексану (ФПАМ-17). Цей

полімер отримували та очищали аналогічно ФПАМ-15 виходячи з 1,6-дибромгексану. Вихід 92 %.

^1H ЯМР (CDCl_3 , 500 МГц, δ , м.ч.): 8.42 (с, 2H, $-\text{CH}=\text{N}-$), 7.51 (с, 2H, Ph), 7.37 (д, 4H, $J=7.7$ Гц, Ph), 7.23 (д, 4H, $J=8.2$ Гц, Ph), 7.04 (д, 6H, $J=7.7$ Гц, Ph), 4.07 (с, 4H), 1.87 (с, 4H), 1.59 (с, 4H).

ІЧ-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3064–2869 (CH_2), 1627 ($-\text{CH}=\text{N}-$), 1596, 1506–1477 (Ph), 1249–1218 (Ph-O-Ph), 1003–978 (C-F).

2.5 Синтез фторованого в ядро азометинвмісного олігомеру з кінцевими гідроксильними групами

2.5.1 Синтез АМО на основі азометинвмісних бісфенолу АБ-2 та сполуки БАМ-4.

В реакційну колбу вносили АБ-2 (0,248 г, 0,433 ммоль), карбонат калію (0,072 г, 0,520 ммоль) та 10 мл ДМФА і перемішували в атмосфері інертного газу при температурі 50 °С протягом 20 хв. Після чого до реакційної маси додавали наважку сполуки БАМ-4 (0,282 г, 0,325 ммоль), перемішували в атмосфері інертного газу при температурі 80 °С протягом 7 хв. Отриману реакційну масу відфільтровували та висаджували у воду. Олігомер, що випав відфільтровували, промивали водою та теплим етиловим спиртом на фільтрі. Виділений олігомер очищали подвійним переосадженням з розчину в хлороформі в п'ятикратний надлишок етилового спирту та сушили у вакуумі при температурі 80 °С протягом 6 год. Вихід 61 %.

^1H ЯМР (CDCl_3 , 500 МГц, δ , м.ч.): 8.64 (с, 2H, $-\text{CH}=\text{N}-$), 8.43 (с, 2H, $-\text{CH}=\text{N}-$), 7.62 (с, 2H, Ph), 7.57 (с, 2H, Ph), 7.48–7.37 (м, 5H, Ph), 7.28 (с, 2H, Ph), 7.23–7.18 (м, 3H), 7.08–6.94 (м, 9H), 6.88 (с, 1H).

^{19}F ЯМР (CDCl_3 , 188.14 МГц, δ , м.ч.): -138.44 (с, 4F, Ph), -142.39 – -142.97 (д, 4F, Ph), -152.22 – -153.53 (д, 12F, Ph).

ІЧ-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3401–3317 (OH), 2920–2856 (CH), 1629 ($-\text{CH}=\text{N}-$), 1581, 1490–1446 (Ph), 1201–1193 (Ph-O-Ph), 1002–981 (C-F).

2.6 Методи дослідження

2.6.1 Спектроскопічні дослідження. ІЧ-спектри з Фур'є перетворенням знімали на спектрофотометрі “TENSOR 37” у спектральній області 600–4000 cm^{-1} у таблетках KBr. ^1H , ^{13}C та ^{19}F ЯМР спектри знімали на приладах “Bruker Avance DRX 500 MHz”, “Bruker Avance 250 MHz” та “Bruker Avance II 300” на частотах 188.14, 125.73, 376.32, 400 та 500 МГц в ДМСО- d_6 чи CDCl_3 при 25 °C. Хімічні зсуви для ^1H ЯМР-спектроскопії наведено щодо сигналу тетраметилсилану ($\delta = 0$ м.ч.), ДМСО ($\delta = 2.5$ м.ч.) або CHCl_3 ($\delta = 7.25$ м.ч.). Як внутрішній стандарт для ^{19}F ЯМР-спектроскопії були використані CFCl_3 ($\delta = 0$ м.ч.) або ГФБ ($\delta = -164.9$ м.ч.). Хімічні зсуви для ^{13}C ЯМР-спектроскопії наведено щодо сигналу тетраметилсилану ($\delta = 0$ м.ч.), ДМСО ($\delta = 39.5$ м.ч.) або CHCl_3 ($\delta = 77.2$ м.ч.). УФ-спектри знімали на приладі Specord 210 (Analytikjena) в ДМФА.

2.6.2 Визначення характеристичної в'язкості полімерів. Характеристичну в'язкість розчинів полімерів визначали за допомогою віскозиметра Убеллоде в концентрованій H_2SO_4 або ДМФА при температурі 30 °C.

2.6.3 Молекулярно-масові характеристики сполук. Молекулярно-масові характеристики ФПАМ встановлювали методом ГПХ за допомогою хроматографа Waters системи Breeze 1515. Для дослідження використовувалися дві з'єднані послідовно колонки Waters Styragel HR 3 THF внутрішнім діаметром 4,6 мм та довжиною 300 мм, які були наповнені полістирольним гелем з середнім розміром частинок 5 μm . Вимірювання проводили за температури 35 °C, швидкість потоку елюенту становила 0,3 мл/хв. Для аналізу використовували 0,25 % розчин полімеру в ТГФ об'ємом 75 μL .

2.6.4 Теплофізичні вимірювання. Питому теплоємність ФПАМ визначали за допомогою ДСК на приборі Du Pont Instruments model

912DSC при швидкості нагрівання зразків 20 град/хв. Похибка вимірювання не перевищувала 3 %.

2.6.5 Визначення стійкості полімерів до термоокиснювальної деструкції. Стійкість полімерів до термоокиснювальної деструкції здійснювали за допомогою ТГА на приладі Du Pont Instruments model 951TGA (США) при швидкості нагрівання 20 град/хв в області температур 25-1000 °С. Наважки полімерів становили 100 мг.

2.6.6 Рентгенографічні дослідження. Особливості структурної організації синтезованих ФПАМ досліджували методом ширококутової рентгенівської дифракції за допомогою дифрактометру ДРОН-4-07, рентгенооптична схема якого виконана «на проходження» первинного пучка випромінювання через досліджуваний зразок полімеру. Мікрогетерогенну структуру (на нанорозмірному рівні) досліджували методом малокутового розсіювання рентгенівських променів за допомогою камери КРМ-1, щілинна колімація первинного пучка випромінювання якої виконана за методом Краткі. Геометричні параметри камери задовольняли умови нескінченної висоти колімаційної щілини [97]. Профілі інтенсивності нормували на величину розсіюючого об'єму зразка і на фактор ослаблення первинного пучка випромінювання досліджуваним зразком полімеру. Рентгеноструктурні дослідження проводили в CuK_α випромінюванні, монохроматизованому Ni- фільтром за $T = 22 \pm 2$ °С.

2.6.7 Дослідження здатності ПАМ до термотропного мезоморфізму. Вивчення здатності ФПАМ до термотропного мезоморфізму проводили методом поляризаційної-оптичної мікроскопії з використанням поляризаційно-оптичного мікроскопу Olympus BX51 разом з високоточною пічкою HS1, Instec, Inc.

З метою встановлення термотропної поведінки синтезованих ФПАМ, на їхній основі попередньо були підготовленні комірки типу «сендвіч» за стандартною методикою [98]. Спочатку скляні підкладки мили у водному

розчині детергенту Alcopox протягом 10 хвилин при температурі 60 °C і сушили при 100 °C. На висушені скляні підкладки, в якості орієнтуючого шару, наносили поліїмід PI-2555 з розчину ДМФА методом центрифугування при швидкості 1500 об/хв. Далі скляні підкладки з шаром поліїмиду сушили 2 хв при 100 °C і 1 год при 180 °C після чого натирали металевим блоком покритим тканиною. Досліджуваний полімер поміщали між двома скляними підкладками з антипаралельним напрямком натирки для оптичних спостережень.

Готову комірку поміщали у пічку з регульованою температурою та під поляризаційно-оптичний мікроскоп. Так, при збільшенні температури вище температури фазового переходу (значення яких отримані з ДСК), спостерігався перехід полімерів в РК фазу, при цьому через зразок при розгляді у схрещених поляризаторах (в зразку присутнє двозаломлення) проходить світло і спостерігається рівномірна текстура, що вказує на наявність впорядкованості по аналогії з неполімерними рідкими кристалами [99]. Подальше зростання температури приводить до зникнення подвійного променезаломлення, що вказує на перехід до ізотропної фази.

РОЗДІЛ 3

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 [35]. У даній роботі проведено синтез двох типів біфункціональних азометинвмісних мономерів, а саме нуклеофільного та електрофільного характеру з центральними ядрами ТФБ або ОФБ. В першому випадку були отримані мономери з кінцевими гідроксильними групами, а в другому з – моно- або пентафторфенільними групами.

3.1 Синтез ізомерних фторованих в ядро азометинвмісних бісфенолів (АБ-1 – АБ-3)

Розроблено спосіб синтезу ізомерних азометинвмісних бісфенолів АБ-1 – АБ-3, що містять фрагменти ТФБ, який базується на реакції ТФБ-вмісного діаміну ДА-1 з ізомерними гідроксибензальдегідами ГБА-1 – ГБА-3 (рис. 3.1). Відповідно були отримані АБ з гідроксильними групами в *пара*- (АБ-1), *мета*- (АБ-2) та *орто*-положенні (АБ-3).

При отриманні азометинвмісних бісфенолів АБ-1 – АБ-3 кінцеві мономери випадають з реакційної суміші під час кип'ятіння в етиловому спирті. Відзначимо, що вихід мономера АБ-1 в даних умовах не перевищував 20 %. Використання *пара*-толуолсульфокислоти при синтезі бісфенолу АБ-1 дозволило значно підвищити вихід вказаного мономера.

Синтезовані ізомерні бісфеноли АБ-1 – АБ-3 являють собою блідо-жовтий (АБ-1), безбарвний (АБ-2) або яскраво-жовтий (АБ-3) порошки, які розчиняються в полярних апротонних розчинниках, а саме ДМФА, ДМАА, ДМСО, N-МП.

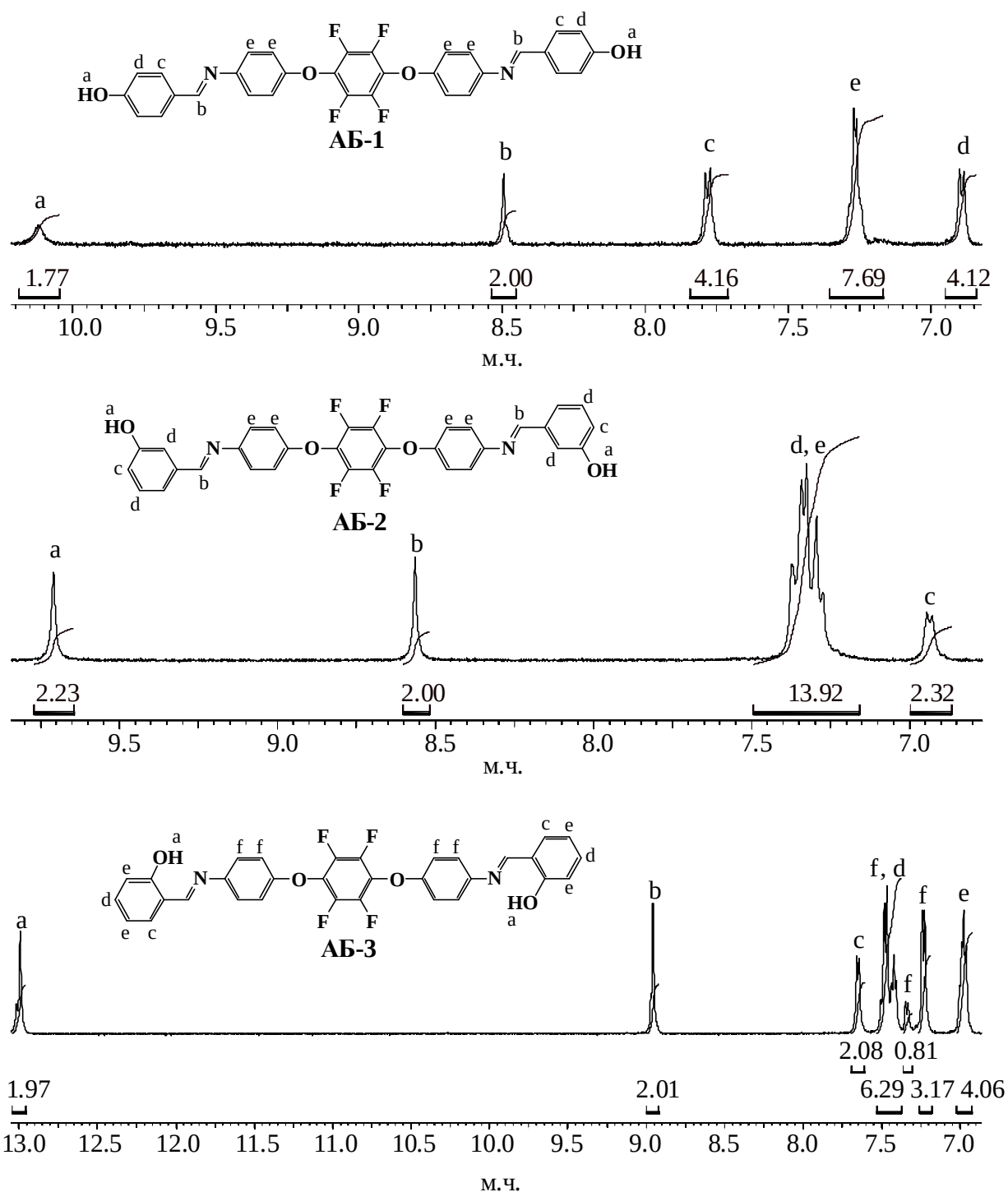


Рис. 3.2. ^1H ЯМР спектри азометинвмісних бісфенолів АБ-1 – АБ-3.

Наявність сигналу *a* у слабкому полі в області 9.71 – 12.99 м.ч. свідчить про присутність гідроксильних груп. Решта хімічних зсувів у ^1H ЯМР спектрах азометинвмісних бісфенолів вказують на присутність ароматичних протонів. При цьому для кожного з азометинвмісних мономерів спостерігається абсолютно різна картина розподілу сигналів,

що пов'язано з ізомерним розташуванням гідроксильних груп у цих сполуках.

Сpektри ^{13}C ЯМР мономерів АБ-1 та АБ-2 відповідають запропонованим структурам (рис. 3.3). У спектрах ^{13}C ЯМР синтезованих азометинвмісних бісфенолів знаходяться сигнали при 160.69 м.ч. (АБ-1) і 160.56 м.ч. (АБ-2), які відповідають атомам вуглецю азометинових груп 1.

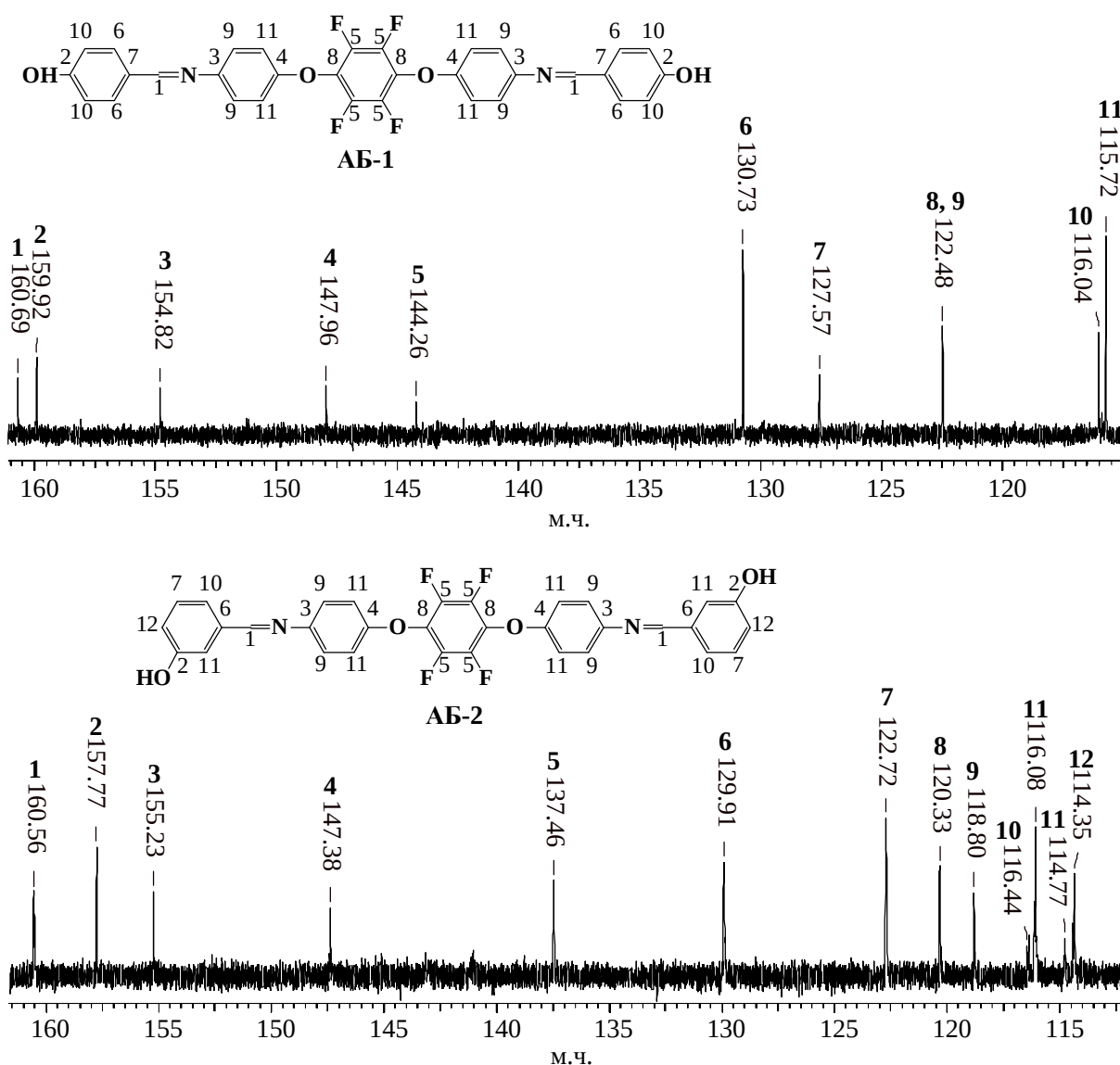


Рис. 3.3. ^{13}C ЯМР спектри азометинвмісних бісфенолів АБ-1 та АБ-2.

Також у ^{13}C ЯМР спектрах азометинвмісних фторованих в ядро бісфенолів присутній пік, що відповідає атому вуглецю С-ОН зв'язку, піки, що

відповідають атомам вуглецю C-F зв'язку та атомам вуглецю, котрі входять до складу ароматичних кілець.

У ^{19}F ЯМР спектрах мономерів АБ-1, АБ-2 та АБ-3 міститься по одному синглету *a* від чотирьох еквівалентних атомів фтору центральних ТФБ фрагментів (рис. 3.4).

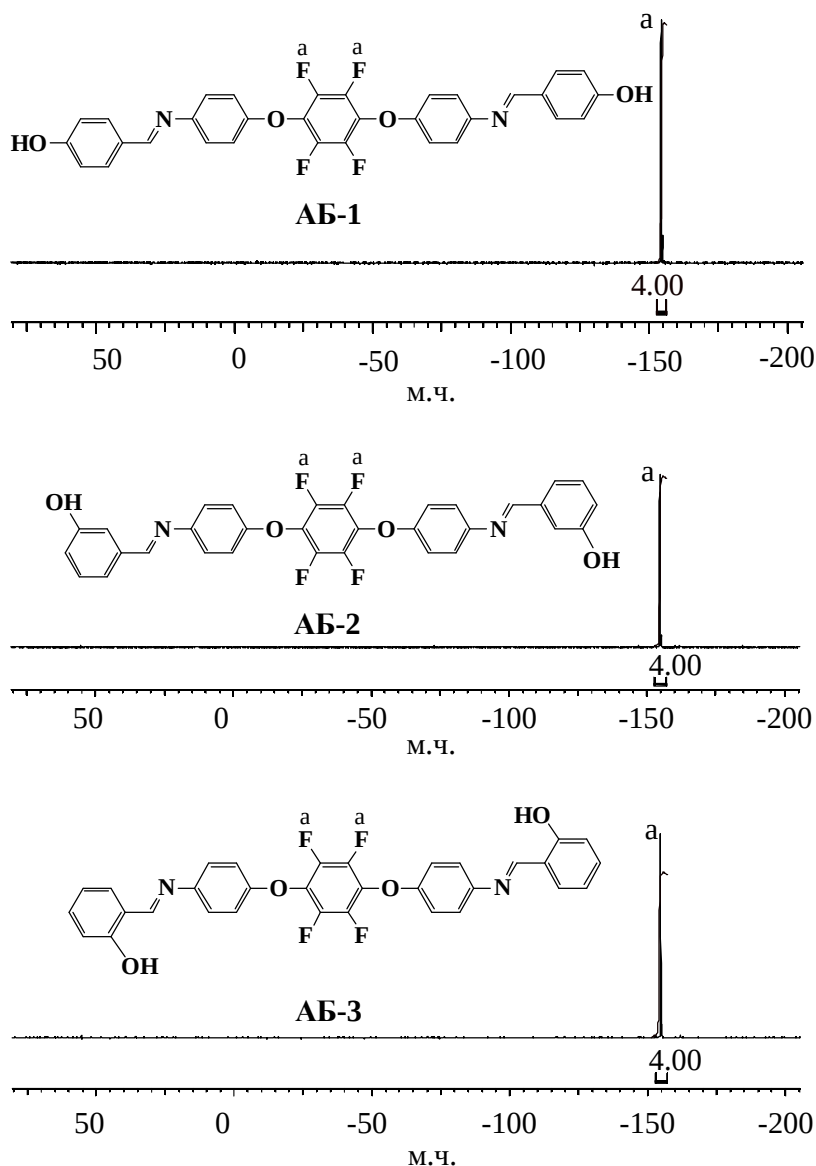


Рис. 3.4. ^{19}F ЯМР спектри азометинвмісних мономерів АБ-1 – АБ-3.

В ІЧ-спектрах синтезованих азометинвмісних бісфенолів АБ-1 – АБ-3 (рис. 3.5) присутні смуги поглинання в інтервалі частот $1604 - 1650\text{ cm}^{-1}$,

котрі відносяться до валентних коливань азометинових груп. Широкі смуги поглинання в області $3200 - 3400 \text{ см}^{-1}$ свідчать про наявність у складі синтезованих сполук гідроксильних груп (рис. 3.5). Смуги поглинання в інтервалі частот $1122 - 1243 \text{ см}^{-1}$ відносяться до валентних коливань етерного зв'язку. Наявність зв'язків $-\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}-$ ароматичних фрагментів у складі зазначених мономерів характеризують смуги поглинання в області $1490 - 1527 \text{ см}^{-1}$. Валентні симетричні та асиметричні коливання зв'язків C-H метиленових груп проявляються в інтервалі частот $2860 - 3068 \text{ см}^{-1}$. Смуги поглинання зв'язків C-F перфторароматичних фрагментів проявляються на спектрах у вигляді смуг високої інтенсивності в області $975 - 1025 \text{ см}^{-1}$ [100].

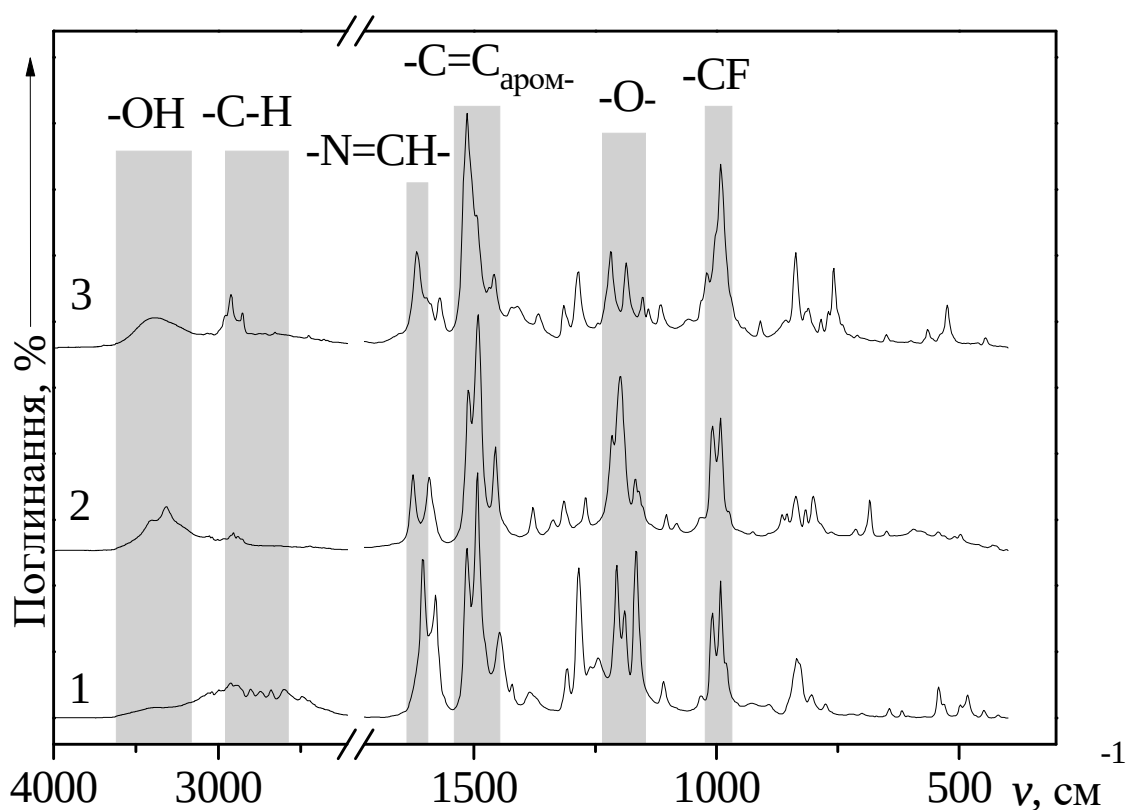


Рис. 3.5. ІЧ-спектри азометинвмісних мономерів: АБ-1 (крива 1), АБ-2 (крива 2) та АБ-3 (крива 3).

Згідно з даними УФ-спектроскопії величини $\lambda_{\text{макс.}}$ азометинвмісних бісфенолів АБ-1 – АБ-3 знаходяться в інтервалі значень 323 – 344 нм, що відповідає $\pi\text{-}\pi^*$ електронним переходам азометинових груп (рис. 3.6). Відзначимо, що на УФ-спектрі для сполуки АБ-3 (рис. 3.6, крива 3) присутні два максимуми поглинання, перший при 340 нм, а другий при 344 нм, що очевидно пов'язано з присутністю *транс*- і *цис*-ізомерних форм в синтезованому бісфенолі. Слід очікувати, що аналогічні спектральні характеристики матимуть і полімери на основі досліджуваних мономерів [101].

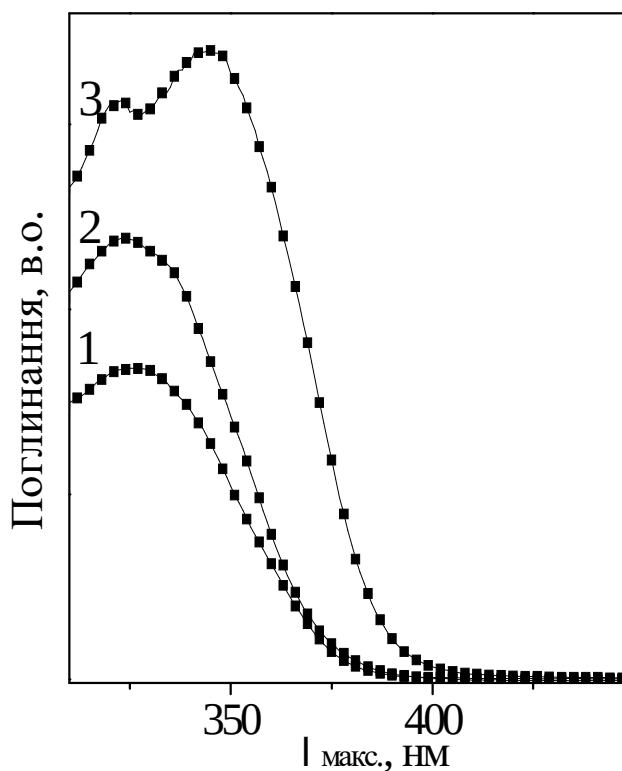


Рис. 3.6. УФ-спектри азометинвмісних мономерів АБ-1 (крива 1), АБ-2 (крива 2) та АБ-3 (крива-3).

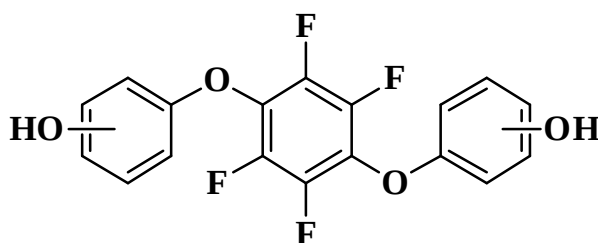
Відомо, що бісфеноли служать вихідними сполуками для синтезу поліетерів, поліарилатів, полікарбонатів та ін. При цьому кислотність бісфенолів є мірою їх реакційної здатності [102]. У зв'язку з цим представляло інтерес вивчити кислотні властивості отриманих бісфенолів АБ-1 – АБ-3. Однак через те, що синтезовані бісфеноли, а так само і їх солі

мають недостатню розчинність у водному середовищі, вивчити їхні кислотні властивості за допомогою титриметричного аналізу не вдалося.

Раніше [102-104] було встановлено, що між хімічними зсувами протонів гідроксильних груп в ^1H ЯМР спектрах знятих у ДМСО і відносною кислотністю для різної будови бісфенолів і фенолу існує залежність, яка виражена у вигляді кореляційного рівняння [104]:

$$\text{pK}_a = (20,9 - 0,86 \times \delta_{\text{ОН}}) \pm 0,1.$$

Відомо, що з ростом відносної кислотності бісфенолів хімічні зсуви протонів їхніх гідроксильних груп зміщуються в слабке поле [104, 105]. Наприклад, хімічні зсуви для ізомерних бісфенолів Б-1 – Б-3 (рис. 3.7) у ДМСО знаходяться в області 9.28 – 9.74 м.ч. (табл. 3.1) [104, 105].



Б-1 (*пара-*), **Б-2** (*мета-*) та **Б-3** (*орто-*)

Рис. 3.7. Ізомерні фторовані в ядро бісфеноли Б-1 – Б-3 [104, 105].

В таблиці 3.1 наведені значення pK_a для ДМСО бісфенолів Б-1 – Б-3 та АБ-1 – АБ-3.

Таблиця 3.1

Кореляційна залежність між pK_a і величинами хімічних зсувів гідроксильних груп в ДМСО

Бісфеноли	$\delta_{\text{ОН}}$, м.ч. (в ДМСО)	pK_a	Література
1	2	3	4
Б-1	9.74	12.52	[104, 105]
Б-2	9.73	12.53	
Б-3	9.28	12.91	

Продовж. табл. 3.1

1	2	3	4
АБ-1	10.12	12.20	
АБ-2	9.71	12.55	-
АБ-3	12.99	9.73	

В синтезованих азометинвмісних бісфенолах АБ-1 – АБ-3 хімічні зсуви протонів ОН-груп перебувають в інтервалі 9.71 – 12.99 м.ч. (табл. 3.1).

Виходячи з вище представленого рівняння, було знайдено, що значення pK_a для АБ-1 – АБ-3 знаходяться в діапазоні 9.73 – 12.20 м.ч. (табл. 3.1). Як видно з даних представлених в таблиці 3.1 включення азометинових груп до складу бісфенолів АБ-1 та АБ-2, в порівнянні з бісфенолами Б-1 та Б-2, майже не впливає на величину їх pK_a . Проте вплив азометинових груп на *орто*-розташовані гідроксили (в АБ-3) в порівнянні з бісфенолом Б-3 веде до значного пониження значення pK_a , що вказує на зростання кислотних властивостей його фенольних фрагментів (табл. 3.1).

Отримані мономери можуть бути перспективними при отриманні поліарилатів [104, 105], поліетерів [82, 106] та інших полімерів. У той же час збільшення ступеня ароматичності бісфенолів АБ-1 – АБ-3 у порівнянні з Б-1 – Б-3 дозволяє розширити способи їх модифікації по нефторованим ароматичним фрагментам.

Таким чином, розроблений спосіб синтезу фторованих в ядро азометинвмісних бісфенолів з ізомерним розташуванням гідроксильних груп. Показана можливість регулювання розчинності бісфенолів шляхом варіації ізомерії гідроксильних груп в їхньому складі. Вивчено оптичні властивості синтезованих мономерів методом УФ спектроскопії. Досліджено кислотні властивості отриманих бісфенолів АБ-1 – АБ-3.

3.2 Синтез азометинвмісних мономерів з ТФБ та ОФБ центральними ядрами і *n*-фторфенільними кінцевими фрагментами (БАМ-1 та БАМ-2)

Розроблений спосіб синтезу біс(*n*-фторфеніл)азометинвмісних мономерів БАМ-1 та БАМ-2, що містять перфторовані моно- або біфеніленові центральні ядра та кінцеві *n*-фторфенільні фрагменти ґрунтується на взаємодії фторовмісних *мета*-заміщених діамінів ДА-2 та ДА-4 з *пара*-фторбензальдегідом *n*-ФБА (рис. 3.8).

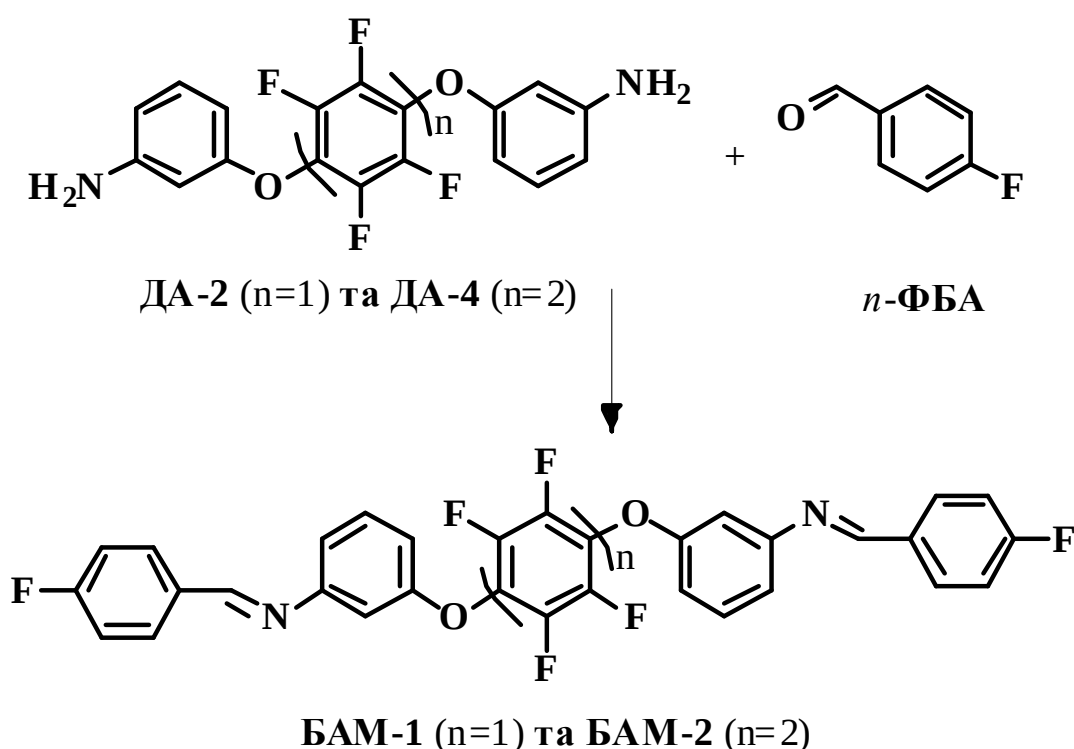


Рис. 3.8. Схема синтезу біс(*n*-фторфеніл)азометинвмісних мономерів БАМ-1 та БАМ-2.

Як було показано раніше, використання мономерів з *мета*-феніленовими фрагментами дозволяє отримати полімери, які володіють покращеними розчинністю і молекулярно-масовими характеристиками, а також механічними властивостями ніж полімери на основі мономерів з *пара*- або *орто*-феніленовими блоками [107]. Тому нами були обрані в

якості вихідних мономерів діаміни, що містять аміно-групи в *мета*-положенні.

При отриманні азометинвмісних БАМ-1 та БАМ-2 кінцеві мономері випадають з реакційної суміші під час кип'ятіння в етиловому спирті.

Синтезовані мономері БАМ-1 та БАМ-2 являють собою порошки білого кольору, які добре розчинні у полярних апротонних розчинниках з високою точкою кипіння (ДМФА, ДМАА, ДМСО, N-МП) і не розчинні в ТГФ, хлороформі, дихлорметані, метанолі, етанолі, ізопропіловому спирті, толуолі, бензолі і *n*-гексані.

Хімічна будова отриманих мономерів досліджена за допомогою методів ^1H ЯМР, ^{19}F ЯМР, ІЧ- та УФ-спектроскопії. У спектрах ^1H ЯМР азометинвмісних сполук знаходиться синглет *a* при 8.61 м.ч. для БАМ-1 та 8.63 м.ч. для БАМ-2, який відповідає двом протонам $-\text{CH}=\text{N}-$ групи (рис. 3.9).

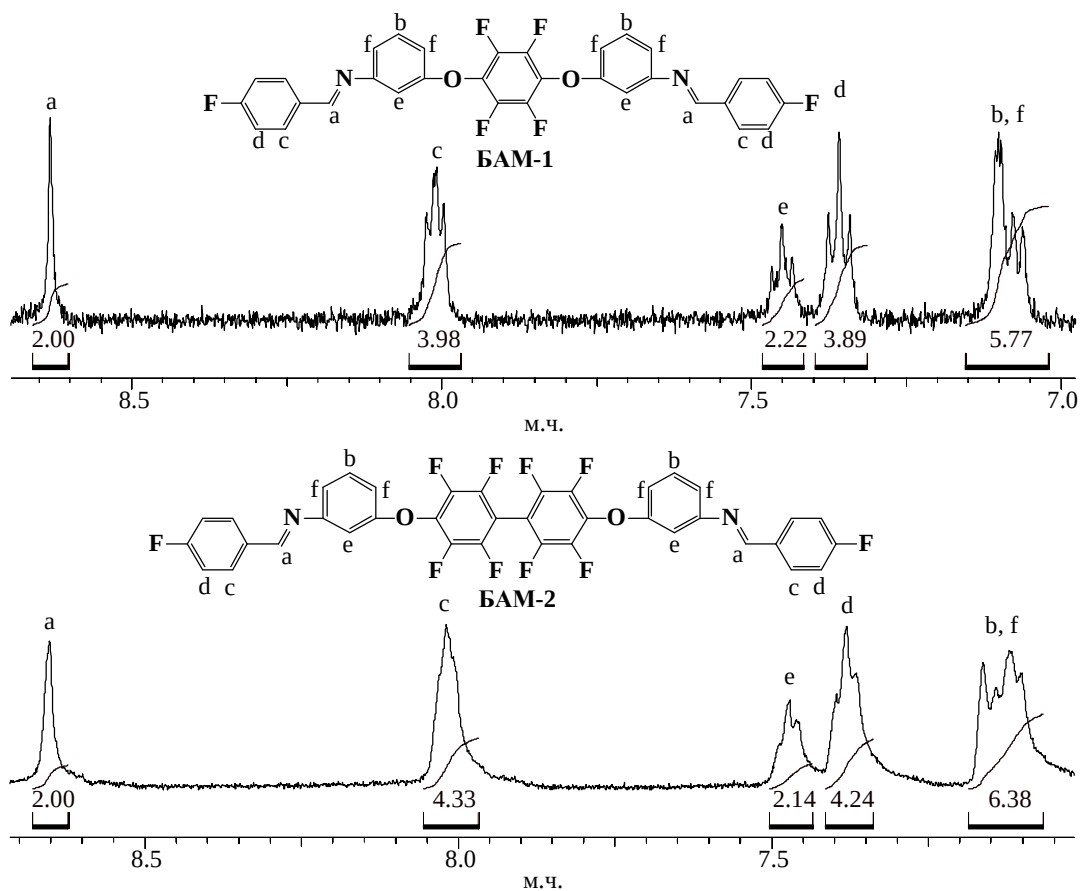


Рис. 3.9. ^1H ЯМР спектри азометинвмісних мономерів БАМ-1 та БАМ-2.

Решта хімічних зсувів у ^1H ЯМР спектрах вказують на присутність ароматичних протонів ($b - f$). При цьому для кожного з азометинвмісних мономерів спостерігається різна картина розподілу сигналів, що пов'язано з впливом фрагментів ТФБ і ОФБ.

У ^{19}F ЯМР спектрі мономера БАМ-1 міститься один синглет a від чотирьох еквівалентних атомів фтору центрального ТФБ фрагмента, а в спектрі БАМ-2 присутні два еквівалентні синглети a' та a'' , які відповідають атомам фтору в *мета*- і *орто*-положенні ОФБ фрагмента. При цьому в ^{19}F ЯМР спектрах мономерів БАМ-1 і БАМ-2 присутній додатковий синглет b , що відповідає двом кінцевим ароматичним атомам фтору (рис. 3.10).

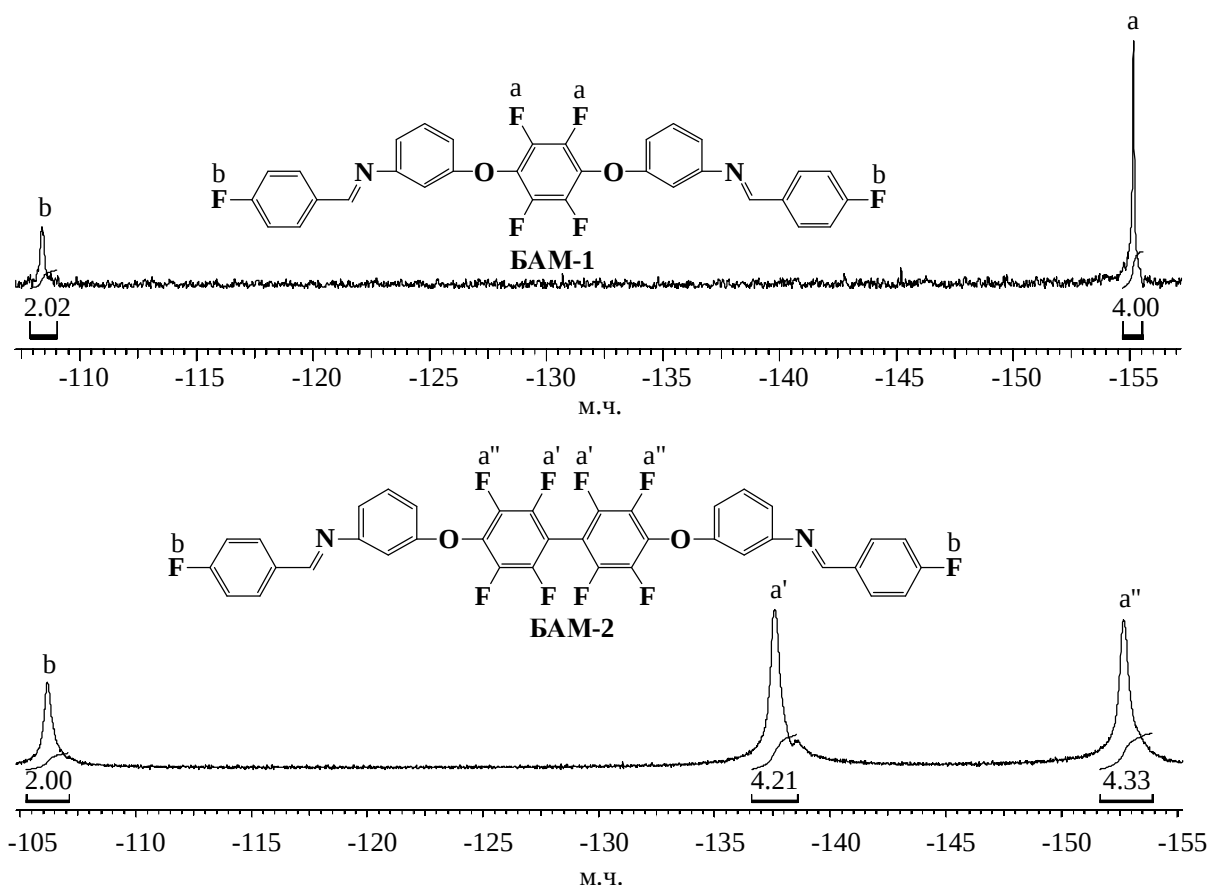


Рис. 3.10. ^{19}F ЯМР спектри азометинвмісних мономерів БАМ-1 та БАМ-2.

В ІЧ-спектрах синтезованих мономерів БАМ-1 та БАМ-2 присутні смуги поглинання при частоті 1633 см^{-1} та 1632 см^{-1} відповідно, які вказують на наявність у їхньому складі $-\text{CH}=\text{N}-$ груп (рис. 3.11). Присутність смуг поглинання в ІЧ-спектрах БАМ-1 та БАМ-2 в області $1203 - 1270\text{ см}^{-1}$ викликано валентними коливаннями зв'язку Ar-O-Ar , а валентні коливання ароматичних $-\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$ зв'язків спостерігаються в інтервалі частот $1510 - 1478\text{ см}^{-1}$. Присутність груп C-F у складі отриманих мономерів вдалося ідентифікувати за наявністю смуг поглинання в області $1002 - 977\text{ см}^{-1}$ [100].

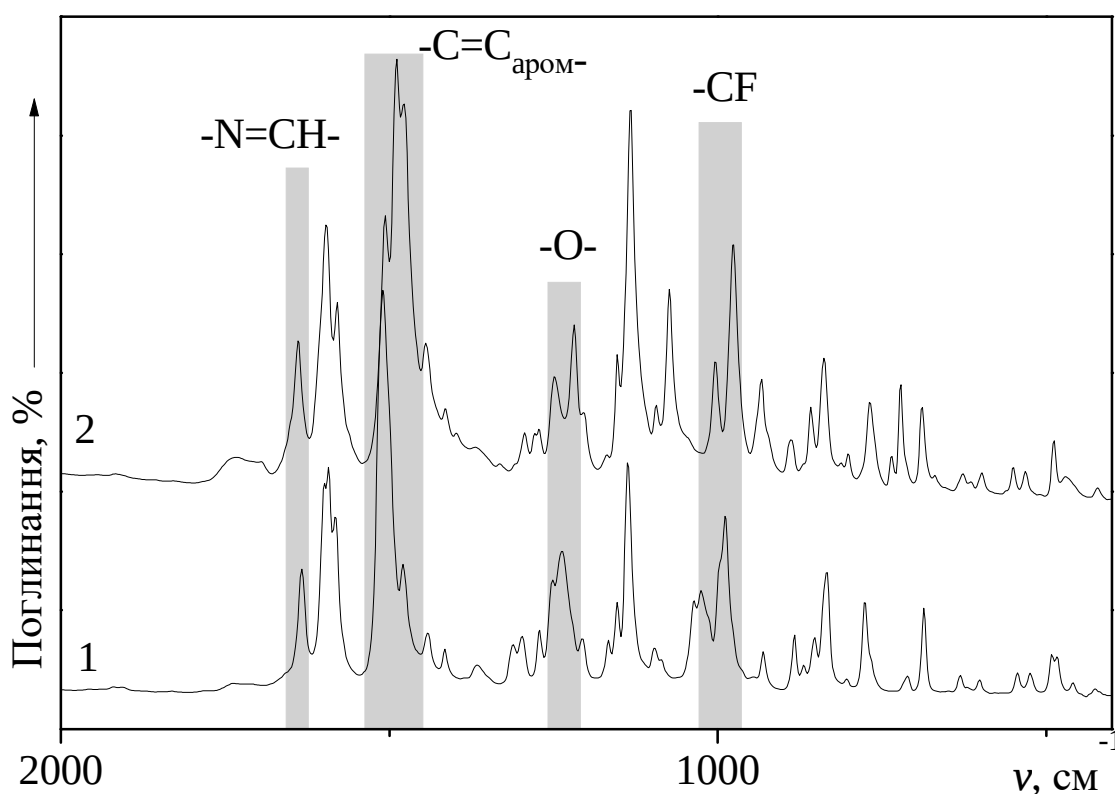


Рис. 3.11. ІЧ-спектри азометинвмісних мономерів: БАМ-1 (крива 1) та БАМ-2 (крива 2).

Згідно з даними УФ-спектроскопії, значення $\lambda_{\text{макс.}}$ для БАМ-1 становить 321 нм , а для БАМ-2 – 319 нм , що відповідає $\pi-\pi^*$ електронним переходам азометинових груп (рис. 3.12). Слід очікувати, що аналогічні

спектральні характеристики матимуть і полімери на основі досліджуваних мономерів [101].

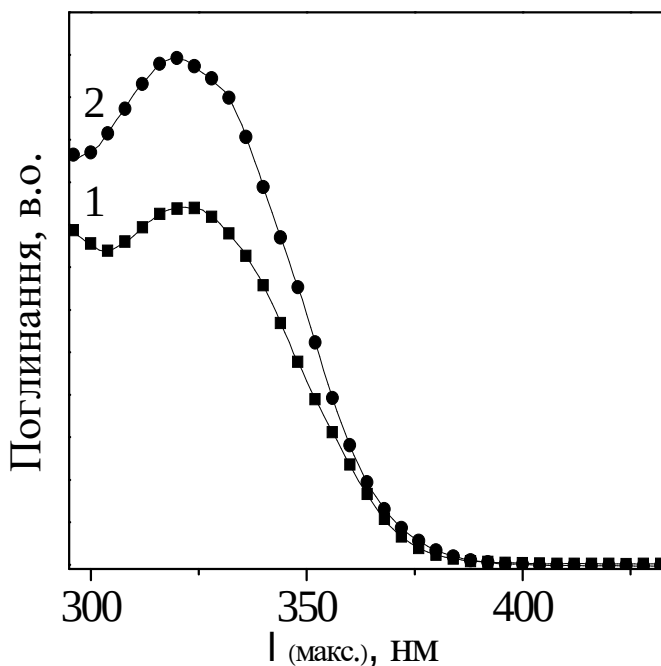


Рис. 3.12. УФ-спектри азометинвмісних мономерів: БАМ-1 (крива 1) та БАМ-2 (крива 2).

Таким чином, розроблений спосіб синтезу фторованих в ядро азометинвмісних мономерів, в яких 4,4'-тетрафторбензол або 4,4'-октафторбіфеніл діоксифенільні центральні блоки з'єднані з монофторфенілазометинвмісними кінцевими фрагментами. Вивчено оптичні властивості синтезованих мономерів методом УФ спектроскопії.

3.3 Синтез азометинвмісних мономерів з ТФБ та ОФБ центральними ядрами та пентафторфенілними кінцевими фрагментами (БАМ-3 та БАМ-4)

Спосіб синтезу біс(пентафторфеніл)азометинвмісних мономерів з ТФБ (БАМ-3) та ОФБ (БАМ-4) центральними ядрами ґрунтується на взаємодії фторовмісних *мета*-заміщених діамінів ДА-2 та ДА-4 з пентафторбензальдегідом ПФБА в середовищі бензолу (рис. 3.13).

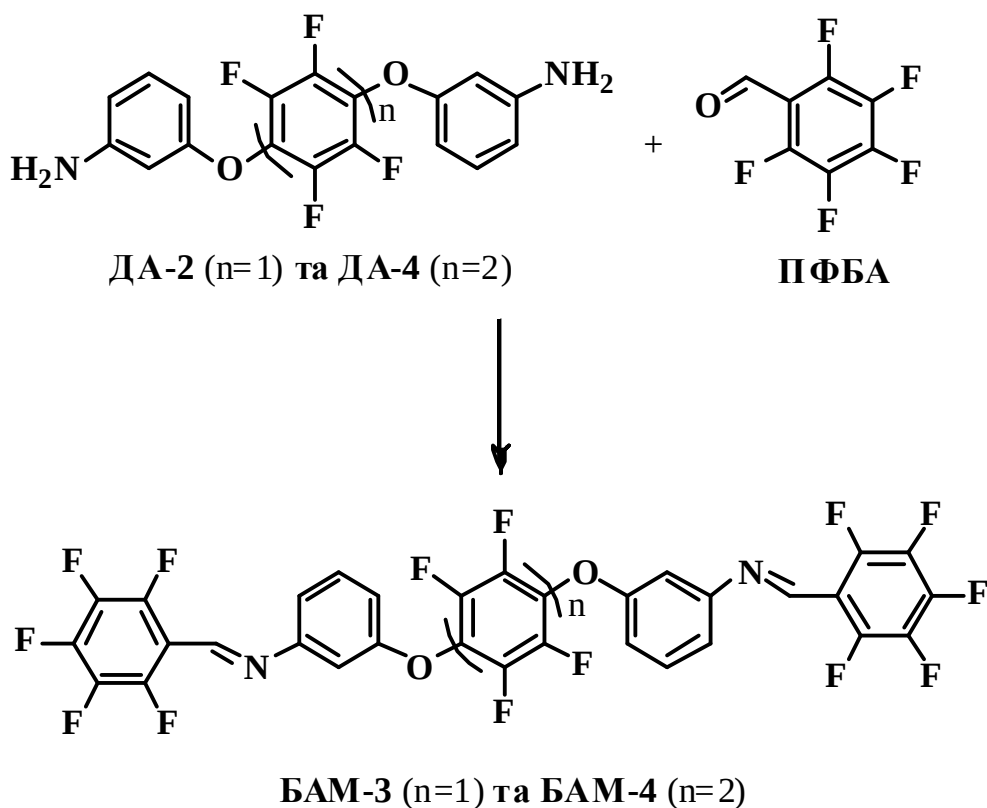


Рис. 3.13. Схема синтезу біс(пентафторфеніл)азометинвмісних мономерів БАМ-3 та БАМ-4.

При отриманні азометинвмісних БАМ-3 та БАМ-4 кінцеві мономері випадають з реакційної суміші під час кип'ятіння в бензолі.

Синтезовані мономері БАМ-3 і БАМ-4 являють собою блідо-жовті порошки. Відзначимо, що введення додаткових атомів фтору до складу вказаних мономерів дозволяє значною мірою підвищити їх розчинність в порівнянні з мономерами БАМ-1 та БАМ-2. Так сполуки БАМ-3 та БАМ-4 добре розчинні в широкому спектрі органічних розчинників, а саме ДМФА, ДМАА, ДМСО, N-МП етиловому, метиловому, ізопропіловому спиртах та хлорованих розчинниках.

Хімічну будову отриманих мономерів вивчено за допомогою методів ¹H ЯМР, ¹³C ЯМР, ¹⁹F ЯМР, ІЧ- та УФ-спектроскопії. У спектрах ¹H ЯМР азометинвмісних сполук знаходиться синглет *b* при 8.55 м.ч. для БАМ-3 та

8.57 м.ч. для БАМ-4, який відповідає двом протонам $-\text{CH}=\text{N}-$ групи (рис. 3.14). Решта хімічних зсувів у ^1H ЯМР спектрах вказують на присутність ароматичних протонів *c*, *d* та *e*. Як і очікувалось, в спектрах БАМ містяться один синглет і триплет, які відносяться до протонів *c* і *e* відповідно. Протони *d* повинні виявитись на спектрі двома дублетами. Проте останні знаходяться практично в одній області та лише трохи зміщені відносно один одного, утворюючи при цьому мультиплет.

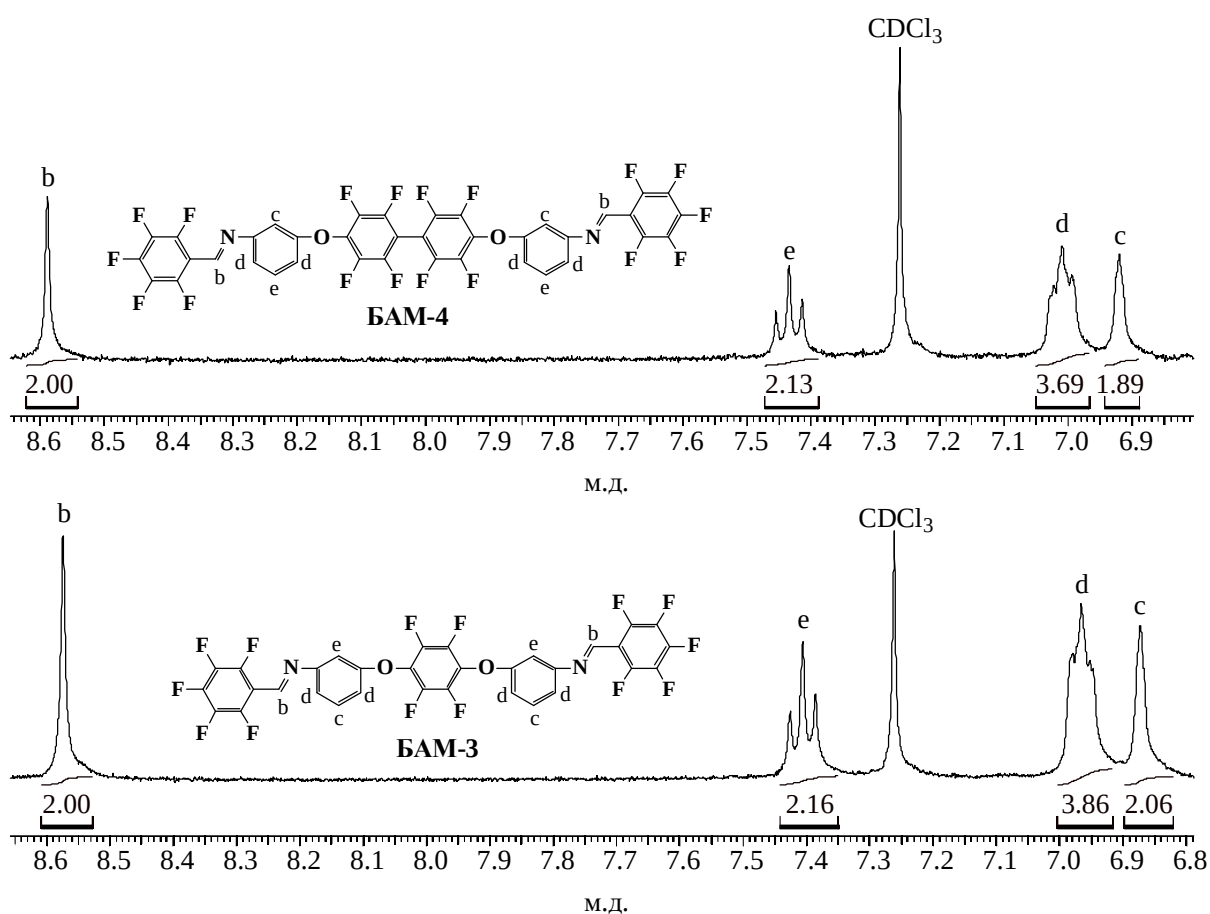


Рис. 3.14. ^1H ЯМР спектри азометинвмісних мономерів БАМ-3 та БАМ-4.

Спектри ^{13}C ЯМР мономерів БАМ-3 та БАМ-4 відповідають запропонованим структурам (рис. 3.15). У спектрах ^{13}C ЯМР синтезованих азометинвмісних мономерів знаходиться сигнал при 157.45 м.ч. для БАМ-3

та 157.17 м.ч. для БАМ-4, який відповідає атому вуглецю азометинових груп 1. Також у ^{13}C ЯМР спектрах азометинвмісних фторованих в ядро мономерів присутні піки, що відповідають атомам вуглецю С-Ф зв'язку та атомам вуглецю, котрі входять до складу ароматичних фрагментів.

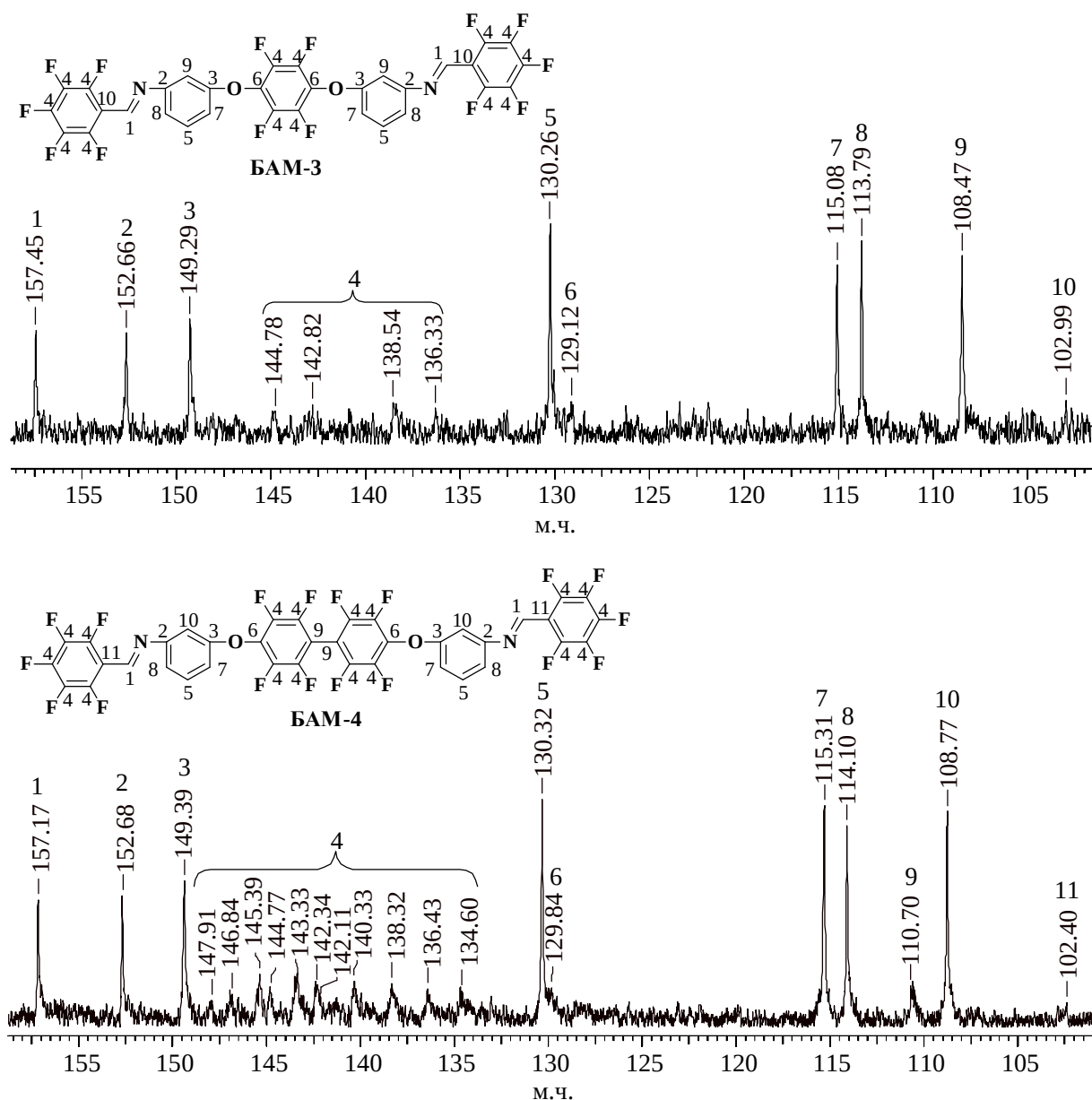


Рис. 3.15. ^{13}C ЯМР спектри азометинвмісних мономерів БАМ-3 та БАМ-4.

У ^{19}F ЯМР спектрі мономера БАМ-3 міститься один синглет а від чотирьох еквівалентних атомів фтору центрального ТФБ фрагмента, а в

спектрі БАМ-4 присутні два еквівалентні дублети a_1 та a_2 , які відповідають атомам фтору в *мета*- і *орто*-положенні ОФБ фрагмента. При цьому в ^{19}F ЯМР спектрах мономерів БАМ-3 і БАМ-4 присутні два додаткові мультиплети b та c і один триплет d , які відповідають кінцевим атомам фтору пентафторфенільних фрагментів (рис. 3.16).

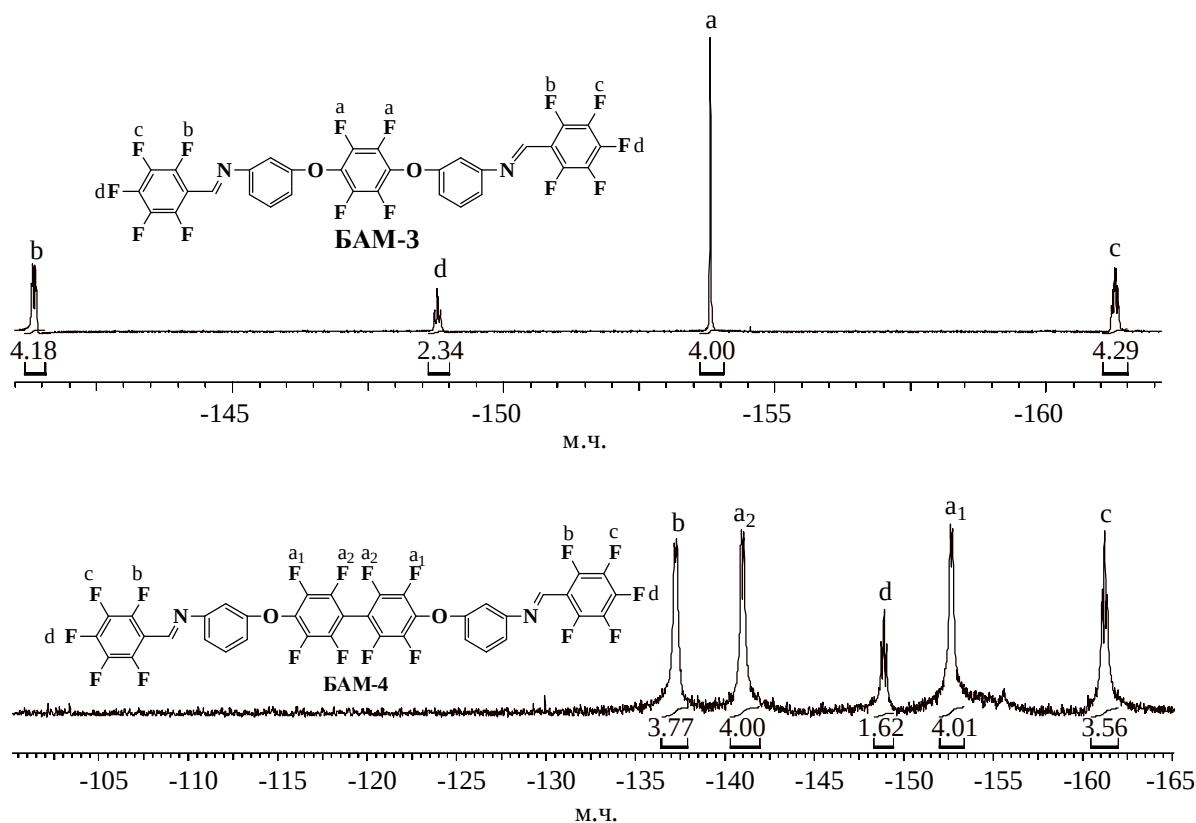


Рис. 3.16. ^{19}F ЯМР спектри азометинвмісних мономерів БАМ-3 та БАМ-4.

В ІЧ-спектрах синтезованих мономерів БАМ-3 та БАМ-4 присутні смуги поглинання при частоті 1625 cm^{-1} та 1627 cm^{-1} відповідно, які вказують на наявність у їхньому складі $-\text{CH}=\text{N}-$ груп (рис. 3.17). Наявність смуг поглинання в ІЧ-спектрах БАМ-3 та БАМ-4 при частоті 1122 cm^{-1} та 1228 cm^{-1} викликано валентними коливаннями зв'язку $\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}$, а коливання ароматичних $\text{C}-\text{C}_{\text{аром.}}$ зв'язків спостерігаються в інтервалі частот

1527 – 1490 cm^{-1} . Присутність груп C-F у складі отриманих мономерів визначається за наявністю смуг поглинання в області 1014 – 966 cm^{-1} [100].

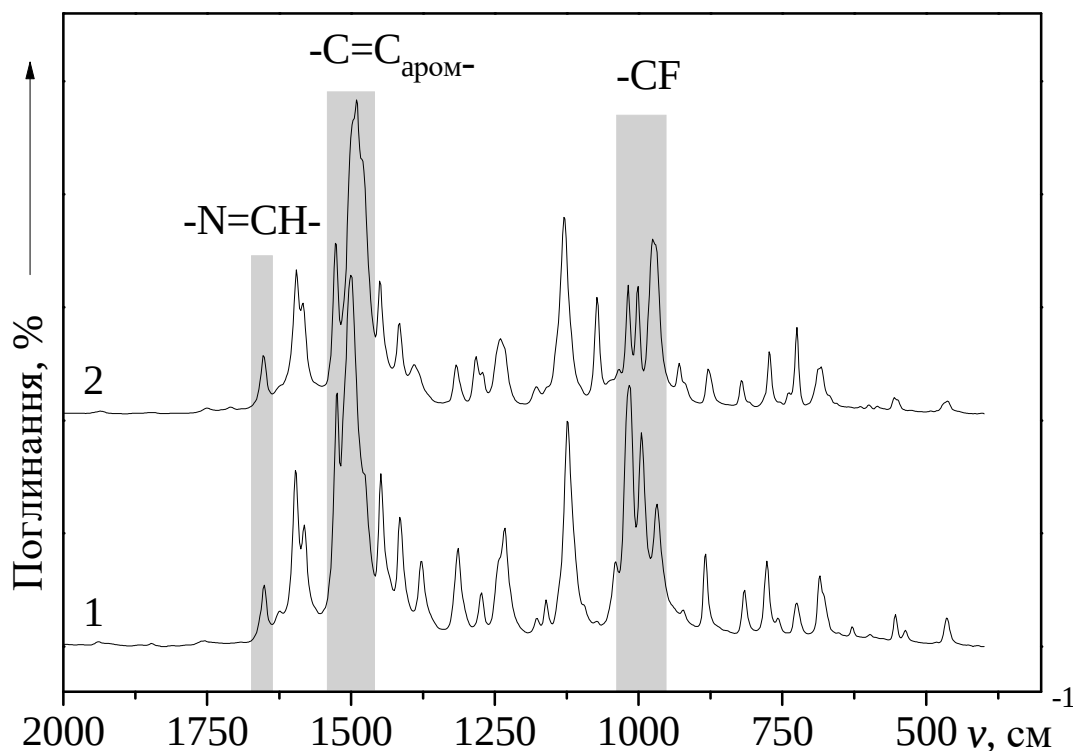


Рис. 3.17. ІЧ-спектри азометинвмісних мономерів: БАМ-3 (крива 1) та БАМ-4 (крива 2).

Згідно з даними УФ-спектроскопії значення $\lambda_{\text{макс.}}$ для БАМ-3 становить 320 нм, а для БАМ-4 – 318 нм, що відповідає π - π^* електронним переходам азометинових груп (рис. 3.18). Слід очікувати, що аналогічні спектральні характеристики матимуть і полімери на основі досліджуваних мономерів [101].

Таким чином, розроблений спосіб синтезу фторованих в ядро біядерних мономерів, в яких 4,4'-тетрафторбензол або 4,4'-октафторбіфеніл діоксифенільні центральні блоки з'єднані з пентафторфенілазометинвмісними кінцевими фрагментами. Вивчено оптичні властивості синтезованих мономерів методом УФ спектроскопії.

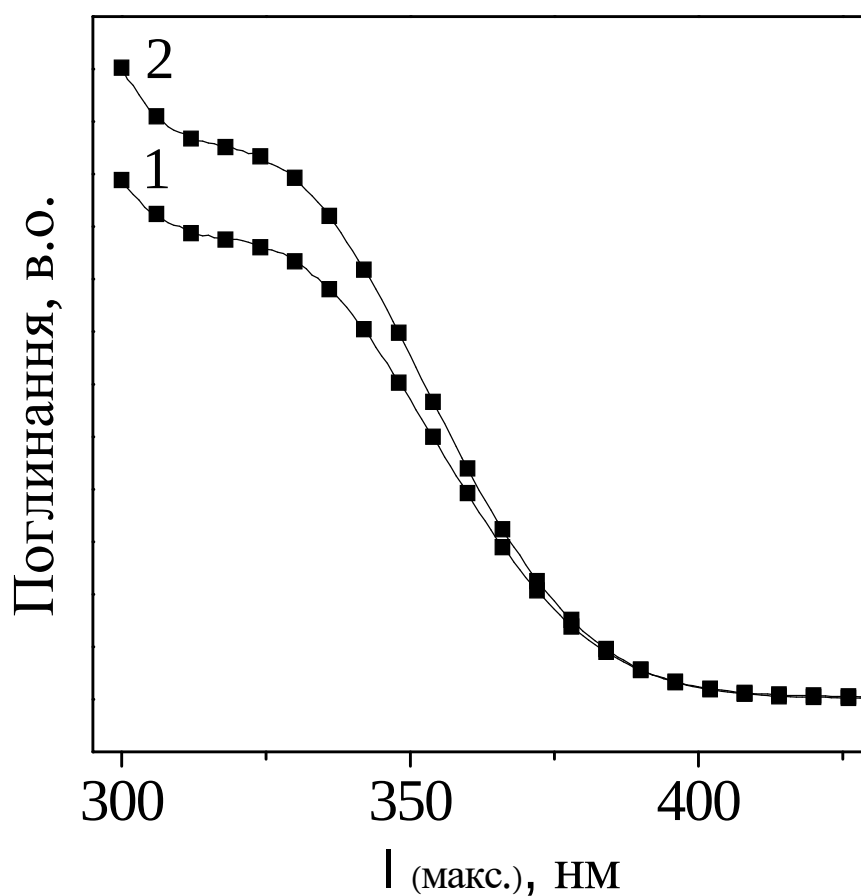


Рис. 3.18. УФ-спектри азометинвмісних мономерів БАМ-3 (крива 1) та БАМ-4 (крива 2).

Такий дизайн мономерів з нефторованими ароматичними фрагментами і високим вмістом атомів фтору дозволяє розширити способи функціоналізації як мономерів, так і полімерів на їхній основі шляхом полімераналогічних перетворень. Очевидно, що поєднання азометинових груп і атомів фтору у складі синтезованих сполук разом з підвищенням термостабільності надасть нові можливості регулювання електрооптичних та оптичних властивостей полімерів на їх основі.

РОЗДІЛ 4

СИНТЕЗ ІЗОМЕРНИХ ФПАМ З ВИКОРИСТАННЯМ ТРАДИЦІЙНОГО МЕТОДУ

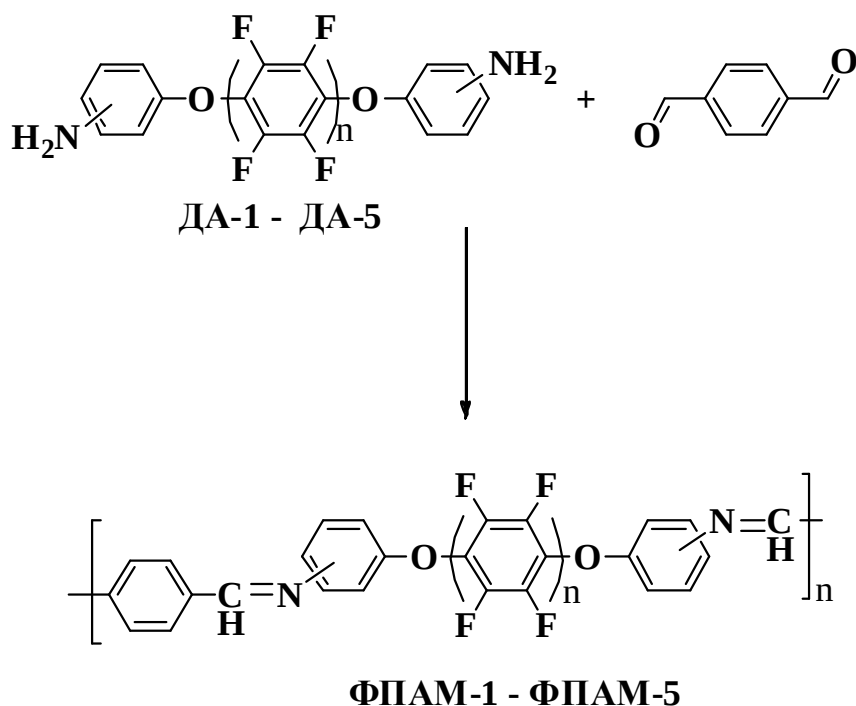
На сьогодні відомо лише два ПАМ з перфторароматичними фрагментами, отриманих в рамках традиційного методу. Перший синтезовано взаємодією 4,4'-діамінооктафторбіфенілу з терефталевим альдегідом, а другий – взаємодією тетрафтортерефталевого альдегіду з октилвмісним 1,4-фенілендіаміном [68, 70]. Проте властивості вказаних ПАМ надалі не вивчалися, очевидно, внаслідок їхньої обмеженої розчинності.

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

Розроблений спосіб синтезу ізомерних ФПАМ вздовж ланцюга яких чергуються фрагментами ТФБ або ОФБ ґрунтується на реакції терефталевого альдегіду з фторованими в ядро ізомерними діамінами. Такі діаміни містять аміногрупи в *пара*-, *мета*- і *орто*-положенні, відокремлені від перфторованого ядра оксифенільними фрагментами в якості подовжувачів ланцюга спряження (рис. 4.1).

Знаходження оптимальних умов отримання ФПАМ визначали на прикладі синтезу ФПАМ-1, змінюючи природу розчинника, температуру і тривалість реакції. Як видно з табл. 4.1, оптимальними умовами для синтезу ФПАМ-1 є проходження реакції при температурі 100 °С протягом 20 год в середовищі ДМФА. У даних умовах ФПАМ-1 був отриманий з максимальним виходом і значенням $[\eta]$, тому інші ФПАМ отримували при тих же умовах (табл. 4.1). Відзначимо, що використання як розчинника ДМФА при отриманні ФПАМ-1 – ФПАМ-5 дозволило отримати полімери

з більш високими виходами, а також значеннями $[\eta]$ ніж в ДМАА, ДМСО або N-МП.



де при $n=1$: ДА-1, ФПАМ-1 – *пара*-, ДА-2, ФПАМ-2 – *мета*-ізомери;
при $n=2$: ДА-3, ФПАМ-3 – *пара*-, ДА-4, ФПАМ-4 – *мета*-, ДА-5, ФПАМ-5 – *орто*-ізомери.

Рис. 4.1. Схема синтезу фторованих ФПАМ-1 – ФПАМ-5.

При отриманні ФПАМ-1 – ФПАМ-5 продукти реакції випадають з реакційного середовища через 5 – 15 хв залежно від будови вихідних мономерів. Винятком є ФПАМ-4, котрий випадає з реакційної суміші тільки після її охолодження. Слід вказати, що аналогічна картина, пов'язана з випадінням готового полімеру, спостерігається і для інших відомих в літературі ПАМ на основі терефталевого альдегіду [108-110].

Синтезовані ФПАМ-1 – ФПАМ-5 розчинні у сильних концентрованих кислотах, таких як сірчана і трифтороцтова. У той же час *мета*-ізомер ФПАМ-4 добре розчинний при кип'ятінні (з подальшим

випадінням при охолодженні) в полярних апротонних розчинниках, а саме ДМСО, ДМАА, ДМФА та N-МП.

Таблиця 4.1

Властивості синтезованих ФПАМ

ФПАМ	Умови реакції		Вихід, %	$[\eta]^*$, (дл/г)	T_g , ** °C	ΔT , °C	ΔC_p , кДж/(кг °C)
	T, °C	Час, год					
ФПАМ-1	20	5	75	0,11	-	-	-
	50	10	88	0,13	-	-	-
	100	20	94	0,42	>300	-	-
	150	20	92	0,19	-	-	-
ФПАМ-2	100	20	89	0,39	144	7,7	0,25
ФПАМ-3			91	0,37	>300	-	-
ФПАМ-4			90	0,44	166	7,5	0,13
ФПАМ-5			92	0,32	162	6,5	0,18

* $[\eta]$ – знайдена в H_2SO_4 при 30 °C; ** тут і далі значення T_g для полімерів визначені за результатами повторного сканування.

Недостатня розчинність більшості ПАМ може бути пов'язана з сильними міжмолекулярними взаємодіями полімерних ланцюгів і, як наслідок, високою щільністю упаковки їх полімерних макромолекул [111, 112]. Однак наявність некомпланарних ароматичних кілець ДФБ [113], а також присутність азометинових груп в *мета*-положенні для ФПАМ-4 дозволило поліпшити розчинність вказаного полімеру в порівнянні з рештою синтезованих полімерів. Через підвищену розчинність ФПАМ-4 такий полімер був отриманий і з найбільшим значенням $[\eta]$. Очевидно, що подальше підвищення розчинності може бути пов'язано зі зміною будови діальдегідної компоненти, в тому числі і введенням до її складу аліфатичних спейсерів та ізомерних фрагментів різної хімічної будови.

В ІЧ-спектрах синтезованих ФПАМ (рис. 4.2) з утворенням азометинового зв'язку $-\text{CH}=\text{N}-$ ($1621 - 1627 \text{ см}^{-1}$) зникають інтенсивні смуги поглинання в області $3200 - 3450 \text{ см}^{-1}$, які відносяться до валентних коливань NH_2 -груп, що свідчить про їхній вступ в реакцію.

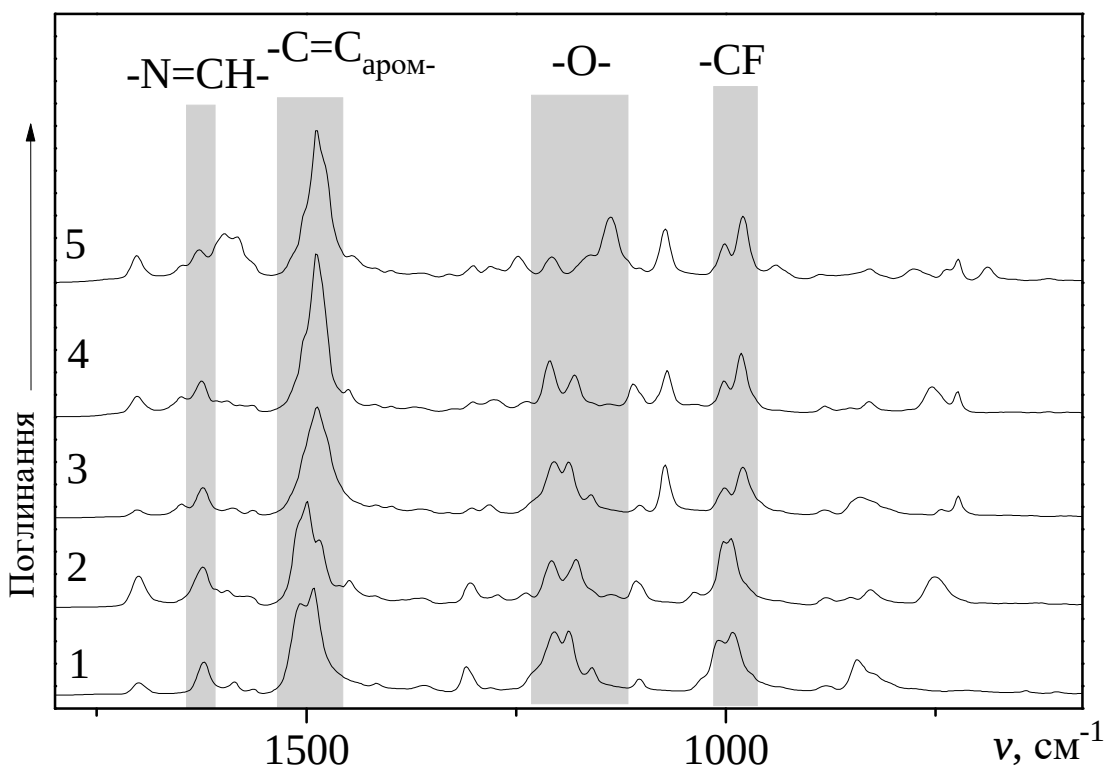


Рис.4.2. ІЧ-спектри синтезованих ФПАМ: ФПАМ-1 (1), ФПАМ-2 (2), ФПАМ-3 (3), ФПАМ-4 (4) та ФПАМ-5 (5).

Смуги поглинання в інтервалі частот $1205 - 1209 \text{ см}^{-1}$ відносяться до валентних коливань етерного зв'язку. Також у спектрах усіх ФПАМ присутні смуги поглинання в інтервалі частот $1486 - 1498 \text{ см}^{-1}$, які характерні для валентних коливань зв'язків $-\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}-$ ароматичних фрагментів. Смуги поглинання зв'язків $\text{C}-\text{F}$ перфторароматичних моно- та біфеніленових фрагментів ФПАМ проявляються на спектрах у вигляді смуг високої інтенсивності в області $979 - 991 \text{ см}^{-1}$ [100].

Температура склування за даними ДСК виявлена тільки для полімерів, синтезованих на основі діамінів з аміногрупами в *мета*- (ФПАМ-2 і ФПАМ-4) і *орто*-положенні (ФПАМ-5) (табл. 4.1, рис. 4.3).

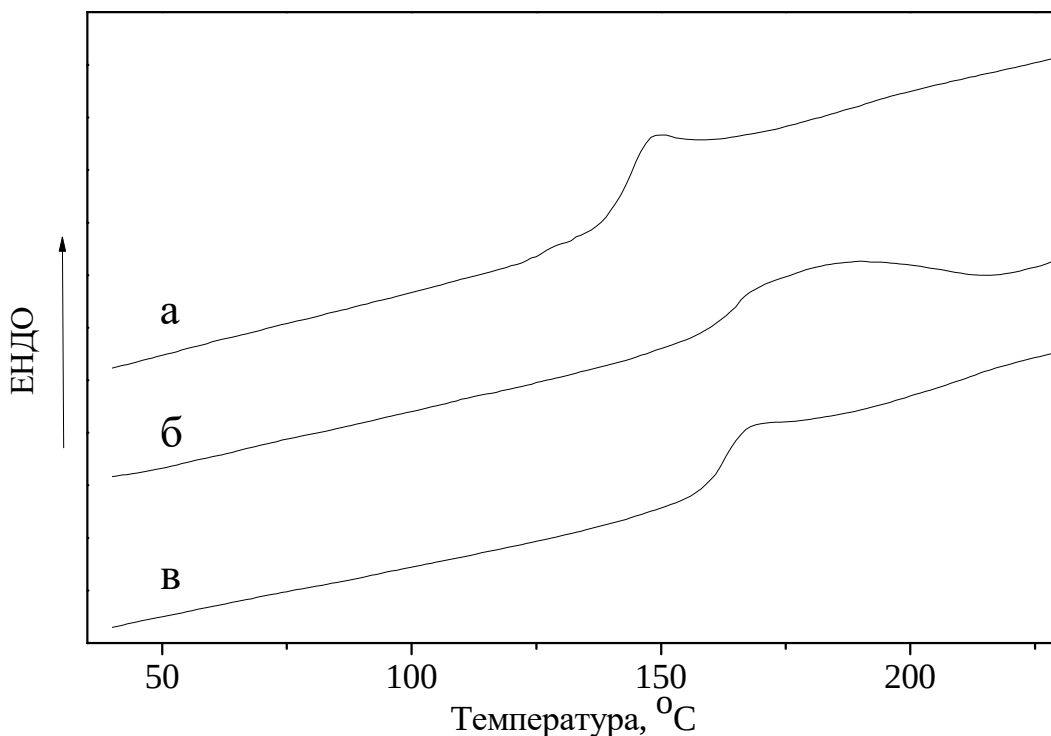


Рис. 4.3. Криві ДСК ФПАМ-2 (а), ФПАМ-4 (б), ФПАМ-5 (в)

У разі ж ФПАМ-1 і ФПАМ-3, отриманих з використанням *пара*-діамінів, температура склування не виявляється до 300 °C. З літературних даних відомо, що ПАМ з копланарними полімерними ланцюгами володіють високими значеннями T_g [114], які часто перевищують температуру розкладання досліджуваних сполук [110]. Дані ДСК полімерів ФПАМ-2 і ФПАМ-4 показують, що заміна фрагментів ТФБ на ОФБ веде до зростання температури склування і зниження стрибка теплоємності (табл. 4.1 та рис. 4.3). При цьому найменшим значенням ΔC_p володіє полімер отриманий з використанням *мета*-діаміну, який містить фрагменти ОФБ (ФПАМ-4), що вказує на більш високу жорсткість його полімерного ланцюга в порівнянні з ФПАМ-2 і ФПАМ-5 (табл.4.1). Інтервали температур склування для

ФПАМ-2 і ФПАМ-4, а також ФПАМ-5 близькі і знаходяться в межах 6,5 – 7,7 °С (табл. 4.1).

Дані ШКР показали, що ФПАМ-1 і ФПАМ-3 характеризуються дворівневою шаруватою кристалічною структурою (рис. 4.4). На це вказує прояв на рентгенівських дифрактограмах зразків ФПАМ-1 і ФПАМ-3 двох дискретних дифракційних максимумів різної інтенсивності (рис. 4.4 (а) та (б), криві 1).

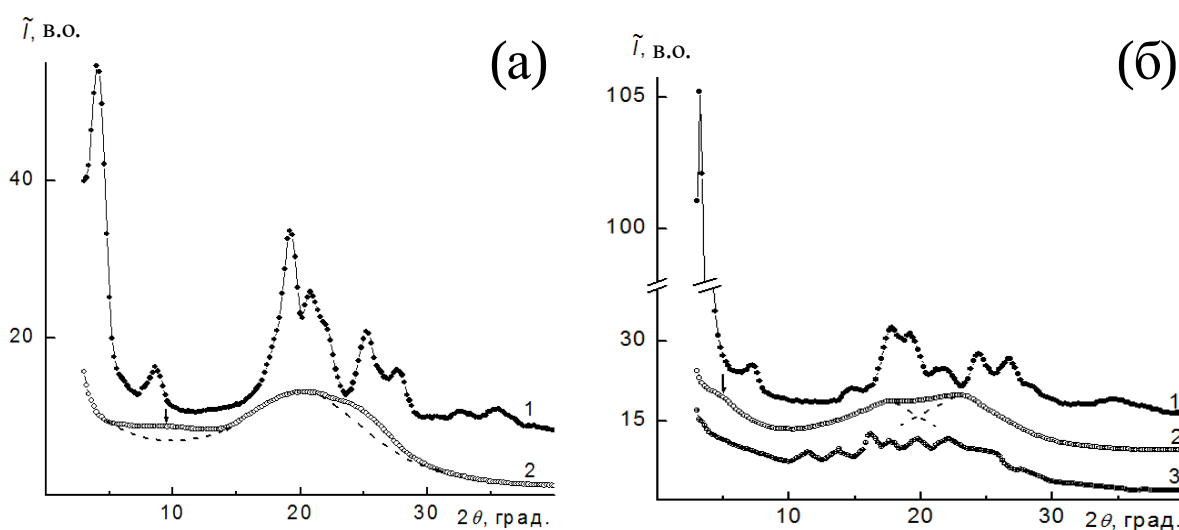


Рис. 4.4. Ширококутові рентгенівські дифрактограми (а): ФПАМ-1 (крива 1), ФПАМ-2 (крива 2); (б): ФПАМ-3 (крива 1), ФПАМ-4 (крива 2) та ФПАМ-5 (крива 3).

Для ФПАМ-1 кутове положення ($2\theta_m$) основного по інтенсивності дифракційного максимуму, що характеризує перший (основний) рівень шаруватої структури ($2\theta_{m1}$), складає 4,1 °, а вторинного по інтенсивності максимуму, що ідентифікує другий рівень шаруватої структури ($2\theta_{m2}$) – 8,6 ° (рис. 4.4 (а), крива 1). У випадку ФПАМ-3 значення $2\theta_{m1}$ становить 3,2 °, а $2\theta_{m2}$ – 7,2 ° (рис. 4.4 (б), крива 1). Зі співвідношення інтенсивностей цих дифракційних максимумів випливає, що кількість макромолекулярних шарів другого рівня для ФПАМ-1 в об'ємі зразка не перевищує 12 %, а для

ФПАМ-3 – 6 %, при цьому шарувата кристалічна структура ФПАМ-1 і ФПАМ-3 сформована переважно шарами першого рівня.

Середню відстань (d) між центрами шарів макромолекул першого (d_1) та другого (d_2) рівнів в об'ємі зразків ФПАМ-1 та ФПАМ-3 визначали за рівнянням Брегга:

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

де λ – довжина хвилі характеристичного рентгенівського випромінювання (для CuK_α $\lambda=0,154$ нм). Встановлено, що для ФПАМ-1 величина $d_1=1,96$ нм, а $d_2=1,03$ нм. У разі ФПАМ-3 значення d_1 і d_2 є значно більшими, ніж для ФПАМ-1, і складають 2,76 нм і 1,23 нм відповідно, що може бути пов'язано з введенням до складу полімеру некомпланарних фрагментів ОФБ.

Оцінку ефективного розміру (L) шаруватих кристалітів першого та другого рівнів (L_1 и L_2) для досліджуваних ФПАМ здійснювали за методом Шеррера [115, 116]:

$$L = K l (b \cos q_m)^{-1},$$

де K – постійна величина, значення якої залежить від форми кристалітів (для ламеллярних кристалітів $K = 1$, а при невідомій формі – $K = 0,9$), b – кутова півширина дифракційних максимумів при $2\theta_{m1}$ і $2\theta_{m2}$. Значення L_1 та L_2 наведені в таблиці 4.2. Відзначимо, що варіація перфторованої компоненти, як і ізомерне положення азометинових групи, суттєво не впливає на значення L (табл. 4.2).

Відносну величину ступеня кристалічності ФПАМ знаходили за методом, описаним в роботі [117]:

$$X_{кр} = Q_{кр}(Q_{кр} + Q_{ам})^{-1} \times 100,$$

де $Q_{кр}$ і $Q_{ам}$ – площа дифракційних максимумів дискретного типу і уявного аморфного гало (при $2\theta_m \sim 20^\circ$), що характеризують кристалічну і аморфну структуру ФПАМ відповідно, які знаходяться в інтервалі кутів розсіяння (2θ) від $10,8^\circ$ до 40° , що включає основну дифракційну картину.

Показано, що значення $X_{кр}$ залежить від будови фторованої компоненти та ізомерії азометинових груп в полімерному ланцюзі. Так ФПАМ-1 характеризується найбільшим значенням $X_{кр}$, яке складає 85 %. Найменшим значенням $X_{кр}$ (5 %) володіє ФПАМ-4 (табл. 4.2).

Таблиця 4.2

Структурні параметри синтезованих ФПАМ

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

* Ефективні розміри кристалітів, зазначені через дріб, розраховані за дифракційним максимумами при $2\theta_{m1}$ (чисельник) і $2\theta_{m2}$ (знаменник)

Ідентична дифракційна картина для ФПАМ-1 і ФПАМ-3 свідчить про практично однакову структуру полімерів. В той же час, для ФПАМ-2 і ФПАМ-4 характерна зовсім інша структура. Згідно з даними ШКР вони є в цілому аморфними, про що свідчить прояв двох близьких по кутовому положенню дифракційних максимумів дифузного типу. Для ФПАМ-2 основний по інтенсивності дифракційний максимум дифузного типу («аморфне гало») проявляється при $2\theta_m \approx 20,3^\circ$ (форма цього максимуму вказана пунктирними лініями), на тлі якого знаходиться менш інтенсивний дифузний максимум при $2\theta_m \sim 24^\circ$ (рис. 4.4 (а), крива 2). У разі ФПАМ-4 основний по інтенсивності дифракційний максимум дифузного типу знаходиться при $22,7^\circ$, а вторинний – $17,8^\circ$. Прояв на рентгенівських дифрактограмах двох дифракційних максимумів дифузного типу відповідає полімерам з розгалуженими макромолекулярними ланцюгами, які містять окрім основних макроланцюгів і бічні відгалуження. Останніми, з урахуванням хімічної будови макромолекул ФПАМ-2 і ФПАМ-4, можуть

бути *мета*-оксифенільні нефторовані фрагменти [107]. При проведенні аналізу рентгенівських дифрактограм ФПАМ-2 і ФПАМ-4 особливу увагу привертає характер зміни інтенсивності в області кутів розсіювання 2θ від $5,0^\circ$ до $13,5^\circ$, що дозволяє судити про наявність на дифрактограмах ФПАМ-2 і ФПАМ-4 дифракційних максимумів при $9,3^\circ$ і $5,0^\circ$ відповідно (рис. 4.4 (а) та (б) – вказані стрілкою). Ці максимуми вказують на слабкий прояв слоїстої структури, причому середня брегівська відстань між центрами шарів макромолекул становить $0,95$ нм (для ФПАМ-2) і $1,76$ нм (для ФПАМ-4). Проведена оцінка величини $X_{кр}$ показала, що вона не перевищує 10% для ФПАМ-2 і ФПАМ-4 (табл. 4.2). Відзначимо, що аналогічно *пара*-ізомерам (ФПАМ-1 і ФПАМ-3), серед *мета*-ізомерів (ФПАМ-2 і ФПАМ-4) більш високий ступінь кристалічності структури має полімер, отриманий на основі ТФБ-вмісного діаміну (табл. 4.2). При проведенні аналізу ширококутової рентгенівської дифрактограми зразка ФПАМ-5 встановлено, що він має виражену аморфно-кристалічну структуру (рис. 4.4 (б), крива 3 і табл. 4.2). Про це свідчить прояв на тлі уявного аморфного гало при $2\theta_m \sim 20^\circ$ значної кількості дифракційних максимумів дискретного типу в області кутів розсіювання від 10° до 30° . Оцінка величини $X_{кр}$ показала, що вона не перевищує 50% (табл. 4.2).

При проведенні досліджень мікрогетерогенної структури зразків ФПАМ-1 і ФПАМ-3 виявлено прояв на їх профілях інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів одного інтерференційного максимуму при $4,1^\circ$ і $3,5^\circ$ відповідно (рис. 4.5), який, за даними ШКР, характеризує перший рівень шаруватої структури зазначених зразків ФПАМ.

Аналіз профілів інтенсивності, представлених як на рис. 4.5, так і у вигляді графіків залежності $\tilde{I}(s)$ від s^3 згідно роботі [118], де $\tilde{I}$ – інтенсивність розсіювання при щільній колімації, а s – величина хвильового вектора в зворотному просторі ($s=1/d$), показав, що ФПАМ-1 і ФПАМ-3 характеризуються добре вираженою мікрогетерогенною

структурою, тобто існуванням в їх об'ємі значного за величиною контрасту електронної щільності $\Delta\rho$ ($\Delta\rho=\rho-\langle\rho\rangle$, де ρ , $\langle\rho\rangle$ – локальне і середнє її значення [118]), а, отже, наявністю псевдодвофазної структури.

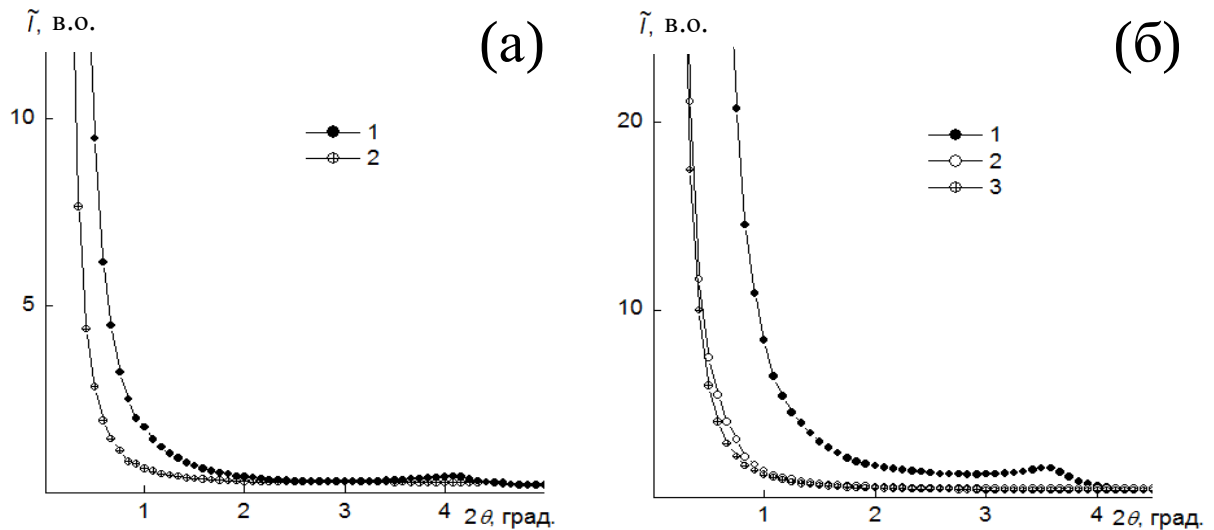


Рис. 4.5. Профілі інтенсивності малокутового розсіяння рентгенівських променів (а): ФПАМ-1 (крива 1), ФПАМ-2 (крива 2); (б): ФПАМ-3 (крива 1), ФПАМ-4 (крива 2), ФПАМ-5 (крива 3).

Оцінку величини ефективного розміру мікрообластей гетерогенності, існуючих в об'ємі зразків ФПАМ-1 – ФПАМ-5, проводили шляхом визначення такого структурного параметра як діапазон гетерогенності (range of inhomogeneity) l_p [119]. Цей параметр безпосередньо пов'язаний з середнім діаметром мікрообластей гетерогенності в двофазній системі ($\langle l_1 \rangle$ і $\langle l_2 \rangle$):

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

де φ_1 , φ_2 – об'ємні частки мікрообластей ($\varphi_1 + \varphi_2 = 1$).

Встановлено, що ефективний розмір мікрообластей гетерогенності l_p в об'ємі ФПАМ-1 і ФПАМ-3 є меншим за розміром, ніж у ФПАМ-2, ФПАМ-4 та ФПАМ-5 (табл. 4.2).

Важливою характеристикою мікрогетерогенної структури досліджених ФПАМ є відносний рівень гетерогенності структури. З цією

метою нами проведено розрахунок такого структурного параметра, як інваріант Порода Q' (для щільної колімації первинного пучка рентгенівських променів) [120]:

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

де q - величина хвильового вектора ($q=2\pi s$) у зворотному просторі. Цей параметр характеризує інтегральну інтенсивність розсіяння рентгенівських променів двофазної системи і має прямий зв'язок з середньоквадратичною флуктуацією електронної щільності ($\langle \Delta \rho^2 \rangle$) в її обсязі:

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

при цьому $\langle \Delta \rho^2 \rangle = \phi_1 \phi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2$,

де ρ_1, ρ_2 – електронна густина i -ої мікрообласті гетерогенності ($\langle \rangle, \mu$ - знаки усереднення і прямої пропорційності відповідно).

З порівняння отриманих значень інваріанта Q' (табл. 4.2) видно, що найбільш високим рівнем гетерогенності структури характеризуються ФПАМ-1 і ФПАМ-3, тоді як ФПАМ-2, ФПАМ-4 та ФПАМ-5 мають практично однакову величину цього структурного параметра.

Згідно з даними ТГА, температури початку розкладання ФПАМ-1 і ФПАМ-2, які відповідають 5 %-овій втраті маси, рівні 394 і 325 °C відповідно (табл. 4.3), що свідчить про їхню високу термічну стабільність. Як і очікувалося, підвищення концентрації атомів фтору в ФПАМ-3 та ФПАМ-4 приводить до зміщення інтервалу 5 %-ої втрати маси в область підвищених температур і складають 410 і 452 °C (табл. 4.3). Необхідно підкреслити, що при 400 °C синтезовані ФПАМ-1 – ФПАМ-5 зберігають більше 80 % своєї маси (табл. 4.3).

Втрата маси ФПАМ-1 – ФПАМ-5 відбувається у дві стадії (рис. 4.6). Перша стадія знаходиться в інтервалі 303 – 485 °C з найбільшою інтенсивністю втрати маси при 368 – 531 °C, що відповідає розкладанню азометинових груп. Більш швидка втрата маси відбувається на другій

стадії при температурі від 450 до 620 °С з максимальною втратою маси при 520 – 586 °С (рис. 4.6), яка відповідає розкладанню етерних зв'язків і ароматичних фрагментів. На жаль, для відомих в літературі ПАМ з фрагментами ТФБ і ОФБ дані ТГА не наведені [68, 70].

Таблиця 4.3

Термічні властивості ФПАМ

ФПАМ	T _{5%} , °С	T _{10%} , °С	T _{20%} , °С	T _{50%} , °С
ФПАМ-1	394	408	438	507
ФПАМ-2	325	358	500	560
ФПАМ-3	410	423	478	518
ФПАМ-4	452	506	557	579
ФПАМ-5	377	476	529	557

T_{5%}, 10%, 20% та 50% – температури 5 %, 10 %, 20 % та 50 %-ової втрати маси відповідно.

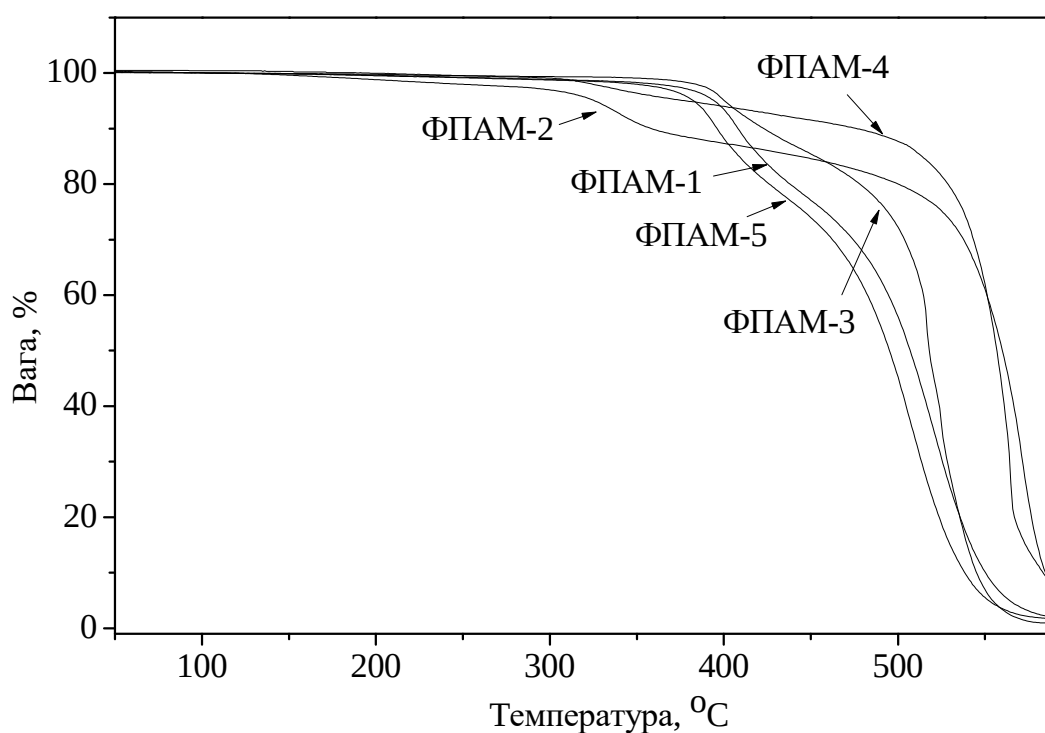


Рис 4.6. Криві термогравіметричного аналізу ФПАМ-1 – ФПАМ-5

Відзначимо, що кращу термоокислювальну стабільність серед усіх синтезованих ФПАМ має ФПАМ-4, який втрачає 50 % від маси при 579 °С (табл. 4.3, рис. 4.6).

Таким чином, розроблений спосіб синтезу ізомерних ФПАМ, у складі повторюваної ланки котрих містяться перфторовані моно- або біфеніленові фрагменти поряд з 1,4-бісазаметинфенільними блоками, що розділені нефторованими феніленоксидними групами, які одночасно з регулюванням властивостей відкривають можливість подальшої функціоналізації ФПАМ. Показано, що властивості та особливості структурної організації ФПАМ-1 – ФПАМ-5 залежать як від варіації фторованої компоненти (фрагменти ТФБ і ОФБ), так і від ізомерного положення азометинової групи щодо нефторованих феніленоксидних фрагментів. Так, ФПАМ-4 характеризується розчинністю при кип'ятінні в полярних апротонних розчинниках, тоді як інші ФПАМ розчинні лише в концентрованих кислотах. Встановлено, що досліджені ФПАМ є термостійкими полімерами, а їх температури склування для ФПАМ-2, ФПАМ-4 і ФПАМ-5 знаходяться в діапазоні температур 144 – 166 °С. Тоді як для ФПАМ-1 і ФПАМ-3, які мають *пара*-ізомерну будову, температури склування не проявляються до 300 °С включно. Структурні дослідження показали, що *пара*-ізомери (ФПАМ-1 і ФПАМ-3) є переважно високо кристалічними полімерами з вираженим проявом дворівневої слоїстої структури. У той же час *мета*-ізомери (ФПАМ-2 і ФПАМ-4) володіють переважно аморфною структурою з гранично слабким проявом слоїстої кристалічної структури. Для *орто*-ізомеру (ФПАМ-5) характерна аморфно-кристалічна структура. Очевидно, що підвищення кількості гнучких етерних зв'язків в структурі ФПАМ наряду зі збереженням *мета*-феніленових фрагментів дозволить отримати ФПАМ з покращеною розчинністю.

4.2 Синтез ФПАМ взаємодією ТФБ-вмісного діаміну з ізомерними алкілвмісними діарілдіальдегідами

Розроблений спосіб синтезу ізомерних ФПАМ вздовж ланцюга яких чергуються фрагменти ТФБ та аліфатичні спейсери різної довжини, а саме пентаметиленові та гексаметиленові, ґрунтується на реакції ТФБ-вмісного діаміну ДА-1 з ізомерними діальдегідами 1 – 4 (рис. 4.7). Такі діальдегіди містять альдегідні групи в *пара*- та *мета*-положенні, відокремлені від аліфатичних спейсерів оксиароматичними фрагментами.

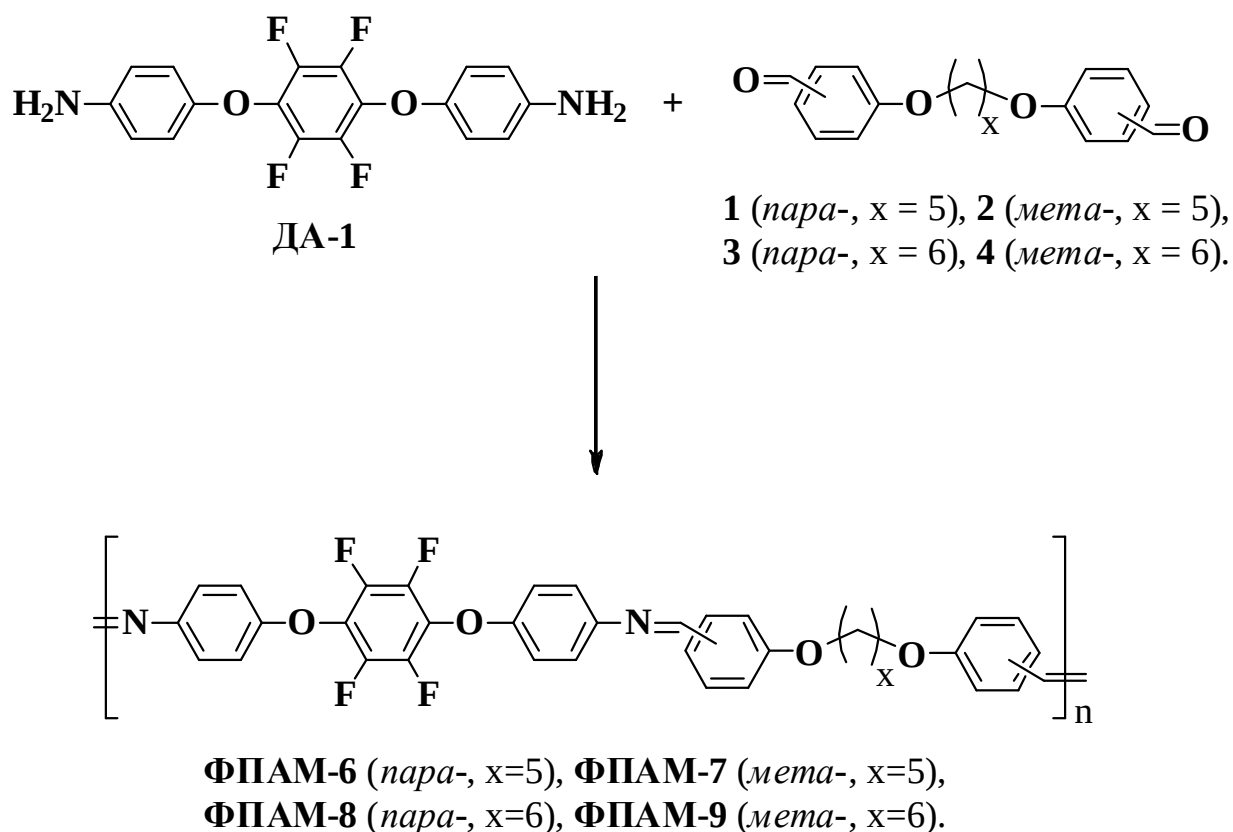


Рис. 4.7. Схема синтезу фторовімістних ФПАМ-6 – ФПАМ-9 з аліфатичні спейсерами.

Знаходження оптимальних умов отримання ФПАМ-6 – ФПАМ-9 визначали на прикладі синтезу ФПАМ-7, змінюючи тривалість та

температуру реакції, концентрацію вихідних мономерів в реакційному середовищі та природу розчинника. Оптимальними умовами для синтезу ФПАМ-7 є проходження реакції при кімнатній температурі в середовищі ДМАА з концентрацією мономерів 15 % протягом 48 год. У даних умовах ФПАМ-7 був отриманий з максимальним виходом і значенням $[\eta]$, тому інші ФПАМ отримували в аналогічних умовах (табл. 4.4). Відзначимо, що використання в якості розчинника ДМФА, ДМСО або N-МП при отриманні ФПАМ-6 – ФПАМ-9 не дозволило отримати вказані полімери з більш високим виходом, ніж в ДМАА.

Таблиця 4.4

Умови синтезу, виходи, значення $[\eta]$ та молекулярно-масові характеристики для ФПАМ-6 – ФПАМ-9

ФПАМ	Умови реакції			Вихід, %	$[\eta]$, дл/г	ГПХ		
	Т, (°C)	Час, год	Розчин- ник			M_n	M_w	M_w/M_n
ФПАМ-6	к.т.*	48	ДМАА	74	0,06**	- ****	- ****	- ****
ФПАМ-7	к.т.	48	ДМАА	53	0,19***	2900	8400	2,9
ФПАМ-8	к.т.	48	ДМАА	70	0,07**	- ****	- ****	- ****
ФПАМ-9	к.т.	48	ДМАА	57	0,20***	3100	8400	2,7

* к.т. – кімнатна температура; ** в H_2SO_4 при 30 °C; *** в ДМФА при 30 °C;

**** Полімери нерозчинні в ТГФ, що використовувався для ГПХ.

Полімери з *мета*-фрагментами ФПАМ-7 і ФПАМ-9 добре розчинні в ТГФ, $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , ДМФА при кімнатній температурі, а також в ДМСО, N-МП при підігріві з частковим випадінням з розчину після його охолодження і не розчинні в метанолі, етанолі, толуолі, бензолі і *n*-гексані (табл. 4.5). Проте всі синтезовані полімери (ФПАМ-6 – ФПАМ-9) добре розчинні у концентрованих кислотах, таких як сірчана і трифтороцтова.

Таблиця 4.5

Розчинність синтезованих полімерів

ФПAM	ТГФ	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	ДМФА	N-МП	ДМСO	H ₂ SO ₄
ФПAM-6	—	—	—	—	—	—	++
ФПAM-7	++	++	++	++	+-	+-	++
ФПAM-8	—	—	—	—	—	—	++
ФПAM-9	++	++	++	++	+-	+-	++

++ розчинний; +- частково розчинний; — нерозчинний.

Хімічна будова синтезованих ФПAM досліджена методами ІЧ- та ¹H ЯМР-спектроскопії. В ІЧ-спектрах синтезованих ФПAM (рис. 4.8) з утворенням азометинового зв'язку -CH=N- (1625 – 1627 см⁻¹) зникають інтенсивні смуги поглинання в області 3200 – 3450 см⁻¹, які відносяться до валентних коливань NH₂-груп, що свідчить про повний вступ в реакцію вказаних груп.

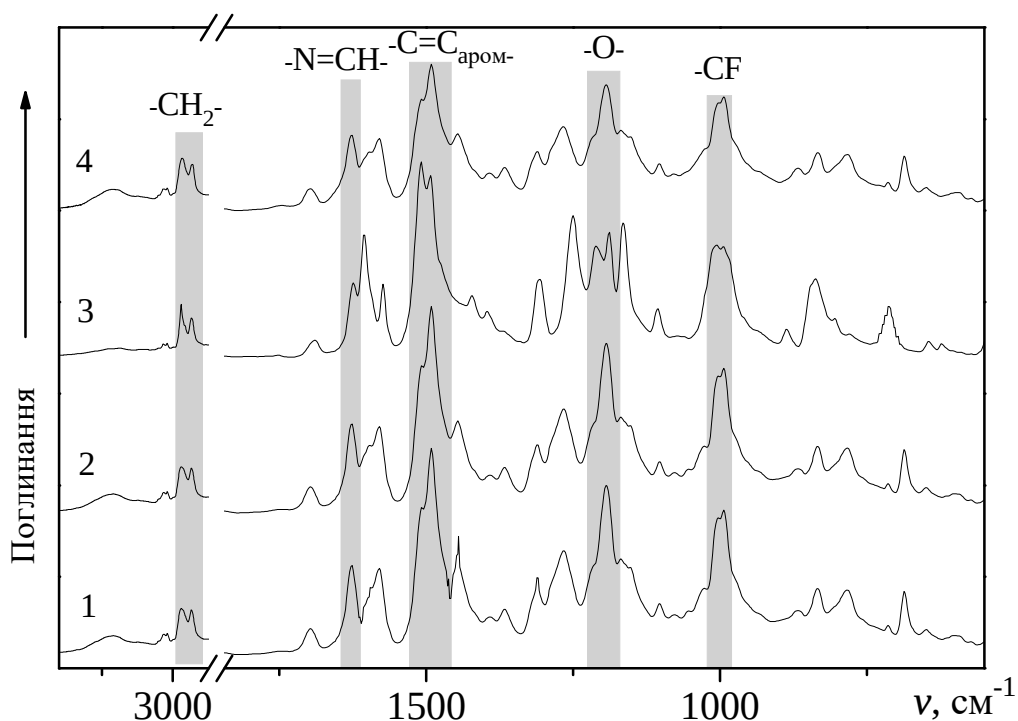


Рис. 4.8. ІЧ-спектри синтезованих ФПAM-6 (крива 1), ФПAM-7 (крива 2), ФПAM-8 (крива 3) та ФПAM-9 (крива 4).

Смути поглинання в інтервалі частот $1193 - 1209 \text{ см}^{-1}$ відносяться до валентних коливань етерного зв'язку. Також у спектрах усіх ФПАМ присутні смуги поглинання в інтервалі частот $1488 - 1510 \text{ см}^{-1}$, які характерні для валентних коливань зв'язків $-\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}-$ ароматичних фрагментів. Валентні симетричні та асиметричні коливання зв'язків С-Н метиленових груп ФПАМ чітко проявляються у спектрах в інтервалі частот $2860 - 3068 \text{ см}^{-1}$. Смути поглинання зв'язків С-Ф фторованих фрагментів ФПАМ проявляються на спектрах у вигляді смуг високої інтенсивності в області $991 - 1004 \text{ см}^{-1}$ [100].

Хімічні зсуви протонів в ^1H ЯМР спектрах полімерів ФПАМ-7 та ФПАМ-9 відповідають запропонованим структурам (рис. 4.9).

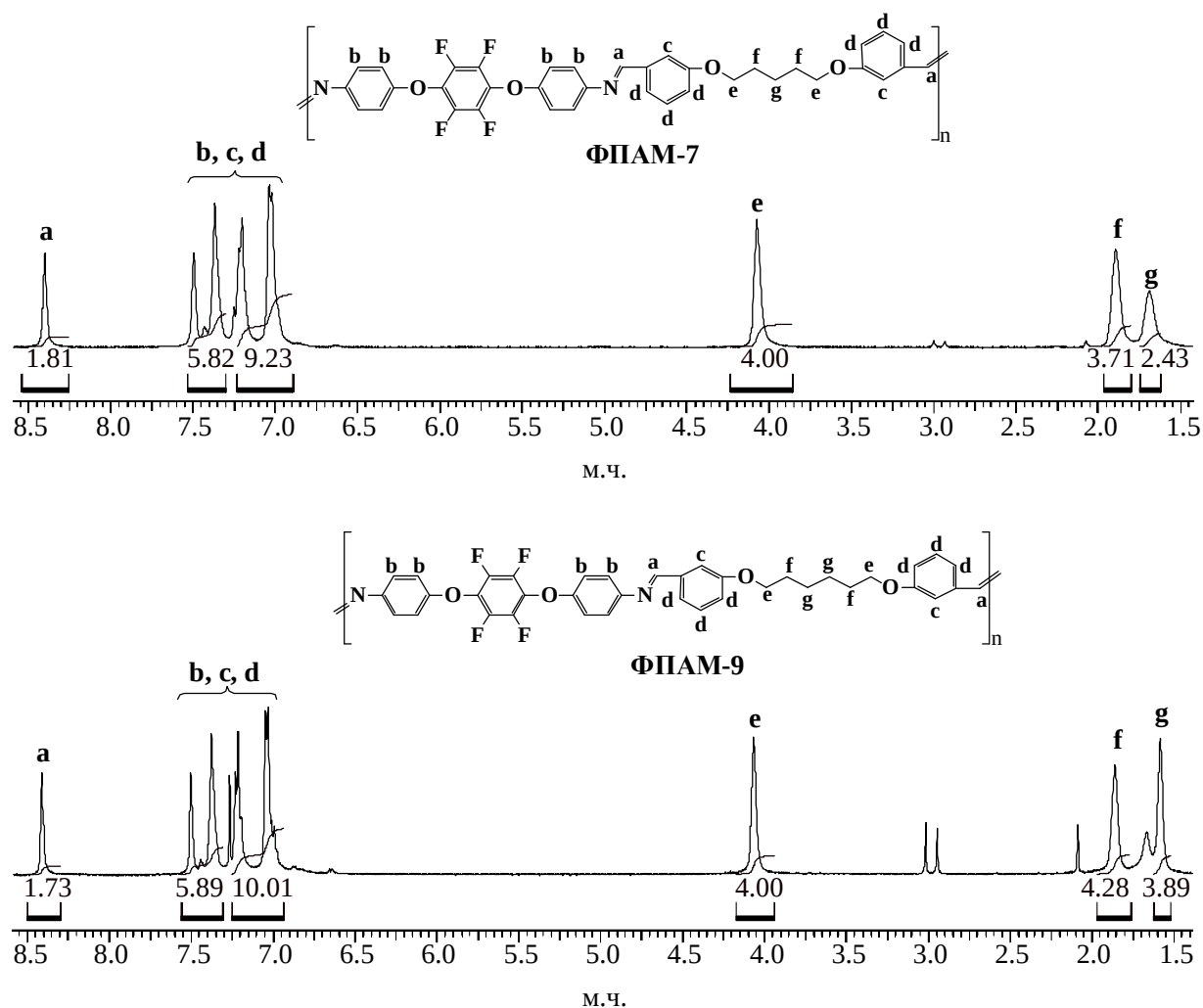


Рис. 4.9. ^1H ЯМР спектри ФПАМ-7 та ФПАМ-9.

У спектрах ^1H ЯМР синтезованих ФПАМ відсутні сигнали протонів $-\text{CONH}$ і $-\text{NH}_2$ груп, що свідчить про їх повну конверсію в процесі реакції. Спектри ^1H ЯМР синтезованих ФПАМ містять сигнал *a* при 8.39 (ФПАМ-7) та 8.41 (ФПАМ-9) м.ч., що відповідає двом протонам азометинових груп. Наявність сигналів *e*, *f* та *g* в області 4.06 – 1.58 м.ч. свідчить про присутність у складі досліджуваних ФПАМ аліфатичних протонів метиленових груп. Решта хімічних зсувів в ^1H ЯМР спектрах вказують на присутність ароматичних протонів.

Методом ГПХ для полімерів ФПАМ-7 та ФПАМ-9 знайдені їхні значення ММ. Показано, що значення M_n та ступінь M_w/M_n для ФПАМ-7 становить 2900 і 2.9 відповідно, тоді як ФПАМ-9 має $M_n = 3100$, а $M_w/M_n = 2.7$.

Дані ШКР аналізу показали, що ФПАМ-6 – ФПАМ-9 є аморфно-кристалічними полімерами з вираженими проявом шаруватої структури. При цьому головну роль в процесах структуроутворення грає ізомерія полімерного ланцюга. Значення $X_{\text{кр}}$ для *пара*-ізомерних полімерів ФПАМ-6 та ФПАМ-8 не перевищує 70 %, а для *мета*-ізомерних полімерів ФПАМ-7 та ФПАМ-9 – 19 %.

Дані МКР аналізу показали, що *пара*-полімери, а саме ФПАМ-6 та ФПАМ-8, володіють добре вираженою мікрогетерогенною структурою. При цьому для вказаних полімерів характерне періодичне розташування кристалітів та аморфних областей в об'ємі зразків з середньою відстанню між найближчими центрами кристалітів (аморфних областей) 4,4 нм. Тоді як для *мета*-полімерів ФПАМ-7 та ФПАМ-9 характерний гомогенний розподіл електронної щільності в їхньому об'ємі ($\Delta\rho \approx 0$).

Аналіз даних ДСК для полімерів, що містять азометинові групи в *пара*-положенні відносно феніленоксидних фрагментів показав, що на кривій ДСК другого прогріву для ФПАМ-8 присутні три ендотермічні піки (рис. 4.10). Перший пік при найнижчій температурі відповідає величині T_g полімеру (табл. 4.6). Інші два піки можуть бути віднесені до присутності,

щонайменше, однієї РК фази ($T_{пл.1}$ та $T_{пл.2}$) і переходу полімеру в ізотропний стан (табл. 4.6 та рис. 4.10) [42, 44, 55, 64].

У випадку ФПАМ-6 на кривій ДСК другого прогріву присутній лише один пік, котрий відповідає значенню T_g полімеру (рис. 4.10, 1b). Тим не менше, на кривій ДСК першого прогріву ФПАМ-6 присутні три ендотермічні піки при 198, 225 і 260 °С (рис. 4.10, 1a), що, очевидно, пов'язано з явищем поліморфізму [121].

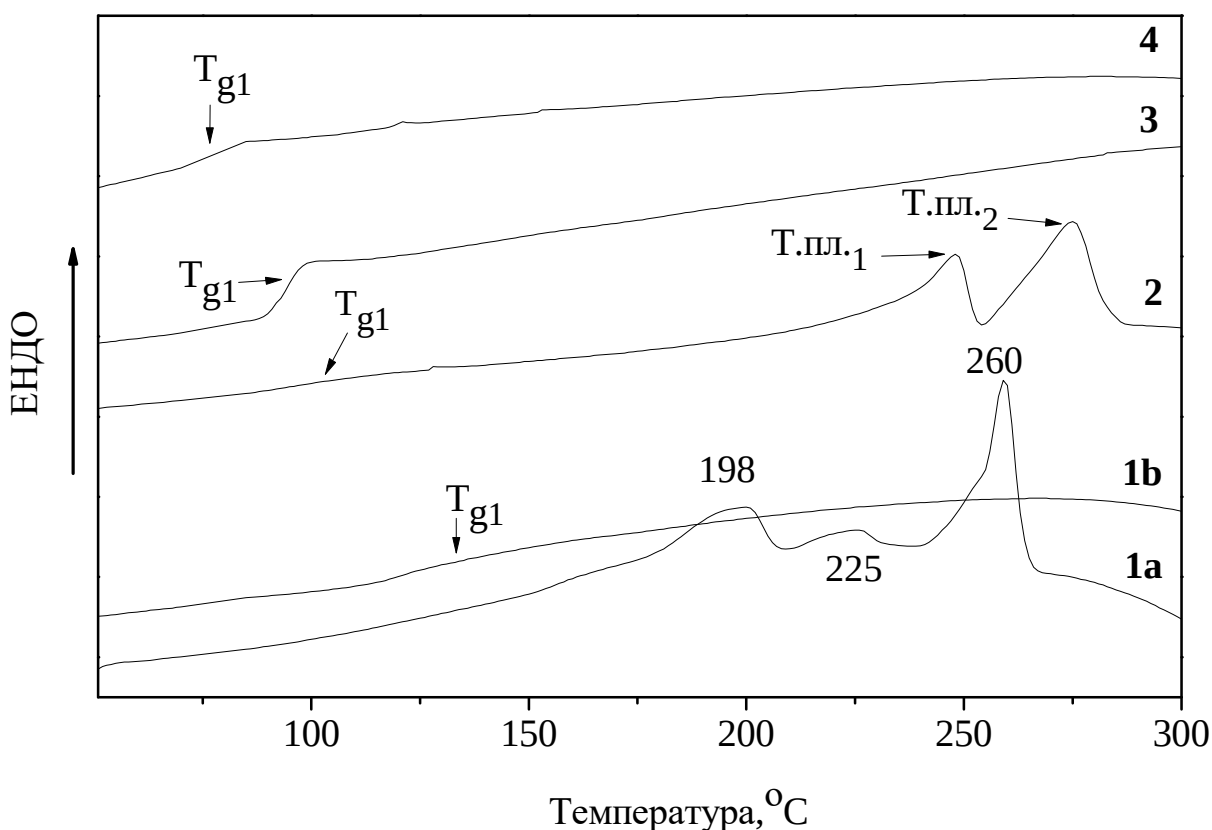


Рис. 4.10. ДСК термограми полімерів ФПАМ-6 (крива 1a – перший прогрів, крива 1b – другий прогрів), ФПАМ-7 (крива 3), ФПАМ-8 (крива 2) і ФПАМ-9 (крива 4).

З літературних даних відомо, що особливістю термотропних РК полімерів є збереження мезофази внаслідок швидкого охолодження полімеру та «замороженням» РК фази в склоподібному стані. У зв'язку з цим для термотропних РК полімерів характерні циклічні переходи від

склоподібного до кристалізованого стану і назад кілька разів без будь-яких істотних змін у РК фазі [122].

Згідно з даними ДСК на кривих другого прогріву для полімерів ФПАМ-7 та ФПАМ-9 присутній лише один ендотермічний пік, що відповідає величині T_g цих полімерів (рис. 4.10 та табл. 4.6).

Порівняння даних ДСК для полімерів ФПАМ-6 – ФПАМ-9 показало, що заміна *пара*-феніленових фрагментів на *мета*-феніленові фрагменти приводить до пониження значення T_g синтезованих полімерів.

Таблиця 4.6

Теплофізичні властивості ФПАМ-6 – ФПАМ-9

ФПАМ	ДСК				ТГА
	T_{g1} , °C	ΔT_{g1} , °C	ΔC_{p1} , Дж/(г·°C)	T. пл.1, (T. пл.2), °C	$T_{10\%}$, °C
ФПАМ-6	134	39	0,13	- (-)	419
ФПАМ-7	93	10	0,08	- (-)	401
ФПАМ-8	94	20	0,06	248 (275)	435
ФПАМ-9	77	14	0,08	- (-)	430

Величини T_g для *мета*-полімерів ФПАМ-7 та ФПАМ-9 на 41 °C та 17 °C нижчі, ніж для відповідних *пара*-полімерів ФПАМ-6 та ФПАМ-8. Аналогічна картина спостерігається і при заміні пентаметиленових спейсерів на гексаметиленові спейсери. Так, для *пара*-полімерів пониження значення T_g відбувається на 40 °C, а для *мета*-полімерів на 16 °C. Величини ΔT_g для ФПАМ-6 – ФПАМ-9 знаходяться в інтервалі температур 10 – 39 °C, а значення ΔC_p перебуває в межах 0,06 – 0,13 (табл. 4.6).

Згідно з даними ТГА (рис. 4.11), синтезовані ФПАМ характеризуються 10%-ою втратою маси в інтервалі температур від 401 до 435 °C, що вказує на їхню високу термічну стійкість. Найвищою термічною

стабільністю, згідно даних ТГА, володіє полімер ФПАМ-8. Полімери ФПАМ-6 – ФПАМ-9 характеризуються двоступеневою втратою маси. Перший ступінь втрати маси пов'язаний з руйнуванням аліфатичних фрагментів, а другий – з руйнуваннями естерних зав'язків та азометинових груп.

Таким чином, розроблений спосіб синтезу ізомерних ФПАМ з фрагменти ТФБ та аліфатичними спейсерами у головному ланцюзі. Представлені результати досліджень термічних властивостей і особливості структурної організації ФПАМ.

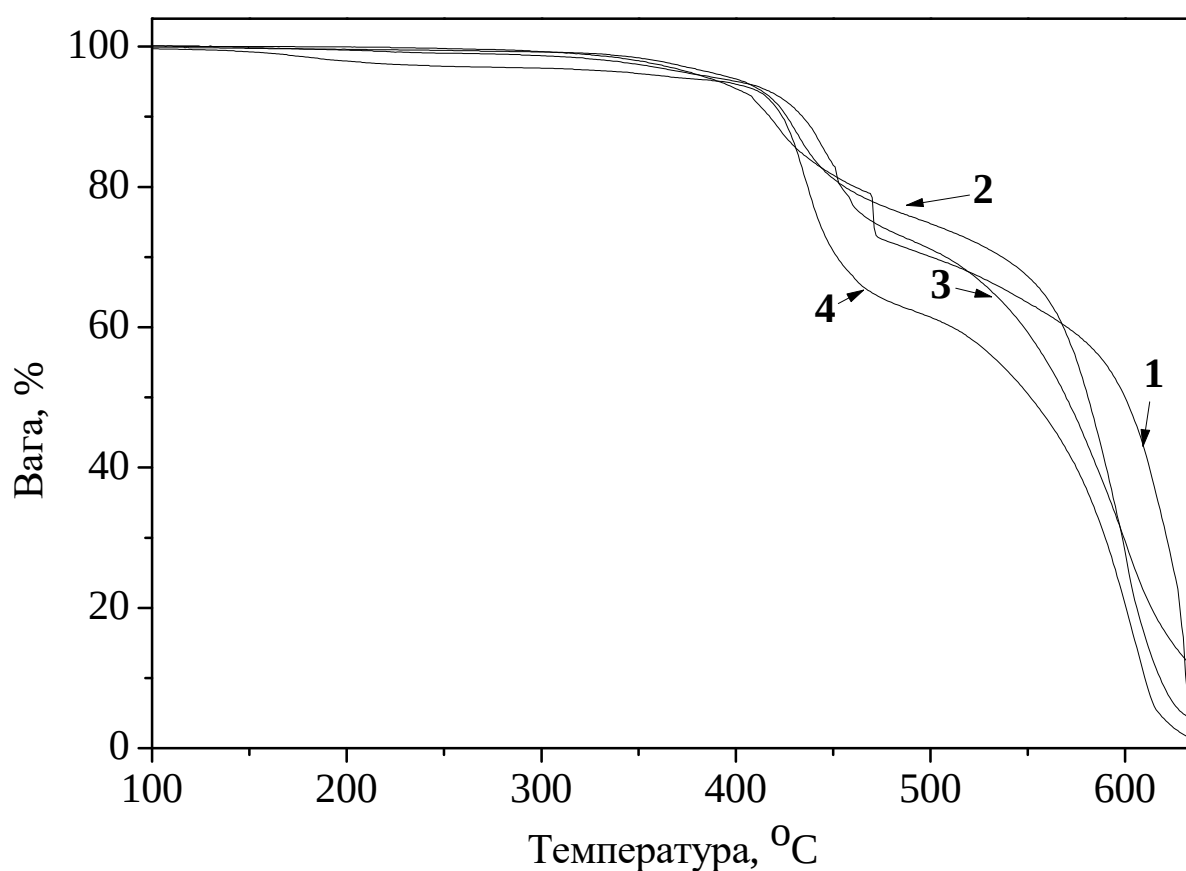


Рис. 4.11. ТГА синтезованих ФПАМ: ФПАМ-6 (крива 1), ФПАМ-7 (крива 2), ФПАМ-8 (крива 3) та ФПАМ-9 (крива 4).

Показано, що властивості ФПАМ-6 – ФПАМ-9 залежать як від ізомерного положення азометинових груп відносно нефторованих феніленоксидних фрагментів, так і від варіації довжини аліфатичних спейсерів (фрагменти

пентаметиленові та гексаметиленові) у складі полімерного ланцюга. Так, всі отримані полімери (ФПАМ-6 – ФПАМ-9) розчинні в концентрованих кислотах, таких як сірчана і трифтороцтова. При цьому полімери з *мета*-феніленовими фрагментами (ФПАМ-7 та ФПАМ-9) характеризується гарною розчинністю в полярних апротонних розчинниках. Значення $[\eta]$ для *пара*-полімерів в сірчаній кислоті не перевищує 0,16 дл/г, а для *мета*-полімерів – 0,29 дл/г в ДМФА. Встановлено, що ФПАМ-9 отриманий з найвищими значеннями $[\eta]$ та ММ в порівнянні з рештою полімерів. Проте його значення M_n не перевищує 3400, а показник M_w/M_n складає 2,9. Показано, що досліджені ФПАМ є термостійкими полімерами, а їх температури склування знаходяться в інтервалі температур від 77 °С до 134 °С. Структурні дослідження показали, що синтезовані полімери є аморфно-кристалічними з вираженим проявом шаруватої структури. Очевидно, що подальше підвищення ММ ФПАМ наряду зі збереженням їх розчинності може бути пов'язано з використанням азометинвмісних мономерів для синтезу ФПАМ в рамках альтернативного методу.

РОЗДІЛ 5

СИНТЕЗ ФПАМ З ВИКОРИСТАННЯМ АЛЬТЕРНАТИВНОГО МЕТОДУ

Використання азометинвмісних мономерів представляє собою альтернативний метод для синтезу ПАМ. Застосування зазначеного методу дозволяє отримувати ПАМ котрі характеризуються розчинністю в органічних розчинниках та відносно високими значеннями ММ. До того ж, даний метод характеризується відносною простотою синтезу вихідних азометинвмісних мономерів і полімерів на їх основі.

5.1 Синтез ФПАМ на основі фторованих в ядро азометинвмісних мономерів

В літературі відомо кілька типів ПАМ отриманих з використанням альтернативного методу, а саме ПАМЕ [73], ПАМУ [72], ПАМІ [74] 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 запропоновано спосіб синтезу ФПАМ із використанням виключно азометинвмісних мономерів.

Синтез ФПАМ з використанням альтернативного методу базується на реакції синтезованих азометинвмісних бісфенолів АБ-1 і АБ-2 з азометинвмісними мономерами, що мають пентафторфенільні кінцеві фрагменти БАМ-3 та БАМ-4 згідно схемі приведеній на рис. 5.1.

Таким чином, були отримані *пара*-заміщені полімери ФПАМ-10 і ФПАМ-12, а також *мета*-заміщені полімери ФПАМ-11 і ФПАМ-13.

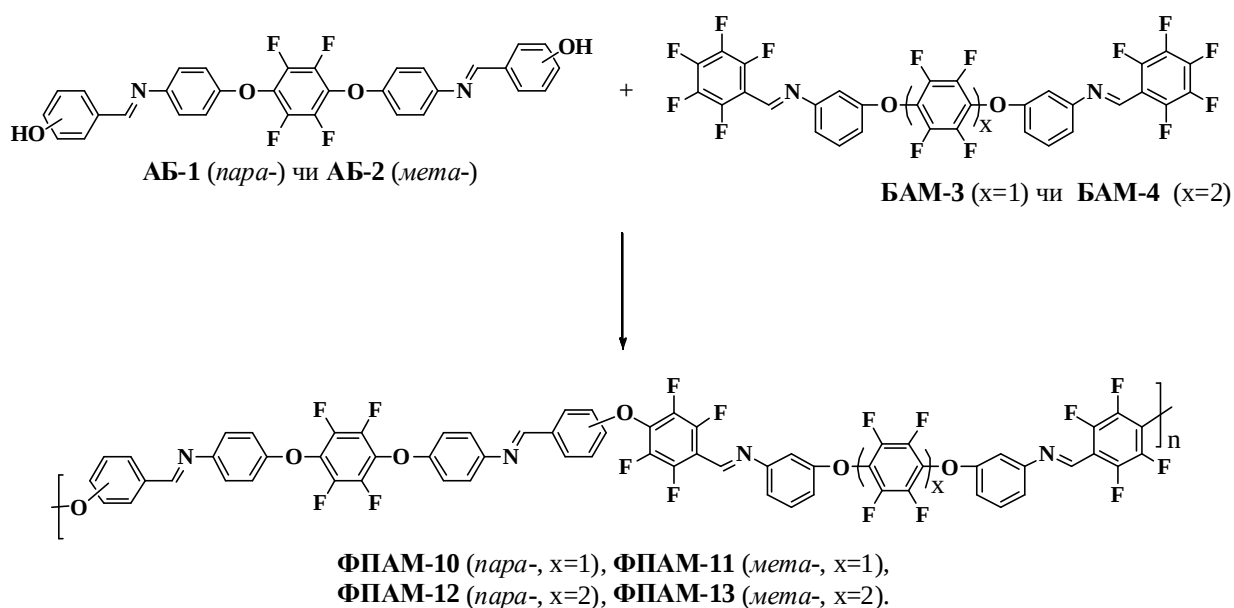


Рис. 5.1. Схема синтезу фторовмісних ФПАМ-10 – ФПАМ-13.

Знаходження оптимальних умов отримання ФПАМ-10 – ФПАМ-13 визначали змінюючи тривалість, температуру реакції, концентрацію вихідних мономерів в реакційному середовищі та природу розчинника. Як видно з табл. 5.1, оптимальними умовами для синтезу зазначених ФПАМ є проходження реакції при 80 °С в середовищі ДМФА з концентрацією мономерів 10 % протягом 20 хв для *para*-ізомерів та 15 хв для *meta*-ізомерів. У даних умовах ФПАМ отримані з максимальними виходами і значеннями $[\eta]$ (табл. 5.1). Використання більш сильної основи – NaH чи каталізатору міжфазного переносу 18-краун-6 у присутності K_2CO_3 не дозволило отримати зазначені полімери з більш вищими виходами та значеннями $[\eta]$.

Отримати ФПАМ на основі бісфенолу АБ-3, котрий має гідроксильні групи в *орто*-положенні, не вдалося. Це може бути пов'язан з *орто*-положенням гідроксильної групи в ароматичному кільці [123], що приводить до формування внутрішньомолекулярного водневого зв'язку між воднем гідроксильної групи та азометиновою групою [18]. Також не

вдалося отримати полімери з використанням азометинвмісних мономерів БАМ-1 та БАМ-2, що мають монофторфенільні кінцеві фрагменти.

Таблиця 5.1

Умови синтезу, виходи та значення $[\eta]$ для ФПАМ-10 – ФПАМ-13

ФПАМ	Умови реакції					Вихід, %	$[\eta]$, дл/г
	Т, (°C)	Час	Розчин- ник	Концентра- ція мономерів, %	Основа		
ФПАМ-10	80	20 хв	ДМФА	10	K ₂ CO ₃	69	0,09 ^a
ФПАМ-11	80	15 хв	ДМФА	10	K ₂ CO ₃	61	0,20 ^b
ФПАМ-12	80	20 хв	ДМФА	10	K ₂ CO ₃	65	0,12 ^a
ФПАМ-13	80	15 хв	ДМФА	10	K ₂ CO ₃	66	0,25 ^b

^aв H₂SO₄ при 30 °C;

^bв ДМФА при 30 °C.

Очевидно, що це пов'язано з досить низькою реакційною здатністю атомів фтору *n*-фторфенільних фрагментів в реакціях з активованими бісфенолами. Реакція нуклеофільного заміщення атома галогену в ароматичному ядрі часто потребує досить жорстких умов, навіть у присутності каталізаторів. Причиною цього можна вважати наявність π -електронів, котрі надають ароматичному кільцю електронодонорний характер, що проявляється в відносній легкості взаємодії аренів з електрофілами, як акцепторами електронів, на відміну від яких нуклеофіли є донорами електронів. Активація галогенаренів для нуклеофільного заміщення досягається введенням в ароматичне кільце електронакцепторних замісників. Це в свою чергу значно полегшує можливість заміщення атома галогену в ароматичному кільці при дії нуклеофіла (збільшує його нуклеофугну рухомість) [124]. Тому у випадку азометинвмісних мономерів БАМ-3 та БАМ-4 ФПАМ отримані при

відносно м'яких умовах, як видно з таблиці 5.1. З одного боку це обумовлено високою реакційною здатністю атомів фтору в *пара*-положеннях пентафторфенільних фрагментів в реакціях з активованими бісфенолами. А з іншого боку це пов'язано тим, що окрім атомів фтору в *пара*-положеннях за певних умов в реакцію з активованими бісфенолами можуть вступати і атоми фтору, що знаходяться в *орто*-положеннях. Тому підвищення температури або збільшення часу реакції веде до отримання зшитого продукту.

Всі синтезовані полімери (ФПАМ-10 – ФПАМ-13) добре розчинні у концентрованих кислотах, таких як сірчана і трифтороцтова. Полімери з *мета*-фрагментами ФПАМ-11 і ФПАМ-13 добре розчинні в полярних апротонних розчинниках, а саме ДМФА при кімнатній температурі, а також в ДМСО, N-МП при підігріві з частковим випадінням з розчину після його охолодження.

Характеристична в'язкість для *пара*-ізомерів виміряна в H_2SO_4 та становить 0,09 дл/г для ФПАМ-10 і 0,12 дл/г для ФПАМ-12, а для *мета*-ізомерів в ДМФА дорівнює 0,20 дл/г для ФПАМ-11 і 0,25 дл/г для ФПАМ-13.

Будова синтезованих ФПАМ досліджена методом ІЧ-спектроскопії. В ІЧ-спектрах синтезованих ФПАМ (рис. 5.2) з виникненням етерного ароматичного зв'язку Ph-O-Ph зникає широка смуга в області 3200 – 3400 см^{-1} , яка відноситься до валентних коливань гідроксильних груп бісфенолів, що свідчить про повний вступ в реакцію вказаних груп. Смуги поглинання в інтервалі частот 1186 – 1272 см^{-1} відносяться до валентних коливань етерного зв'язку. Також у спектрах усіх ФПАМ присутні смуги поглинання в інтервалі частот 1475 – 1510 см^{-1} , які характерні для валентних коливань зв'язків $-\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}-$ ароматичних фрагментів. Смуги поглинання в інтервалі частот 1623 – 1639 см^{-1} характерні для валентних коливань азометинових зв'язків. Коливання зв'язків C-H чітко проявляються у спектрах в інтервалі частот 2823 – 2968 см^{-1} .

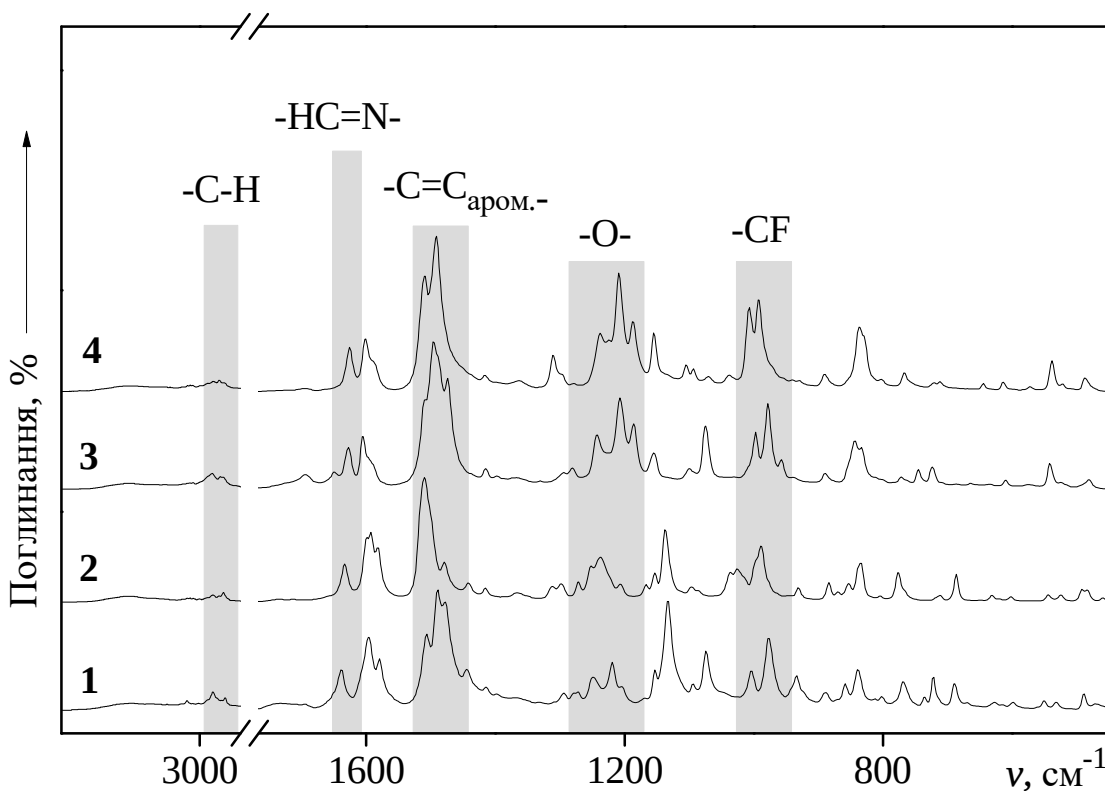


Рис. 5.2. ІЧ-спектри синтезованих ФПАМ-10 (крива 1), ФПАМ-11 (крива 2), ФПАМ-12 (крива 3) та ФПАМ-13 (крива 4).

Наявність зв'язків С-Ф перфторароматичних моно- та біфеніленових фрагментів ФПАМ проявляються на спектрах у вигляді смуг високої інтенсивності в області $975 - 1006 \text{ см}^{-1}$ (рис. 5.2) [100].

У зв'язку з розчинністю отриманих полімерів у вузькому спектрі типових розчинників, що використовуються в методі ЯМР, дослідити їх будову за допомогою вказаного методу не вдалось. З метою підвищення розчинності в більш широкому спектрі розчинників, що використовуються в методах ЯМР, нами було проведено модельну реакцію отримання АМО з гідроксильними кінцевими групами взаємодією азометинвмісних бісфенола АБ-2 та мономера БАМ-4 при мольному співвідношенні 4:3 відповідно згідно схемі приведений на рис. 5.3.

Оптимальними умовами для синтезу АМО є проходження реакції при температурі 80°C протягом 7 хв в середовищі ДМФА. Вихід отриманого олігомеру склав 61 %.

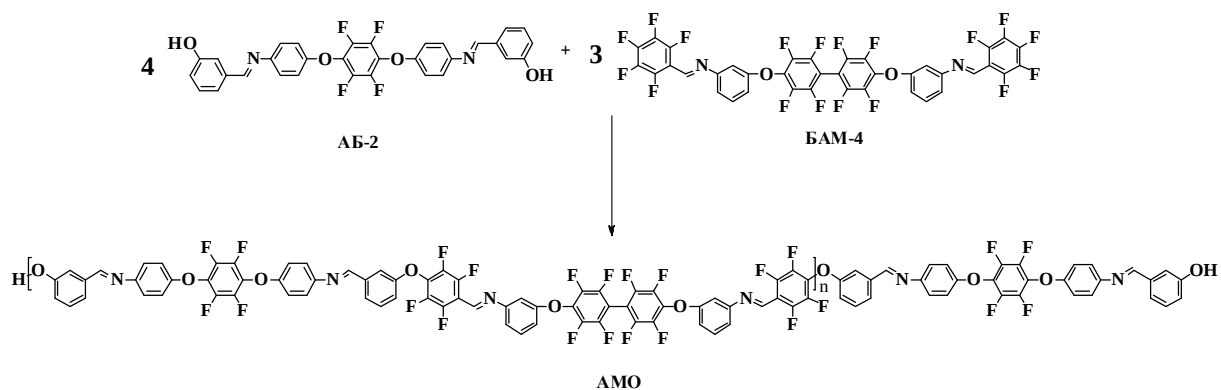


Рис. 5.3. Схема синтезу АМО з гідроксильними кінцевими групами.

Цілеспрямоване пониження ММ дозволило отримати азометинвмісний олігомер у вигляді блідо-жовтого порошку, який характеризується гарною розчинністю в ДМФА, ДМАА, ДМСО, N-МП, ТГФ, хлороформі, дихлорметані за кімнатної температури і нерозчинний в метиловому, етиловому та ізопропіловому спиртах.

Хімічну будову отриманого олігомеру вивчено за допомогою методів ^1H ЯМР, ^{19}F ЯМР, ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектр АМО майже не відрізняється від ІЧ-спектрів ФПАМ-10 – ФПАМ-13, що пов'язано з їхньою подібною хімічною будовою (рис. 5.2 та 5.4).

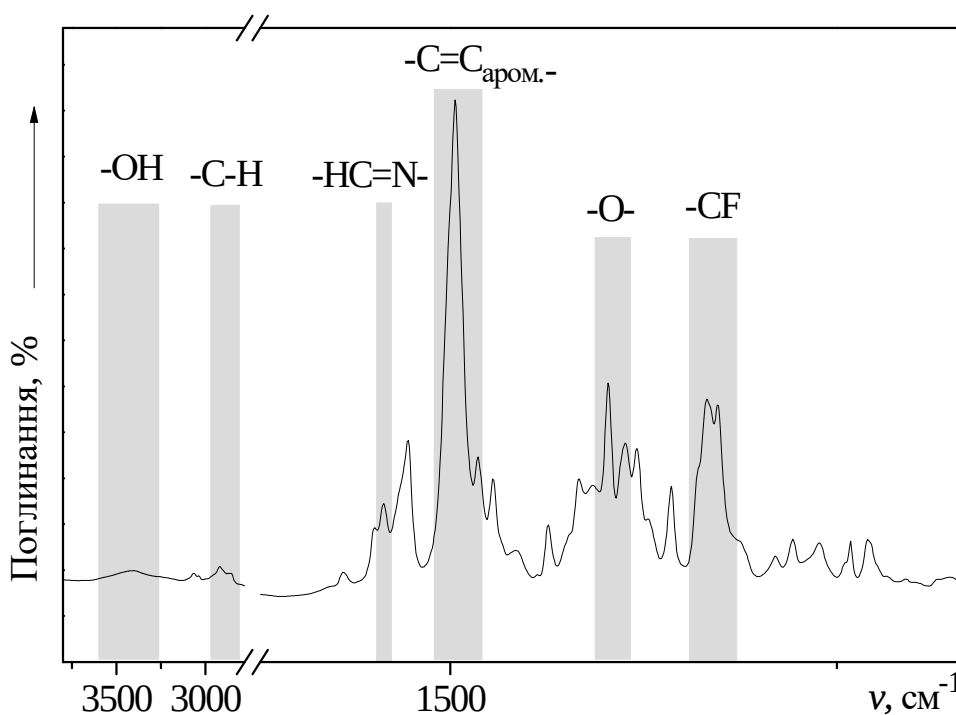


Рис. 5.4. ІЧ-спектр синтезованого АМО.

В ІЧ спектрі синтезованого азометинвмісного олігомеру присутні смуги поглинання в інтервалі частот $981 - 1002 \text{ см}^{-1}$, $1193 - 1201 \text{ см}^{-1}$, $1446 - 1490 \text{ см}^{-1}$ та $2856 - 2920 \text{ см}^{-1}$, котрі відповідають валентним коливанням зв'язків -C-F , -O- , $\text{-C=C}_{\text{аром-}}$ та C-H відповідно. Смуга поглинання при 1629 см^{-1} вказує на присутність азометинових зв'язків. Широка смуга поглинання в області $3317 - 3401 \text{ см}^{-1}$ свідчить про наявність гідроксильних груп у складі АМО (рис. 5.4) [100].

Спектр ^1H ЯМР вказаного АМО містить сигнали при 8.64 м.ч. та 8.43 м.ч., що відповідають протонам азометинових груп складових БАМ-4 та АБ-2 відповідно. Решта хімічних зсувів в ^1H ЯМР спектрах вказують на присутність ароматичних протонів (рис. 5.5).

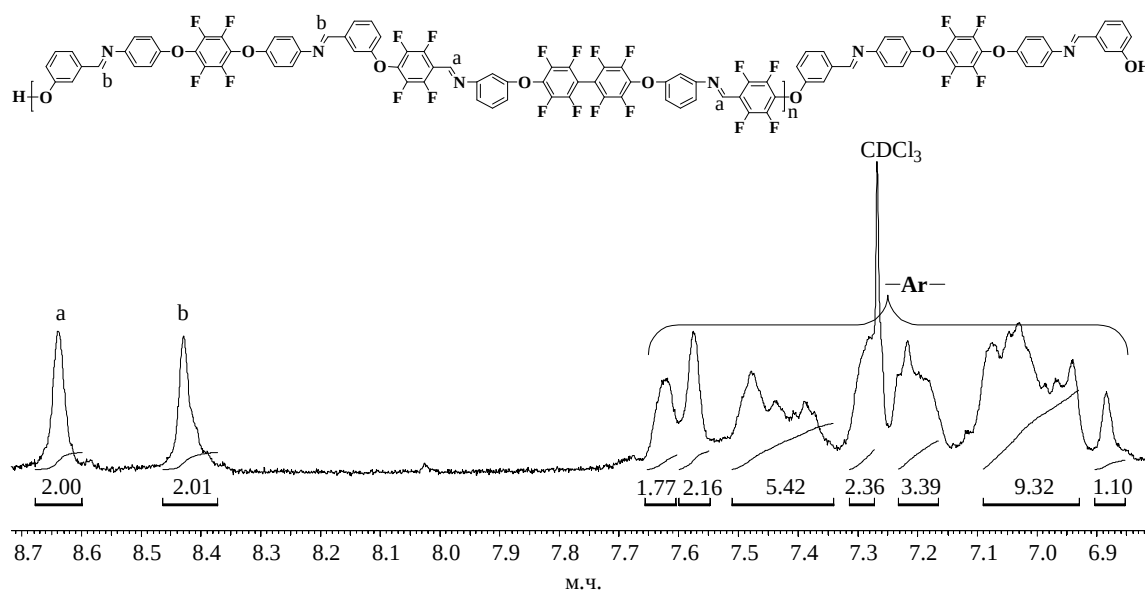


Рис. 5.5. ^1H ЯМР спектр фторованого в ядро АМО.

У ^{19}F ЯМР спектрі олігомеру АМО міститься синглет s від чотирьох еквівалентних атомів фтору ТФБ фрагмента бісфенольної компоненти. Решта сигналів відповідає атомам фтору біс(пентафторфеніл)вмісної складової (БАМ-4). Хімічні зсуви атомів фтору в *орто*-положенні фрагмента ОФБ та обох пентафторфенільних фрагментів в результаті

практично однакового хімічного оточення знаходяться в одній області і дають один інтенсивний сигнал *d*.

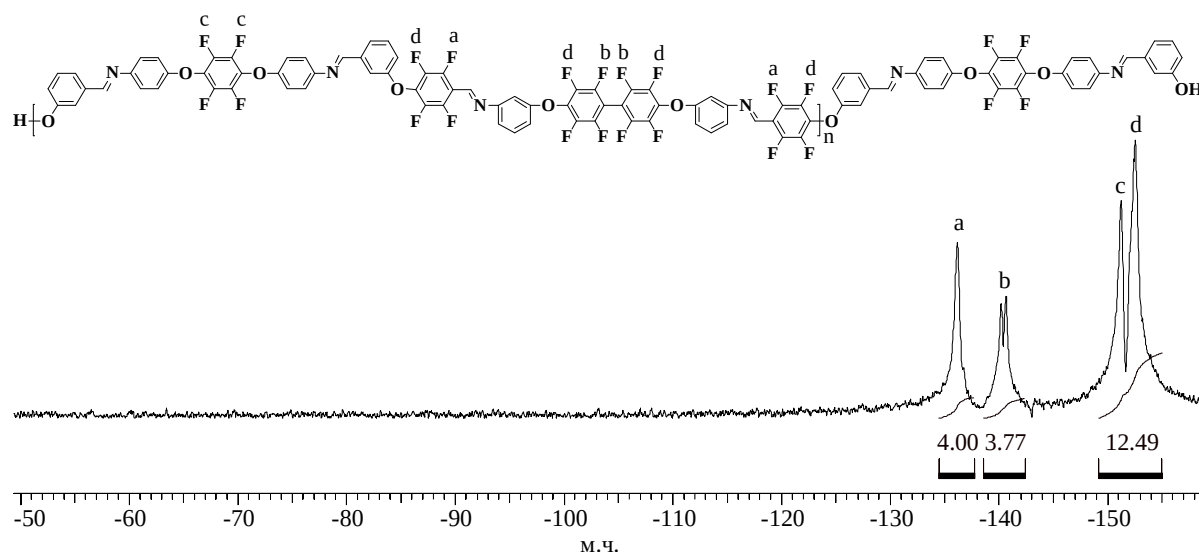


Рис. 5.6. ^1H ЯМР спектр фторованого в ядро АМО.

Тоді як атоми фтору в *мета*-положенні фрагмента ОФБ та обох пентафторфенільних фрагментів дають один дуплет *b* та синглет *a* відповідно. Відсутність у спектрі сигналу, що відповідає атомам фтору пентафторфенільних фрагментів в *пара*-положенні, свідчить про повне їх заміщення (рис. 5.6). Виходячи з аналізу спектрів ЯМР синтезованого АМО можна припустити, що синтез полімерів ФПАМ-10 – ФПАМ-13 йде по запропонованій нами схемі реакції (рис. 5.1.).

Дані ШКР показали, що ФПАМ-10 – ФПАМ-13 є аморфно-кристалічними полімерами зі слабким проявом шаруватої структури. Так, значення $X_{\text{кр}}$ для *пара*-ізомерних полімерів ФПАМ-10 та ФПАМ-12 не перевищує 17 %, а для *мета*-ізомерних полімерів ФПАМ-11 та ФПАМ-13 – 10 %.

Дані МКР аналізу показали, що полімери ФПАМ-10 – ФПАМ-13 мають добре виражену мікрогетерогенну структуру. При цьому ефективний розмір областей гетерогенності в об'ємі зразків для *пара*-полімерів не перевищує 27,4 нм, а для *мета*-полімерів – 13,0 нм.

Згідно з даними ДСК синтезовані полімери характеризуються двома температурами склування (T_{g1} та T_{g2}) (табл. 5.2 та рис. 5.7).

Таблиця 5.2

Теплофізичні властивості ФПАМ-10 – ФПАМ-13

ФПАМ	ДСК			ТГА
	$T_{g1}, (T_{g2}),$ (°C)	$\Delta T_{g1}, (\Delta T_{g2}),$ (°C)	$\Delta C_{p1}, (\Delta C_{p2}),$ Дж/(г·°C)	
ФПАМ-10	167 (-)	75 (-)	0,07 (-)	458
ФПАМ-11	142 (175)	39 (11)	0,06 (0,03)	457
ФПАМ-12	154 (208)	63 (23)	0,05 (0,09)	429
ФПАМ-13	138 (183)	18 (14)	0,05 (0,08)	477

Виняток складає полімер ФПАМ-10, котрий має один перехід склування ($T_g = 167$ °C). Вказаний полімер містить лише ядра ТФБ і разом з ОФБ-вмісним ФПАМ-12 має найбільшу кількість жорстких *пара*-феніленових фрагментів.

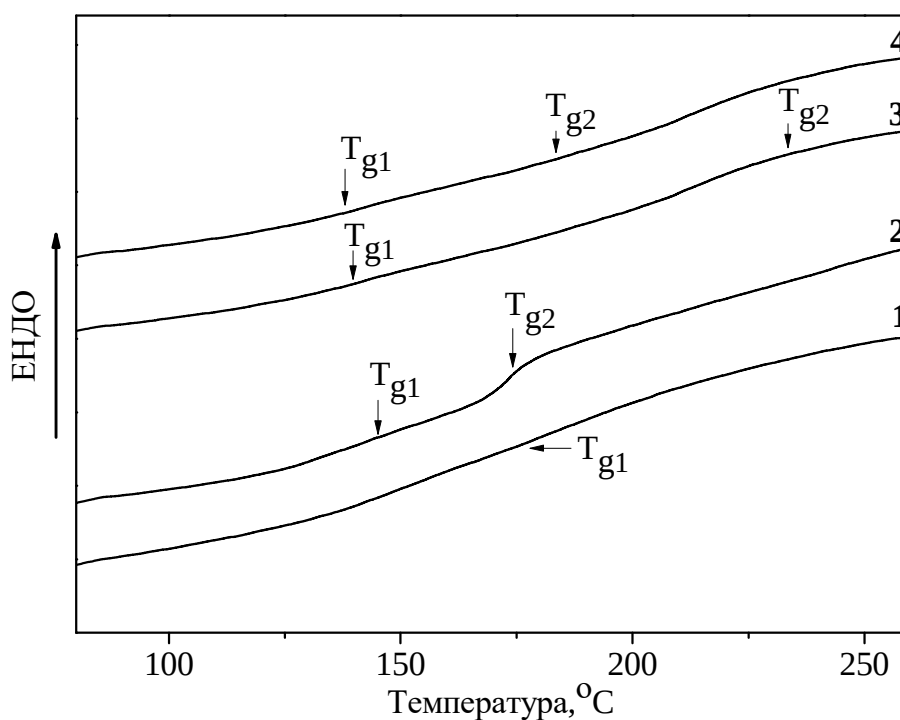


Рис. 5.7. ДСК термограми полімерів ФПАМ-10 (крива 1), ФПАМ-11 (крива 2), ФПАМ-12 (крива 3) та ФПАМ-13 (крива 4).

Відповідно значення T_{g1} та T_{g2} для ФПАМ-11 становлять 142 °С та 175 °С, для ФПАМ-12 – 154 °С та 208 °С, а для ФПАМ-13 – 138 °С та 183 °С. Очевидно, що подвійна температура склування для ФПАМ-11 – ФПАМ-13 пов'язана з достатньо високим ступенем полідисперсності вказаних полімерів, та, можливо, з їхньою здатністю утворювати ділянки з частковою двовимірною впорядкованістю за рахунок $\pi \cdots \pi$ стекових взаємодій ароматичних кілець [125, 126].

Слід зазначити, що ФПАМ з ядрами ТФБ у своєму складі, характеризуються вищими значеннями T_g (T_{g1} для ФПАМ-10 – ФПАМ-13) у порівнянні з ФПАМ, що містять ОФБ фрагменти (табл. 5.2 та рис. 5.7). На значення T_g впливає також ізомерія бісфенольної компоненти. Так, ФПАМ (ФПАМ-10 та ФПАМ-12), які отримані на основі азометинвмісних бісфенолів з ОН-групами в *пара*-положенні, характеризуються найбільшими значеннями T_g (T_{g1}).

Згідно з даними ТГА синтезовані ФПАМ характеризуються 10%-ою втратою маси в інтервалі температур від 429 до 477 °С, що вказує на їх високу термоокислювальну стійкість (табл. 5.2 та рис. 5.8).

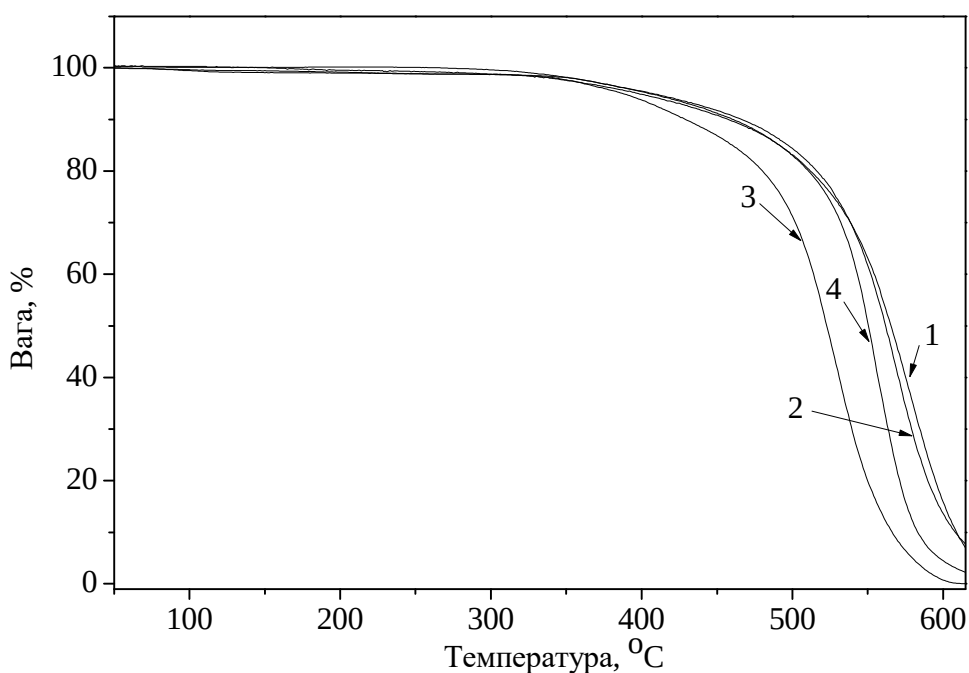


Рис. 5.8. ТГА синтезованих ФПАМ: ФПАМ-10 (крива 1), ФПАМ-11 (крива 2), ФПАМ-12 (крива 3) та ФПАМ-13 (крива 4).

Найвищою термічною стабільністю, згідно даних ТГА, володіє полімер ФПАМ-13 з фрагментами ОФБ в полімерному ланцюзі. Відзначимо, що для полімерів ФПАМ-10 – ФПАМ-13 характерна одноступенева втрата маси.

5.1.1 Рідкористалічні властивості ФПАМ на основі фторованих в ядро азометинвмісних мономерів. Виходячи з особливостей хімічної будови синтезованих полімерів, а також опираючись на літературні дані можна зробити припущення, що отримані ФПАМ будуть характеризуватися мезоморфною поведінкою [127, 128]. Тому полімери, які характеризуються найкращою розчинністю в органічних розчинниках, а саме *мета*-ізомерні ФПАМ-11 та ФПАМ-13, були обрані для дослідження РК властивостей методом поляризаційно-оптичної мікроскопії. Встановлено, що ФПАМ-13 характеризується здатністю до термотропного мезоморфізму. Так, при збільшенні температури вище температури склування (138 °C) (значення якої отримано з ДСК), спостерігався перехід полімеру в РК фазу, при цьому через зразок при розгляді у схрещених поляризаторах (в зразку присутнє двозаломлення) проходить світло і спостерігається текстура, що вказує на наявність впорядкованості по аналогії з неполімерними рідкими кристалами [99].

В результаті так званого «замороження» РК фази в склоподібному стані для полімеру ФПАМ-13 характерне збереження РК фази. Тому даний полімер може зберігати оптичну анізотропію при температурах нижче T_g протягом тривалого часу (рис. 5.9.). Дана особливість є основною відмінністю і водночас перевагою РК полімерів над низькомолекулярними рідкими кристалами [128-130]. Так, при високих температурах РК полімери перебувають в ізотропному стані, з пониженням температури відбувається формування РК фази (виникає двозаломлення), при подальшому охолодженні відбувається перехід полімеру в склоподібний стан. Зазначимо, що низькомолекулярні рідкі кристали можуть перебувати

лише у рідкому, мезоморфному та твердому (кристалічному) станах, при цьому перехід до твердого (кристалічного) стану призводить до втрати двозаломлення [128]. Опираючись на дані поляризаційно-оптичної мікроскопії та літературні дані [127, 128, 131, 132], можна припустити, що для полімеру ФПАМ-13 характерний нематичний тип мезофази. Остаточного встановити тип мезофази для вказаного полімеру не представляло можливості, оскільки температури при яких полімер формує повноцінну РК фазу перевищують межі робочих температур використаних приладів. До того ж відомо, що встановлення РК поведінки для високомолекулярних рідких кристалів відбувається складніше, ніж для низькомолекулярних рідких кристалів. Це обумовлено низькою в'язкістю низькомолекулярних рідких кристалів, 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 складним і невизначеним [127, 133].

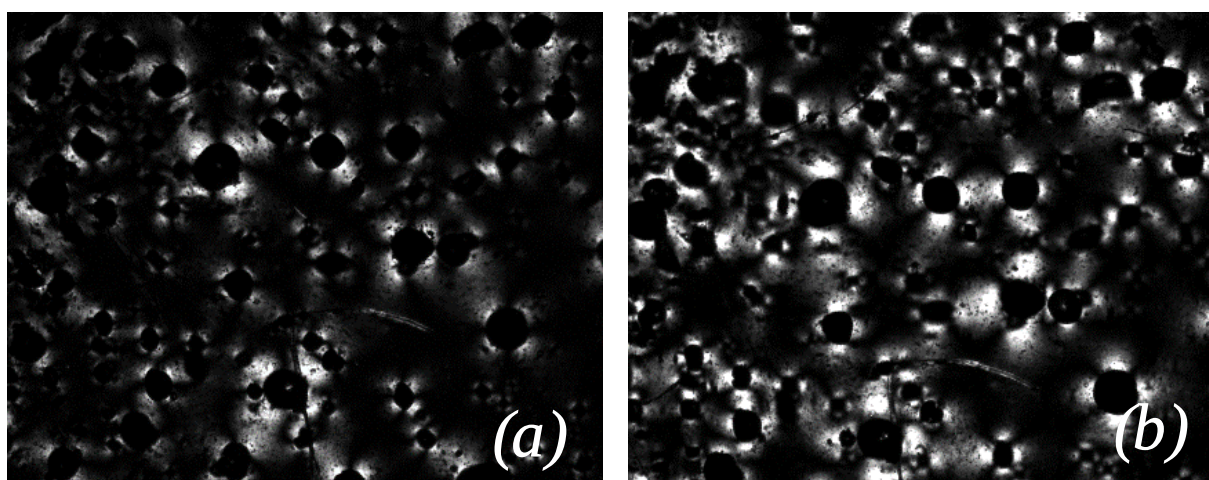


Рис. 5.9. Поляризаційно-оптичні текстури ФПАМ-13: а – 140 °С, б – 40 °С

У випадку ФПАМ-11 методом поляризаційно-оптичної мікроскопії дослідити здатність вказаного полімеру до термотропного мезоморфізму не вдалося. Проте, опираючись на літературні дані та особливості хімічної

будови досліджуваного полімеру, можна зробити висновок, що формування РК фази для ФПАМ-11 знаходяться при відносно високих температурах, які перевищують межі робочих температур використаних приладів [127, 128, 130, 132, 134, 135].

Таким чином, розроблено спосіб синтезу ізомерних ФПАМ з фрагменти ТФБ та ОФБ у головному ланцюзі в рамках альтернативного методу. Представлені результати досліджень термічних та РК властивостей, а також особливості структурної організації ФПАМ. Як видно із наведених даних, властивості ФПАМ-10 – ФПАМ-13 залежать як від ізомерного положення гідроксильних груп у складі вихідної азометинвмісної бісфенольної компоненти, так і від варіації перфторароматичних фрагментів (ТФБ та ОФБ) у складі полімерного ланцюга. Всі отримані полімери (ФПАМ-10 – ФПАМ-13) розчинні в концентрованих кислотах, таких як сірчана і трифтороцтова. При цьому полімери з *мета*-феніленовими фрагментами (ФПАМ-11 та ФПАМ-13) характеризується розчинністю в ДМФА, ДМСО та N-МП. Значення $[\eta]$ для *пара*-полімерів в сірчаній кислоті не перевищує 0,12 дл/г, а для *мета*-полімерів – 0,25 дл/г в ДМФА. Встановлено, що досліджені ФПАМ є термостійкими полімерами і характеризуються подвійною температурою склування (T_{g1} та T_{g2}). Виняток складає полімер ФПАМ-10, котрий має один перехід склування ($T_g = 167^\circ\text{C}$). Значення T_{g1} та T_{g2} для ФПАМ-11 – ФПАМ-13 знаходяться в інтервалі температур $138 - 154^\circ\text{C}$ та $175 - 208^\circ\text{C}$ відповідно. Структурні дослідження показали, синтезовані полімери є аморфно-кристалічними з слабким проявом шаруватої структури. Для ФПАМ-13 продемонстровано здатність до формування термотропної РК фази з наступним її «замороженням» в склоподібному стані. Очевидно, що включення до складу ФПАМ гнучких аліфатичних спейсерів наряду зі збереженням етерних зв'язків та *мета*-феніленових фрагментів приведе до пониження температур їх фазових переходів.

5.2 Синтез ФПАМ з аліфатичними спейсерами у головному ланцюзі на основі фторованих в ядро азометинвмісних 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 [127, 128]. Ефективним шляхом вирішення зазначеної проблеми є поєднання в одній макромолекулі поряд з жорсткими (мезогенними) фрагментами, також і гнучких (наприклад, етерних, аліфатичних), ізомерних фрагментів. Такий підхід веде до пониження жорсткості полімеру і, як наслідок, до зменшення його температури плавлення, надаючи жорстким мезогенним фрагментам достатньо високу автономію, необхідну для їхньої кооперативної взаємодії з утворенням термотропної мезофази [128, 132]. При цьому, зміна довжини аліфатичних спейсерів надає додаткові можливості для регулювання властивостей ПАМ, зокрема РК [17].

Для отримання ізомерних ФПАМ з одночасним вмістом в основному ланцюзі фрагментів ТФБ і аліфатичних спейсерів розроблено спосіб синтезу, який базуються на реакції синтезованих бісфенолів АБ-1 та АБ-2 з дибромпентаном ДП та дибромгексаном ДГ відповідно згідно схемі приведений на рис. 5.10.

У такий спосіб були отримані полімери ФПАМ-14 і ФПАМ-15 з пентаметиленовими фрагментами, а також полімери ФПАМ-16 і ФПАМ-17 з гексаметиленовими фрагментами. Отримати ФПАМ на основі бісфенолу АБ-3, котрий має гідроксильні групи в *орто*-положенні, не вдалося. Як відзначалося раніше це може бути пов'язано зі зниженням реакційної здатності *орто*-гідроксильної групи внаслідок утворення внутрішньомолекулярного водневого зв'язку з азотом азометинової групи.

Нагадаємо, що полімери ідентичної хімічної будови до ФПАМ-14 – ФПАМ-17 отримані нами і в рамках традиційного методу (ФПАМ-6 – ФПАМ-9).

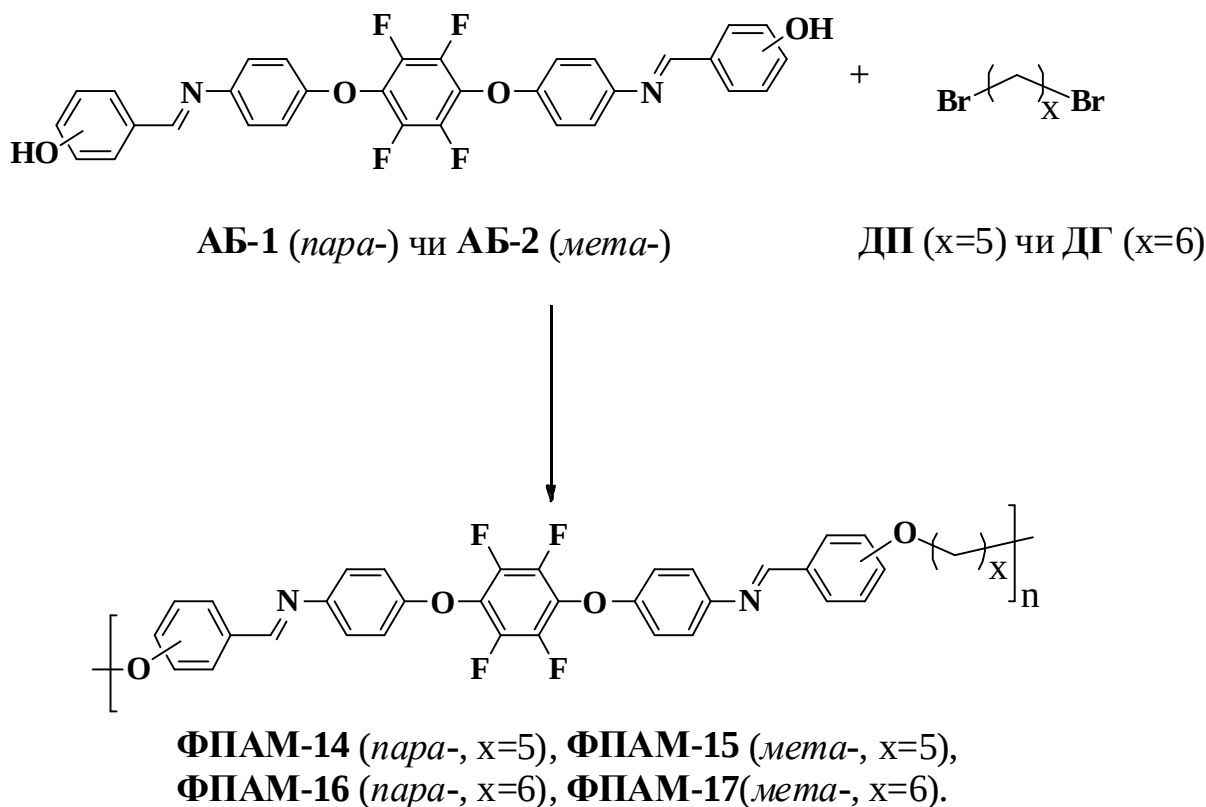


Рис. 5.10. Схема синтезу фторовмісних ФПАМ-14 – ФПАМ-17 з аліфатичними спейсерами в основному ланцюзі.

Знаходження оптимальних умов отримання ФПАМ-14 – ФПАМ-17 визначали на прикладі синтезу ФПАМ-15, змінюючи тривалість та температуру реакції, концентрацію вихідних мономерів в реакційному середовищі та природу розчинника. Оптимальними умовами для синтезу ФПАМ-15 є проходження реакції при 100 °С в середовищі ДМАА з концентрацією мономерів 10 % протягом 48 годин (табл. 5.3). У даних умовах ФПАМ-15 був отриманий з максимальним виходом і значенням $[\eta]$, тому інші ФПАМ отримували при тих самих умовах (табл. 5.3). При синтезі ФПАМ для генерації фенолят-іонів було використано K_2CO_3 . Використання більш сильної основи – NaN чи каталізатору міжфазного

переносу 18-краун-6 у присутності K_2CO_3 не дозволило отримати зазначені полімери з більш вищими виходами та значеннями $[\eta]$.

Синтезовані ФПАМ-14 – ФПАМ-17 розчинні в концентрованих кислотах, таких як сірчана і трифтороцтова. При цьому, *мета*-заміщені ФПАМ-15 та ФПАМ-17 розчинні у ДМФА, ДМАА, ДМСО, N-МП, ТГФ та $CHCl_3$ і не розчинні в етанолі, толуолі, бензолі, *n*-гексані.

Таблиця 5.3.

Умови синтезу, виходи та значення $[\eta]$ для ФПАМ-14 – ФПАМ-17

ФПАМ	Умови реакції					Вихід, %	$[\eta]$, дл/г
	Т, (°C)	Час, год	Розчин- ник	Концентрація мономерів, %	Основа		
ФПАМ-14	100	48	ДМАА	10	K_2CO_3	84	0,13 ^a
ФПАМ-15	100	48	ДМАА	10	K_2CO_3	78	0,24 ^b
ФПАМ-16	100	48	ДМАА	10	K_2CO_3	79	0,16 ^a
ФПАМ-17	100	48	ДМАА	10	K_2CO_3	75	0,29 ^b

^aв H_2SO_4 при 30 °C, ^bв ДМФА при 30 °C.

Значення характеристичної в'язкості *пара*-ізомерів в H_2SO_4 становить 0,13 дл/г для ФПАМ-14 і 0,16 дл/г для ФПАМ-16, а для *мета*-ізомерів в ДМФА дорівнює 0,24 дл/г (ПАМ-15) і 0,29 дл/г (ПАМ-17).

На ІЧ-спектрах синтезованих ФПАМ (рис. 5.11) з виникненням етерного ароматичного зв'язку Ph-O-Ph зникає широка смуга в області 3200 – 3400 cm^{-1} , яка відноситься до валентних коливань гідроксильних груп азометинвмісних бісфенолів, що свідчить про повний вступ в реакцію вказаних груп. Смуги поглинання в інтервалі частот 1207 – 1251 cm^{-1} відносяться до валентних коливань етерного зв'язку. Також у спектрах усіх ФПАМ присутні смуги поглинання в інтервалі частот 1473 – 1510 cm^{-1} , які характерні для валентних коливань зв'язків $-C=C_{аром}-$ ароматичних фрагментів. Смуги поглинання в інтервалі частот 1623 – 1630 cm^{-1} характерні для валентних коливань азометинових зв'язків. Коливання

зв'язків $-\text{CH}_2-$ чітко проявляються у спектрах в інтервалі частот 2823 – 2968 cm^{-1} . Наявність зв'язків C-F в ФПАМ проявляються на спектрах у вигляді смуг високої інтенсивності в області 978 – 1007 cm^{-1} (рис. 5.11) [100].

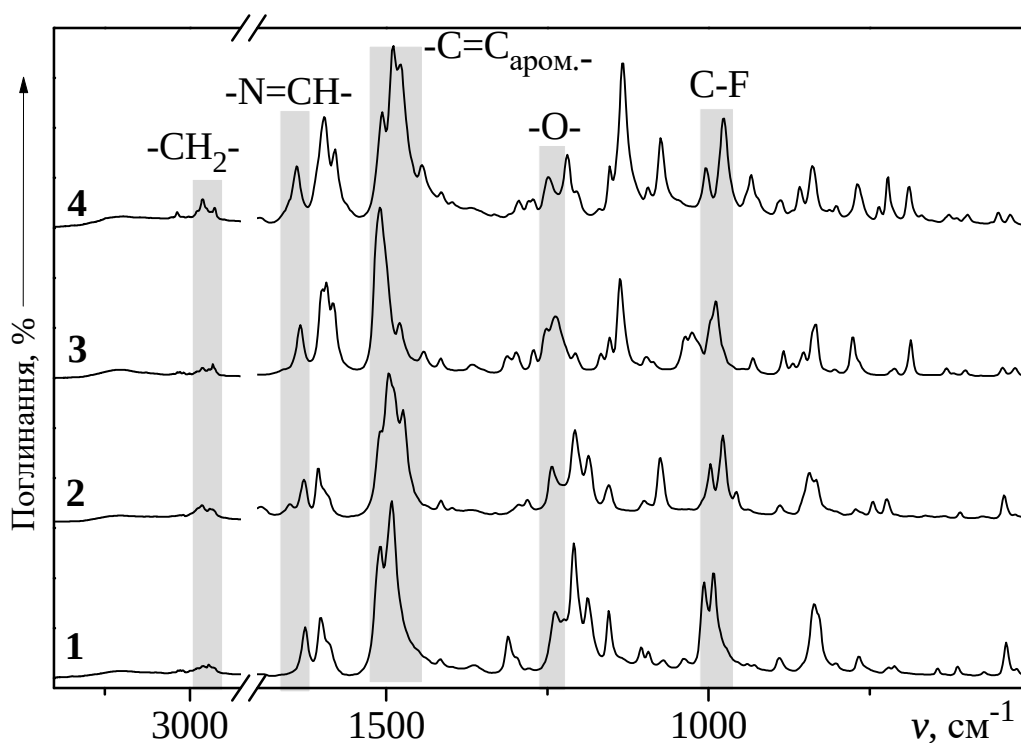


Рис. 5.11. ІЧ-спектри синтезованих ФПАМ-14 (крива 1), ФПАМ-15 (крива 2), ФПАМ-16 (крива 3) та ФПАМ-17 (крива 4).

Хімічна будова ФПАМ розчинних в CHCl_3 (ФПАМ-15 та ФПАМ-17) також підтверджена даними ^1H ЯМР-спектроскопії (рис. 5.12). У спектрах ^1H ЯМР синтезованих ФПАМ-15 та ФПАМ-17 відсутні сигнали протонів $-\text{OH}$ груп, що свідчить про їх вступ в реакцію. Спектри ^1H ЯМР вказаних ФПАМ також містять сигнал при 8.42 м.ч., що відповідає двом протонам азометинових груп. Наявність сигналів в області 4.07 – 1.59 м.ч. свідчить про присутність у складі досліджуваних ФПАМ аліфатичних протонів метиленових груп. Решта хімічних зсувів в ^1H ЯМР спектрах вказують на присутність ароматичних протонів.

Методом ГПХ для полімерів ФПАМ-15 та ФПАМ-17 знайдені їхні значення ММ. Показано, що величина M_n та значення M_w/M_n для ФПАМ-15 становить 3400 і 2.9 відповідно, тоді як ФПАМ-17 має $M_n = 7600$, а $M_w/M_n = 3.2$.

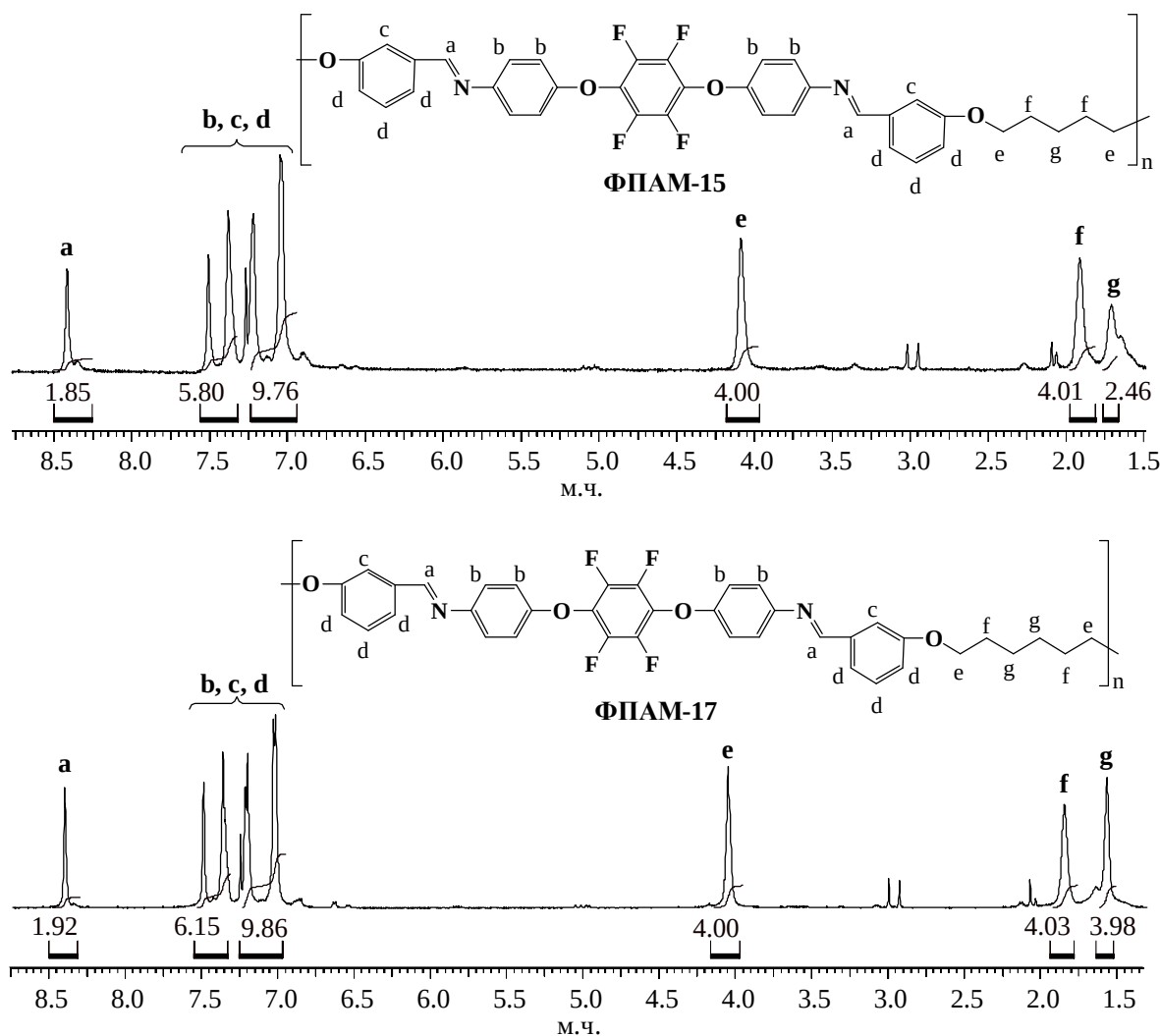


Рис. 5.12. ^1H ЯМР спектри ФПАМ-15 та ФПАМ-17.

Зазначимо, що значення ММ для полімерів ФПАМ-6 – ФПАМ-9 аналогічної хімічної будови до ФПАМ-14 – ФПАМ-17, отриманих з використанням традиційного методу, не перевищують такі для отриманих полімерів ФПАМ-17 – ФПАМ-15, однак при цьому значення M_w/M_n практично не залежить від способу синтезу вказаних ФПАМ.

Дані ШКР показали, що ФПАМ-14 – ФПАМ-17 є аморфно-кристалічними полімерами з вираженими проявом шаруватої структури. При цьому головну роль в процесах структуроутворення грає ізомерія полімерного ланцюга. Значення $X_{кр}$ для *пара*-ізомерних полімерів ФПАМ-14 та ФПАМ-16 не перевищує 65 %, а для *мета*-ізомерних полімерів ФПАМ-15 та ФПАМ-13 – 17 %.

Дані МКР аналізу показали, що *пара*-полімери, а саме ФПАМ-14 та ФПАМ-16 володіють добре вираженою мікрогетерогенною структурою. При цьому для вказаних полімерів, як і у випадку ФПАМ-6 та ФПАМ-8, характерне періодичне розташування кристалітів та аморфних областей в об'ємі зразків. Середня відстань між найближчими центрами кристалітів (аморфних областей) складає 4,9 нм. Для *мета*-полімерів ФПАМ-13 та ФПАМ-17 характерний гомогенний розподіл електронної щільності в об'ємі зразків ($\Delta\rho \approx 0$).

Термограми ДСК для досліджуваних полімерів наведені на рисунку 5.13, а значення T_g та температури фазових переходів – в таблиці 5.4.

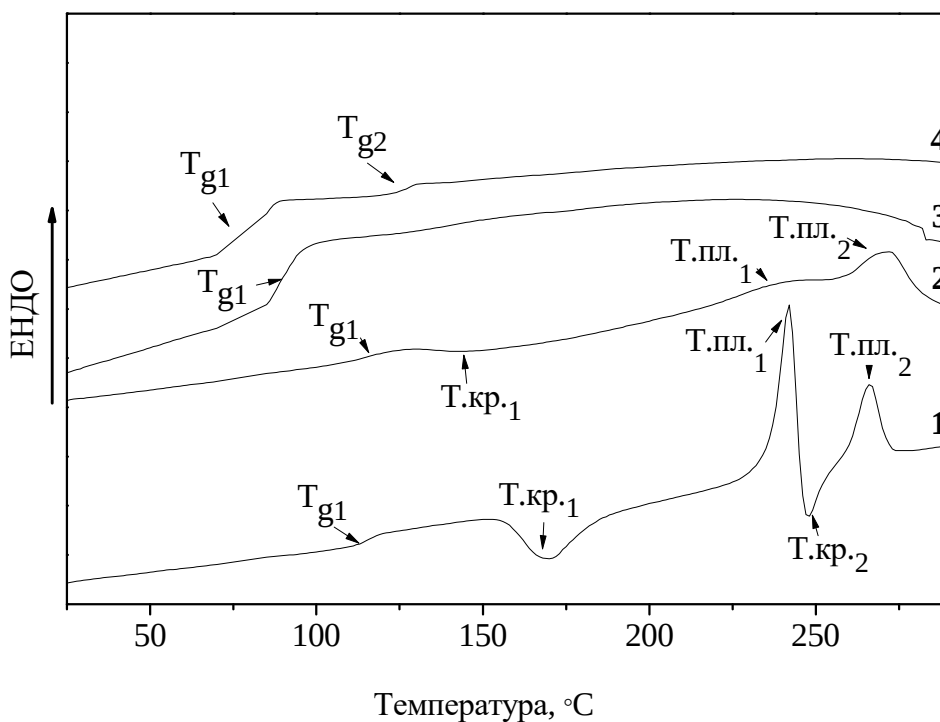


Рис. 5.13. ДСК термограми полімерів ФПАМ-14 (крива 1), ФПАМ-15 (крива 2), ФПАМ-16 (крива 3) і ФПАМ-7 (крива 4).

На всіх кривих другого прогріву ДСК для полімерів з аліфатичними фрагментами та азометиновими групами в *пара*-положенні відносно феніленоксидного фрагмента (ФПАМ-14 та ФПАМ-16) присутні три ендотермічні піки (рис. 5.13). Зазначимо, що подібна картина спостерігається і для полімерів аналогічної хімічної будови отриманих з використанням традиційного методу (ФПАМ-6 та ФПАМ-8). Перший пік при найнижчій температурі відповідає величині T_g полімерів (рис. 5.13, табл. 5.4). Інші два відповідають температурам плавлення ($T_{пл.1}$ та $T_{пл.2}$). Також для полімерів ФПАМ-14 та ФПАМ-16 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-14 після плавлення при 242 °С слідує другий пік кристалізації $T_{кр.2}$ при 248 °С. Очевидно, що присутність ендотермічних піків на кривих ДСК для ФПАМ-14 та ФПАМ-16 може бути пов'язана з переходом досліджуваних полімерів вище їхніх значень T_g в РК, а потім ізотропний стани [55, 64]. Як видно з кривих ДСК на рисунку 4.10 та 5.13 термічна поведінка ФПАМ-6 та ФПАМ-14, а також ФПАМ-8 та ФПАМ-16 відрізняється, не зважаючи на те, що хімічна будова повторюваної ланки для обох пар полімерів однакова.

Таблиця 5.4

Теплофізичні властивості ФПАМ-14 – ФПАМ-17

ФПАМ	ДСК					ТГА
	T_{g1} , (T_{g2}), (°C)	ΔT_{g1} , (ΔT_{g2}), , (°C)	ΔC_{p1} , (ΔC_{p2}), Дж/(г·°C)	Т. кр.1, (Т. кр.2), (°C)	Т. пл.1, (Т. пл.2) (°C)	$T_{10\%}$, (°C)
ФПАМ-14	116 (-)	9 (-)	0,06 (-)	170 (248)	242 (266)	432
ФПАМ-15	90 (-)	12 (-)	0,12(-)	- (-)	- (-)	426
ФПАМ-16	114 (-)	14 (-)	0,07 (-)	143 (-)	244 (271)	410
ФПАМ-17	83 (127)	13 (6)	0,09 (0,02)	- (-)	- (-)	437

Очевидно, що це пов'язано з різними молекулярними масами і кінцевими функціональними групами вище вказаних ФПАМ. Однак у зв'язку з недостатньою розчинністю в органічних розчинниках властивості полімерів з аліфатичними фрагментами та азометиновими групами в *пара*-положенні відносно феніленоксидного фрагмента в роботі не вивчалися.

Згідно з даними ДСК на кривій другого прогріву для *мета*-ізомерного полімеру ПАМ-15 присутній лише один ендотермічний пік, що відповідає величині T_g . Однак, на кривій ДСК *мета*-ізомерного полімеру ФПАМ-17 з гексаметиленовими фрагментами присутні два ендотермічні піки (T_{g1} та T_{g2}) (рис. 5.13, табл. 5.4), що, очевидно, пов'язано з існуванням двох аморфних фаз для досліджуваного полімеру. Перша – мобільна фаза, якій відповідає значення T_{g1} , включає аліфатичні фрагменти, а друга – жорстка фаза (T_{g2}), яка включає ароматичні фрагменти. Зазначимо, що значення T_g полімерів ПАМ-7 і ПАМ-13 майже рівні, що, очевидно, пов'язано з однаковою хімічною будовою і близькими величинами молекулярної маси вказаних полімерів (табл. 4.6 і 5.4). Тоді, як ФПАМ-17, який отриманий в рамках альтернативного способу 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-15 та ФПАМ-17, а також полімерів аналогічної хімічної будови, отриманих з використанням традиційного методу, ФПАМ-7 та ФПАМ-9 відсутні ендотермічні піки, що характерні для РК полімерів. Проте відомо, що молекулярна переорієнтація полімерних ланцюгів залежить від термічної історії полімерів, тому ендотермічні піки можуть проявлятися, наприклад, лише після відпалу полімерів протягом певного часу [51, 122, 129].

Згідно з даними ТГА, включення аліфатичних спейсерів до складу ФПАМ-14 – ФПАМ-17 призводить до незначного пониження температури 10%-ої втрати маси (табл. 5.4, рис. 5.14) у порівнянні з вище описаними ФПАМ. Полімери ФПАМ-14 – ФПАМ-17 характеризуються двоступеневою втратою маси. Перший ступінь втрати маси пов'язаний з

руйнуванням аліфатичних фрагментів, а другий – з руйнуваннями азометинових груп та етерних зв'язків. Найвищою термічною стабільністю згідно даних ТГА володіє *мета*-заміщений полімер ФПАМ-17.

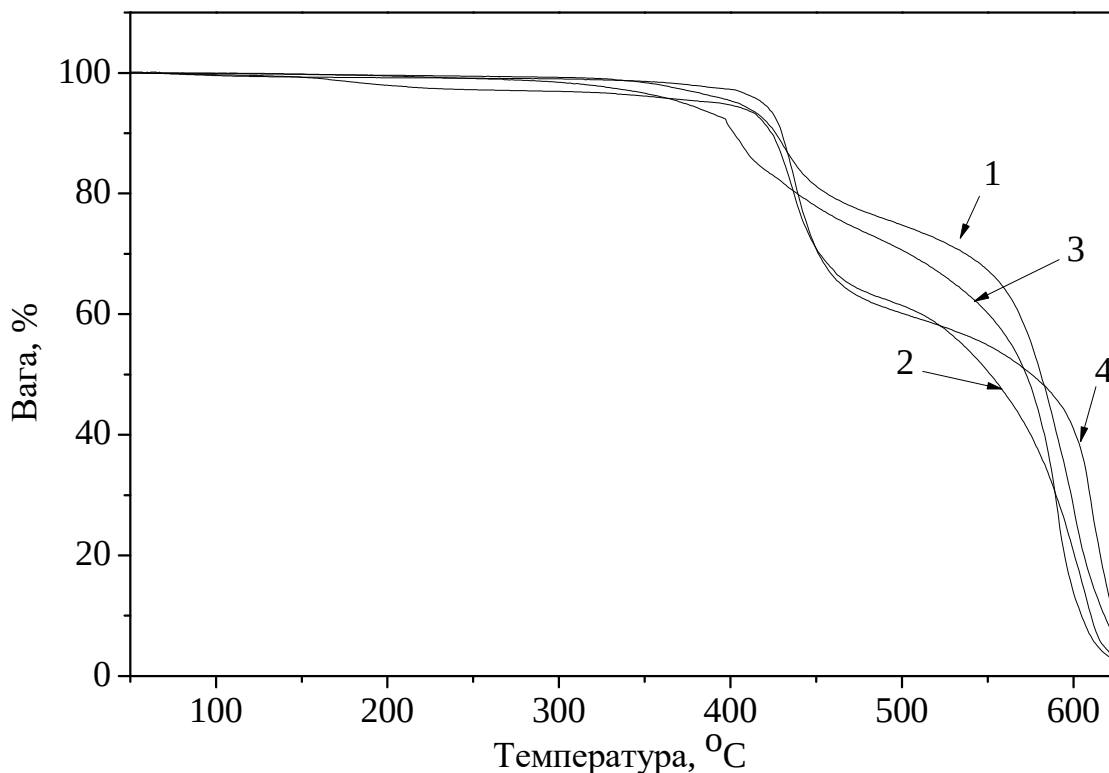


Рис. 5.14. ТГА криві ФПАМ: ФПАМ-14 (крива 1), ФПАМ-15 (крива 2), ФПАМ-16 (крива 3) та ФПАМ-17 (крива 4).

5.2.1. Рідкористалічні властивості ФПАМ з аліфатичними спейсерами у головному ланцюзі на основі фторованих в ядро азометинвмісних бісфенолів. Для дослідження РК властивостей методом поляризаційно-оптичної мікроскопії були обрані *мета*-ізомерні ФПАМ-15 та ФПАМ-17, які характеризуються найкращою розчинністю в органічних розчинниках, найвищими величинами ММ та значеннями $[\eta]$.

Досліджувані полімери ФПАМ-15 та ФПАМ-17 аналогічно до ФПАМ-13 характеризуються здатністю до термотропного мезоморфізму. Для полімеру ФПАМ-17, котрий має найвище значення ММ, на рисунку 5.15 приведені фото РК текстур сформованих при 80 °C (а, б) та 90 °C (с).

Формування негативних тактоїд, які є включеннями ізотропної фази в РК середовищі, являється додатковим доказом анізотропної природи розплаву досліджуваного полімеру (рис. 5.15 с) [136]. Ці включення мають видовжену форму і відрізняються від схожих включень сферичної форми, які спостерігаються в ізотропному середовищі. Форма негативних тактоїд визначається балансом анізотропного поверхневого натягу і пружних сил рідкого кристалу в області за межами тактоїди [137].

Зазначимо, що досліджувані полімери ФПАМ-15 та ФПАМ-17, аналогічно до ФПАМ-13, здатні до збереження РК фази в наслідок так званого «замороження» мезофази в склоподібному стані (рис. 5.16).

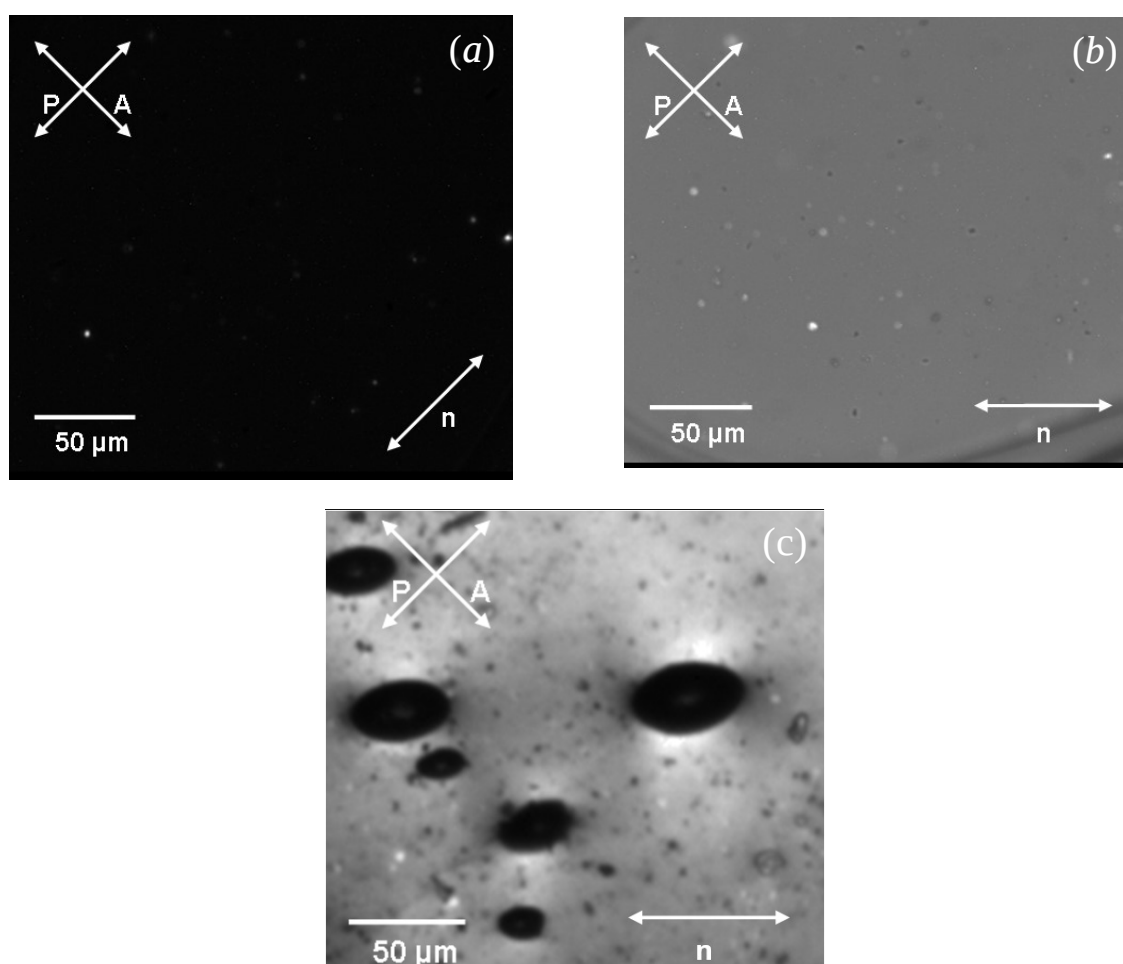


Рис. 5.15. Фото поляризаційно-оптичних текстур, сформованих полімером ФПАМ-17 (а) та (b) відрізняються орієнтацією директора n по відношенню до площини пропускання поляризатора (P) та аналізатора (A), (c) – поляризаційні текстури негативних тактоїд, сформованих у двофазовій області.

Очевидно, що аналогічно ФПАМ-13, для ФПАМ-15 та ФПАМ-17 характерний переважно нематичний тип мезофази. Проте, з вищезазначених причин, остаточно встановити типи мезофаз ФПАМ не вдалося.

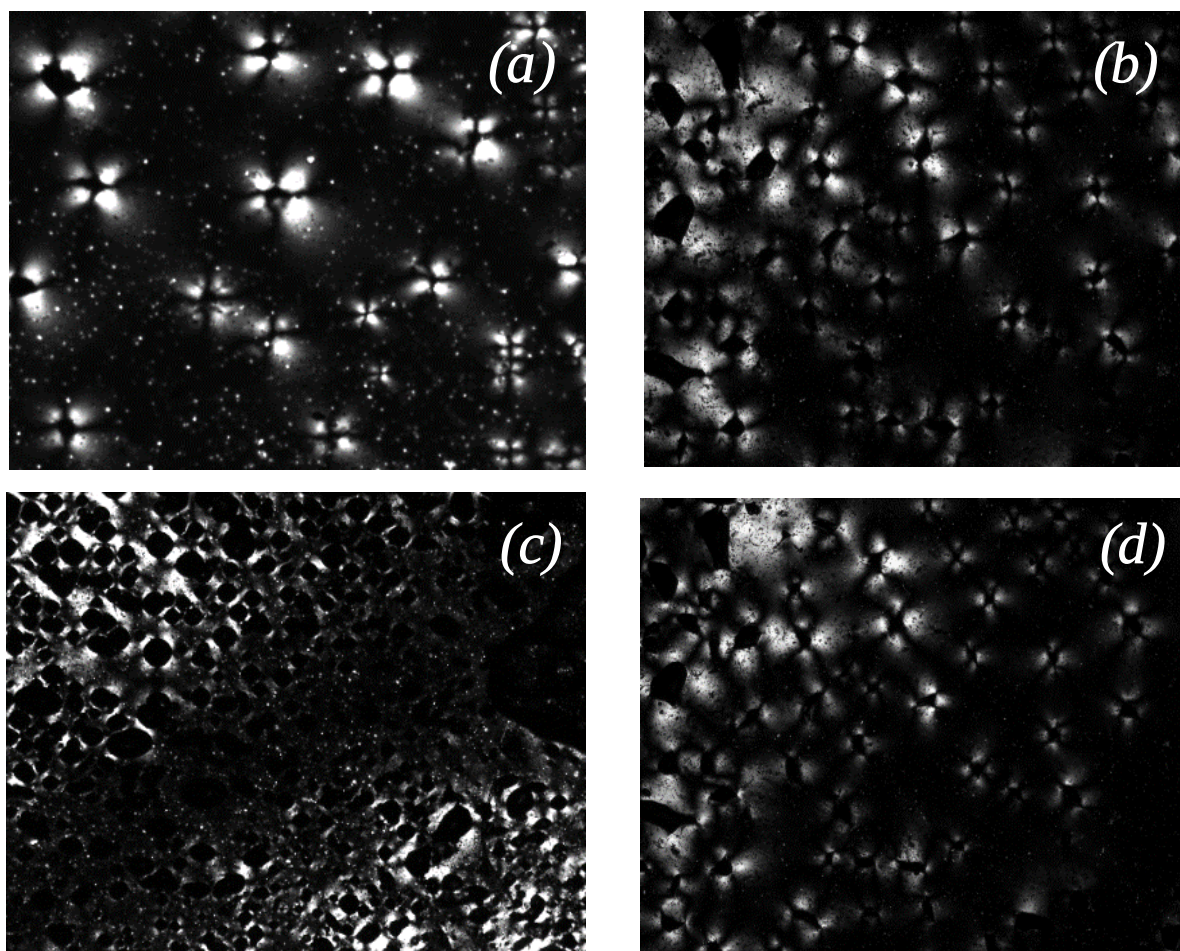


Рис. 5.16. Поляризаційно-оптичні текстури полімерів: ФПАМ-15: а – 140 °С, б – 40 °С, ФПАМ-17: с – 120 °С, д – 40 °С.

Таким чином, розроблений спосіб синтезу ізомерних ФПАМ з фрагменти ТФБ та аліфатичними спейсерами у головному ланцюзі в рамках альтернативного методу. Представлені результати досліджень термічних та РК властивостей, а також особливості структурної організації ФПАМ. З наведених даних видно, що розчинність та властивості отриманих ФПАМ-14 – ФПАМ-17 аналогічно до полімерів ФПАМ-6 – ФПАМ-9 залежать як від ізомерного положення азометинових груп

відносно нефторованих феніленоксидних фрагментів, так і від варіації довжини аліфатичних спейсерів (фрагменти пентаметиленові та гексаметиленові) у складі полімерного ланцюга. Показано, що ФПАМ отримані в рамках альтернативного методу характеризуються покращеними молекулярно-масовими характеристиками в порівнянні з полімерами ідентичної хімічної будови, отриманих в рамках традиційного методу. Згідно з даними ШКР та ДСК синтезовані полімери є аморфно-кристалічними полімерами з вираженими проявом шаруватої структури. Синтезовані ФПАМ демонструють РК властивості і можуть бути використані в оптиці, оптоелектроніці, електронній та радіотехнічній промисловості і інших областях високотехнологічної індустрії.

ВИСНОВКИ

Аналіз літературних даних показав перспективність розвитку напряму 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 *пара*-діоксифенільний фрагмент, а другий тип електрофільної природи – кінцеві моно- або пентафторфенільні ядра з центральними 1,4'-тетрафторбензол або 4,4'-октафторбіфеніл *мета*-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 *мета*-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 *мета*- (ФПАМ-2 та ФПАМ-4) і *орто*-положенні (ФПАМ-5), знаходяться в діапазоні 144-166 °С, тоді як температури склування ФПАМ на основі діамінів з аміногрупами в *пара*-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 *пара*- (ФПАМ-6 та ФПАМ-8) та *мета*-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 *пара*- (ФПАМ-10 та ФПАМ-12) та *мета*-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 °С до 127 °С. Згідно з даними ШКР синтезовані полімери є аморфно-кристалічними. Синтезовані ФПАМ термостабільні до 410°С.

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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Lei T. Design, Synthesis, and Structure–Property Relationships of Isoindigo-Based Conjugated Polymers / T. Lei, J-Y. Wang, J. Pei // *Accounts of Chemical Research*. – 2014. – 47. – № 4. – P. 1117-1126.
2. Skotheim T.A. Handbook of conducting polymers / T.A. Skotheim. – CRC press, 1997. – 1120 p.
3. Chemically prepared poly (N-methylpyrrole) thin film. Its application to the field-effect transistor / A. Tsumura, H. Koezuka, S. Tsunoda, T. Ando // *Chemistry Letters*. – 1986. – № 6. – P. 863-866.
4. Минкин В. Молекулярная электроника на пороге нового тысячелетия / В. Минкин // *Российский Химический Журнал*. – 2000. – 44. – № 6. – С. 3-13.
5. Ванников А. Органические полимерные светоизлучающие устройства / А. Ванников // *Российский Химический Журнал*. – 2001. – 45. – № 5-6. – С. 41-50.
6. Farchioni R. Organic electronic materials: conjugated polymers and low molecular weight organic solids / R. Farchioni, G. Grosso. – Springer Science & Business Media, 2013 – 450 p.
7. A detailed review on physicochemical properties, synthesis, and application of polyacetylene / O. Ponomarev, A. Rakhimov, N. Rakhimov [et al.] // *Applied Research on Polymer Composites*. – 2015. – P. 81-104.
8. Osaka I. Advances in molecular design and synthesis of regioregular polythiophenes / I. Osaka, R.D. McCullough // *Accounts of Chemical Research*. – 2008. – 41. – № 9. – P. 1202-1214.
9. Cinar M.E. Thienothiophenes, Dithienothiophenes, and Thienoacenes: Syntheses, Oligomers, Polymers, and Properties / M.E. Cinar, T. Ozturk // *Chemical Reviews*. – 2015. – 115. – № 9. – P. 3036–3140.

10. Верницкая Т.В. Полипиррол как представитель класса проводящих полимеров (синтез, свойства, приложения) / Т.В. Верницкая, О.Н. Ефимов // Успехи Химии. – 1997. – 66. – № 5. – С. 489-505.
11. Offermans T. Charge recombination in a poly (para-phenylene vinylene)-fullerene derivative composite film studied by transient, nonresonant, hole-burning spectroscopy / T. Offermans, S. C. J. Meskers, R. A. J. Janssen // The Journal of Chemical Physics. – 2003. – 119. – №. 20. – P. 10924-10929.
12. Neher D. Polyfluorene Homopolymers: Conjugated Liquid-Crystalline Polymers for Bright Blue Emission and Polarized Electroluminescence / D. Neher // Macromolecular Rapid Communications. – 2001. – 22. – №. 17. – P. 1365-1385.
13. Syed A.A. Review: polyaniline – a novel polymeric material / A.A. Syed, M.K. Dinesan // Talanta. – 1991. – 38. – № 8. – P. 815-837.
14. Moon K-J. Synthesis, characterization and properties of NLO dye-containing polyurethane / K-J. Moon, H-K. Shim, K-S. Lee // Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 1994. – 247. – № 1. – P. 91-97.
15. Lin Y-Y. Stacked pentacene layer organic thin-film transistors with improved characteristics / Y-Y. Lin, D. Gundlach, S. Nelson, T. Jackson // Electron Device Letters, IEEE. – 1997. – 18. – № 12. – P. 606-608.
16. Pron A. Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors / A. Pron, P. Rannou // Progress in Polymer Science. – 2002. – 27. – № 1. – P. 135-190.
17. Grigoras M. Imine oligomers and polymers / M. Grigoras, C. O. Catanescu // Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews. – 2004. – 44. – № 2. – P. 131-173.
18. Iwan A. Processible polyazomethines and polyketanils: from aerospace to light-emitting diodes and other advanced applications / A. Iwan, D. Sek. // Progress in Polymer Science. – 2008. – 33. – № 3. – P. 289-345.

19. Kumar S. Applications of metal complexes of Schiff bases – a review / S. Kumar, D. N. Dhar, P. N. Saxena. // Journal of Scientific and Industrial Research. – 2009. – 68. – № 3 – P. 181-187.

20. Review on: liquid crystalline polyazomethines polymers. Basics, syntheses and characterization / M.A. Hussein, M.A. Abdel-Rahman, A.M. Asiri [et al.] // Designed Monomers and Polymers. – 2012. – 15. – № 5. – P. 431-463.

21. Danhäuser V.J. Halbleitereigenschaften einiger polymerer schiffscher basen / V. J. Danhäuser, G. Manecke // Die Makromolekulare Chemie. – 1965. – 84. – № 1. – P. 238-249.

22. Tokarzewski L. Hochmolekulare produkte der kondensationspolymerisation von 4,4'-methyldibenzaldehyd mit aliphatischen diaminen und polyfunktionellen isocyanaten / L. Tokarzewski, Z. Ragan-Kusa // Die Makromolekulare Chemie. – 1981. – 182. – № 11. – P. 2997-3002.

23. Patel M. S. Poly-Schiff bases. I. Preparation of poly-Schiff bases from 4,4'-diacetyl diphenyl ether (DDE) with various diamines / M.S. Patel, S.R. Patel // Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. – 1982. – 20. – № 8. – P. 1985-1992.

24. Saegusa Y. Synthesis and characterization of novel 1,3,4-oxadiazole- or 1,3,4-thiadiazole-containing wholly conjugated polyazomethines / Y. Saegusa, K. Sekiba, S. Nakamura // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 1990. – 28. – № 13. – P. 3647-3659.

25. Saegusa Y. Synthesis and characterization of 1,3,4-oxadiazole-containing polyazomethines / Y. Saegusa, T. Koshikawa, S. Nakamura // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 1992. – 30. – № 7. – P. 1369-1373.

26. Saegusa Y. Synthesis and characterization of 1,3,4-thiadiazole-containing polyazomethines and copolyazomethines / Y. Saegusa, T. Takashima, S. Nakamura // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 1992. – 30. – № 7. – P. 1375-1381.

27. Saegusa Y. Preparation and characterization of fluorine-containing aromatic condensation polymers. Preparation and characterization of fluorine-containing aromatic polyazomethines and copolyazomethines from perfluoroisopropylidene group-containing aromatic diamines and/or isopropylidene group-containing aromatic diamines and phthalaldehydes / Y. Saegusa, M. Kuriki, S. Nakamura // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 1994. – 195. – № 5. – P. 1877-1889.

28. Yang C-J. Conjugated aromatic polyimines. 2. Synthesis, structure, and properties of new aromatic polyazomethines / C.-J. Yang, S. A. Jenekhe // *Macromolecules*. – 1995. – 28. – № 4. – P. 1180-1196.

29. New thiophene-linked conjugated poly(azomethine)s: theoretical electronic structure, synthesis, and properties / F-C. Tsai, C-C. Chang, C-L. Liu [et al.] // *Macromolecules*. – 2005. – 38. – № 5. – P. 1958-1966.

30. Guillon D. Mesophases smectiques thermotropes de polybases de Schiff / D. Guillon, A. Skoulios // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 1978. – 49. – № 4. – P. 119-123.

31. Sek D. Synthesis and properties of new poly(azomethinester)s / D. Sek // *European Polymer Journal*. – 1984. – 20. – 8. – P. 805-809.

32. Jin J.-I. Main chain thermotropic copolyesters containing imino group linked mesogenic units and polymethylene spacers / J.-I. Jin, J.-H. Park // *European Polymer Journal*. – 1987. – 23. – № 12. – P. 973-977.

33. Li C-H. Studies on thermotropic liquid crystalline polymers – Part II. Synthesis and properties of poly(azomethine-ether) / C.-H. Li, T.-C. Chang // *European Polymer Journal*. – 1991. – 27. – № 1. – P. 35-39.

34. Chang T.C. Studies on thermotropic liquid crystalline polymer. XI. Effect of amide group on thermotropic liquid crystalline polymer properties / T.-C. Chang, C.-H. Li // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 1993. – 31. – № 6. – P. 1423-1430.

35. Alternative synthetic strategies for Schiff base derived liquid crystal polymers: A comparative study / P. Cerrada, L. Oriol, M. Pinol, J. Serrano //

Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 1996. – 34. – № 13. – P. 2603-2611.

36. Jayanthi S. Synthesis and mesogenic behavior of metal-containing liquid crystalline networks / S. Jayanthi, K. Kishore // Journal of Applied Polymer Science. – 1996. – 60. – № 6. – P. 791-798.

37. Barberá J. Dendromesogens: liquid crystal organizations versus starburst structures / J. Barberá, M. Marcos, J. L. Serrano // Chemistry-A European Journal. – 1999. – 5. – № 6. – P. 1834-1840.

38. Photopolymerization of reactive mesogenic Schiff bases and related metallomesogens / M. Cano, L. Oriol, M. Pinol, J. Serrano // Chemistry of Materials. – 1999. – 11. – № 1. – P. 94-100.

39. Influence of hydroxy functionalization and metal cross-linking on fiber properties of liquid-crystalline polyazomethines / P. Cerrada, L. Oriol, M. Pinol [et al.] // Macromolecules. – 1999. – 32. – № 11. – P. 3565-3573.

40. Aly K.I. Liquid crystalline polymers V. Thermotropic liquid crystalline poly(azomethine-ether)s containing a cycloalkanone moiety in the polymer backbone / K.I. Aly, R.A. Ahmed // Liquid Crystals. – 2000. – 27. – № 4. – P. 451-458.

41. Copper-containing dendromesogens: the influence of the metal on the mesomorphism / J. Barbera, M. Marcos, A. Omenat [et al.] // Liquid Crystals. – 2000. – 27. – № 2. – P. 255-262.

42. Liquid crystalline twin epoxy monomers based on azomethine mesogen: synthesis and curing with aromatic diamines / E. Choi, H-K. Ahn, J.K. Lee, J-I. Jin // Polymer. – 2000. – 41. – № 21. – P. 7617-7625.

43. Sudhakar S. Synthesis, characterization and thermal properties of 4,4'-bis(4-n-alkoxybenzoyloxy) benzylideneanilines and bis(4-benzylidene-4'-n-alkoxyaniline)terephthalates / S. Sudhakar, T. Narasimhaswamy, K.S.V. Srinivasan // Liquid Crystals. – 2000. – 27. – № 11. – P. 1525-1532.

44. Azomethine sulfone macromers with thermotropic liquid crystalline behavior / V. Cozan, M. Gaspar, E. Butuc, A. Stoleriu // *European Polymer Journal*. – 2001. – 37. – № 1. – P. 1-8.

45. Dendromesogens: liquid crystal organizations of poly(amidoamine) dendrimers versus starburst structures / M. Marcos, R. Giménez, J.L. Serrano [et al.] // *Chemistry-A European Journal*. – 2001. – 7. – № 5. – P. 1006-1013.

46. Controlled molecular conformation and morphology in poly(amidoamine)(PAMAM) and poly(propyleneimine)(DAB) dendrimers / B. Donnio, J. Barberá, R. Giménez [et al.] // *Macromolecules*. – 2002. – 35. – № 2. – P. 370-381.

47. Structural modifications and fibre processing of hydroxy-functionalised mesogenic polyazomethines / J. Adell, M. Alonso, J. Barberá [et al.] // *Polymer*. – 2003. – 44. – № 26. – P. 7829-7841.

48. Aly K.I. Liquid crystalline polymers VII. Thermotropic liquid crystalline poly(azomethine-ether)s containing dibenzylidene derivatives in the main chain / K.I. Aly, A.A. Khalaf, I.A. Alkskas // *European Polymer Journal*. – 2003. – 39. – № 5. – P. 1035-1044.

49. Synthesis and mesogenic properties of binuclear copper (II) complexes derived from salicylaldimine Schiff bases / R. Paschke, S. Liebsch, C. Tschierske [et al.] // *Inorganic Chemistry*. – 2003. – 42. – № 25. – P. 8230-8240.

50. Ribera D. Liquid crystalline thermosets from dimeric LC epoxy resins cured with primary and tertiary amines / D. Ribera, A. Mantecon, A. Serra // *Macromolecular Symposia: Wiley Online Library*. – 2003. – 199. – № 1. – P. 267-276.

51. Sauer B.B. Thermal and morphological properties of main chain liquid crystalline polymers / B.B. Sauer, W.G. Kampert, S.R. McLean // *Polymer*. – 2003. – 44. – № 9. – P. 2721-2738.

52. Shukla U. Thermotropic liquid-crystalline polymers: Synthesis, characterization, and properties of poly(azomethine esters) / U. Shukla, K.V.

Rao, A.K. Rakshit // Journal of Applied Polymer Science. – 2003. – 88. – № 1. – P. 153-160.

53. Srinivasan K.S.V. Liquid crystalline properties of unsegmented and segmented polyurethanes synthesised from high aspect ratio mesogenic diols / K. Sabdham, V. Srinivasan, T. Padmavathy // Macromolecular Symposia: Wiley Online Library. – 2003. – 199. – № 1. – P. 277-292.

54. Main chain polymers containing banana-shaped mesogens: synthesis and mesomorphic properties / E-J. Choi, J-C. Ahn, L-C. Chien [et al.] // Macromolecules. – 2004. – 37. – № 1. – P. 71-78.

55. Kannan P. Synthesis and characterization of thermotropic liquid crystalline poly(azomethine ether)s / P. Kannan, S. Raja, P. Sakthivel // Polymer – 2004. – 45. – № 23. – P. 7895-7902.

56. Synthesis and aggregation phenomena of multifunctional Schiff bases and Ni (II) complexes: an X-ray investigation / D. Pucci, A. Bellusci, A. Crispini [et al.] // Inorganica Chimica acta. – 2004. – 357. – № 2. – P. 495-504.

57. Henderson P.A. Semiflexible liquid crystalline tetramers as models of structurally analogous copolymers / P.A. Henderson, C.T. Imrie // Macromolecules. – 2005. – 38. – № 8. – P. 3307-3311.

58. Development of a new traceless aniline linker for solid-phase synthesis of azomethines. Application to parallel synthesis of a rod-shaped liquid crystalline library / H. Hioki, M. Fukutaka, H. Takahashi [et al.] // Tetrahedron. – 2005. – 61. – № 45. – P. 10643-10651.

59. Synthesis and ^{13}C CPMAS NMR characterization of novel thiophene-based nematogens / T. Narasimhaswamy, N. Somanathan, D. Lee, A. Ramamoorthy // Chemistry of Materials. – 2005. – 17. – № 8. – P. 2013-2018.

60. Sasaki T. Photorefractive effect in liquid-crystalline polymers containing hydrogen-bonding moiety / T. Sasaki, G. Fukunaga // Chemistry of Materials. – 2005. – 17. – № 13. – P. 3433-3438.

61. Marin L. Comparative study of new thermotropic polyazomethines / L. Marin, V. Cozan, M. Bruma // *Polymers for Advanced Technologies*. – 2006. – 17. – № 9-10. – P. 664-672.

62. Synthesis and thermal behaviour of new poly (azomethine-ether) / L. Marin, V. Cozan, M. Bruma, V.C. Grigoras // *European Polymer Journal*. – 2006. – 42. – № 5. – P. 1173-1182.

63. Marin L. New thermotropic liquid crystalline polyazomethines containing luminescent mesogens / L. Marin, M.D. Damaceanu, D. Timp // *Soft Materials*. – 2009. – 7. – № 1. – P. 1-20.

64. Aliphatic–aromatic poly(azomethine)s with ester groups as thermotropic materials for opto(electronic) applications / A. Iwan, M. Palewicz, A. Sikora [et al.] // *Synthetic Metals*. – 2010. – 160. – № 17. – P. 1856-1867.

65. Marin L. Designing thermotropic liquid crystalline polyazomethines based on fluorene and/or oxadiazole chromophores / L. Marin, E. Perju, M.D. Damaceanu // *European Polymer Journal*. – 2011. – 47. – № 6. – P. 1284-1299.

66. Banerjee S. Poly-Schiff bases - IV. Synthesis and characterization of poly (etherazomethine)s / S. Banerjee, P.K. Gutch, C. Saxena // *Designed Monomers and Polymers*. – 1999. – 2. – № 2. – P. 135-142.

67. Poly-Schiff bases. V. Synthesis and characterization of novel soluble fluorine-containing polyether azomethines / G.P. Kumar, S. Banerjee, D. Gupta, D. Jaiswal // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2001. – 39. – № 3. – P. 383-388.

68. Molecular structure investigations on fluorine containing polyazomethines by means of the MALDI–TOF–MS technique / B. Grimm, R-P. Krüger, S. Schrader, D. Prescher // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2002. – 113. – № 1. – P. 85-91.

69. Fukukawa K-i Photosensitive Poly(benzoxazole) via Poly(o-hydroxy azomethine) II. Environmentally Benign Process in Ethyl Lactate / K.-i. Fukukawa, Y. Shibasaki, M. Ueda // *Polymer Journal*. – 2004. – 36. – № 6. – P. 489-494.

70. Krebs F.C. The effect of fluorination in semiconducting polymers of the polyphenyleneimine type / F.C. Krebs, M. Jørgensen // *Synthetic Metals*. – 2004. – 142. – № 1. – P. 181-185.

71. Ishii J. Film Properties of Polyazomethines (2). Poly(imide-azomethine)s Derived from Ester-containing Dialdehydes, Tetracarboxylic Dianhydrides, and a Fluorinated Diamine / J. Ishii, Y. Tanaka, M. Hasegawa // *High Performance Polymers*. – 2010. – 22. – № 2. – P. 145-158.

72. Tamareselvy K. Synthesis and characterization of new halogen-containing poly(azomethine-urethane)s / K. Tamareselvy, K. Venkatarao, H. Kothandaraman // *Die Makromolekulare Chemie*. – 1990. – 191. – № 6. – P. 1231-1242.

73. Poly(arylene ether azomethine)s: Synthesis by aldimine-activated nucleophilic aromatic substitution, characterization, and thin films morphological study / R. Gauderon, C.J. Plummer, J.G. Hilborn, D.M. Knauss // *Macromolecules*. – 1998. – 31. – № 2. – P. 501-507.

74. Synthesis and characterization of some Schiff-base-containing polyimides / M.S. Butt, Z. Akhter, M. Zafar-uz-Zaman, H.M. Siddiqi // *Colloid and Polymer Science*. – 2008. – 286. – № 12. – P. 1455-1461.

75. Novel processable and heat resistant poly(phenylthiourea azomethine imide)s: Synthesis and characterization / A. Kausar, S. Zulfiqar, Z. Ahmad, M.I. Sarwar // *Polymer Degradation and Stability*. – 2010. – 95. – № 9. – P. 1826-1833.

76. Conducting poly(azomethine) esters: synthesis, characterization and insight into the electronic properties using DFT calculations / A. Gul, Z. Akhter, R. Qureshi, A.S. Bhatti // *RSC Advances*. – 2014. – 4. – № 42. – P. 22094-22100.

77. Synthesis and physicochemical characterization of poly (azomethine) esters containing aliphatic/aromatic moieties: Electrical studies complemented by DFT calculation / A. Gul, Z. Akhter, M. Siddiq [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2014. – 131. – № 17. – P. 1-8

78. Relationship between order parameter and physical constants in fluorinated liquid crystals / H. Ishikawa, A. Toda, H. Okada, H. Onnagawa // *Liquid crystals*. – 1997. – 22. – № 6. – P. 743-747.

79. Ma H. Polymer-based optical waveguides: materials, processing, and devices / H. Ma, A.K-Y. Jen, L.R. Dalton // *Advanced Materials*. – 2002. – 14. – № 19. – P. 1339-1365.

80. Krishnan S. Fluorinated polymers: liquid crystalline properties and applications in lithography / S. Krishnan, Y.-J. Kwark, C.K. Ober // *The Chemical Record*. – 2004. – 4. – № 5. – P. 315-330.

81. SF5-Terminated fluorinated Schiff base liquid crystals / J.A. Smith, R.A. DiStasio, N.A. Hannah [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – 108. – № 52. – P. 19940-19948.

82. Shevchenko V. Nucleus-fluorinated aromatic polyethers / V. Shevchenko, I. Tkachenko, O. Shekera // *Polymer Science Series B*. – 2010. – 52. – № 7-8. – P. 408-430.

83. Fluorinated allyl-, acetyl-, and bromo-containing hydroxyl-substituted phenyl ethers with a hexafluorobenzene or decafluorobiphenyl central unit / I. Tkachenko, O. Shekera, V. Bliznyuk, V. Shevchenko // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2013. – 149. – P. 36-41.

84. Tkachenko I. Allyl-containing polyaryl ethers with perfluorinated mono-and biphenylene fragments / I. Tkachenko, O. Shekera, V. Shevchenko // *Polymer Science Series B*. – 2013. – 55. – № 5-6. – P. 336-343.

85. Fokin A.V. Fluorine-containing Imines / A. Fokin, A. Kolomiets, N. Vasil'ev // *Russian Chemical Reviews*. – 1984. – 53. – № 3. P. 238-255.

86. Paleos C.M. Polymerization in organized systems / C.M. Paleos // *Chemical Society Reviews*. – 1985. – 14. – № 1. P. 45-67.

87. Phase behaviour and orientational order of a main-chain nematic polyester: a combined SANS and NMR study / L. Abis, V. Arrighi, A. Cimecioglu [et al.] // *European Polymer Journal*. – 1993. – 29. – № 2. – P. 175-181.

88. Sun S.J. Studies on thermotropic liquid crystalline polyurethanes. II. Synthesis and properties of liquid crystalline polyurethane elastomers / S.-J. Sun, K.-Y. Hsu, T.-C. Chang // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 1995. – 33. – № 5. – P. 787-796.

89. Liquid crystalline polymers IX Main chain thermotropic poly(azomethine-ether)s containing thiazole moiety linked with polymethylene spacers / K. Aly, M. Abbady, S. Mahgoub, M. Hussein // *Journal of Express Polymer Letters*. – 2007. – 1. – P. 197-207.

90. Synthesis and properties of hydroxylated core-fluorinated diamines and polyurethanes based on them with azobenzene nonlinear optical chromophores in the backbone / V. Shevchenko, A. Sidorenko, V. Bliznyuk [et al.] // *Polymer*. – 2013. – 54. – № 24. – P. 6516-6525.

91. Li C.H. Studies on the thermotropic liquid crystalline polymer. I. Synthesis and properties of polyamide-azomethine-ether / C.-H. Li, T.-C. Chang // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 1990. – 28. – № 13. – P. 3625-3638.

92. Synthesis and biological evaluation of conformationally flexible as well as restricted dimers of monastrol and related dihydropyrimidones / A. Kamal, M. Shaheer Malik, S. Bajee [et al.] // *European Journal of Medicinal Chemistry*. – 2011. – 46. – № 8. – P. 3274-3281.

93. New 1,3,4-bisthiadiazolines: Synthesis, characterization and antimicrobial evaluations / M. Yusuf, M. Kaur, P. Jain, I. Solanki // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2012. – 97. – P. 470-478.

94. Кнунянц Иван Людвигович. Синтезы фторорганических соединений / И.Л. Кнунянц, Г.Г. Якобсон. – М.: Химия, 1973. – 312 с.

95. Органикум. В 2 т. / пер. с нем. Н. А. Беликова, Г. В. Гришина. – 4-е изд. – М.: Мир, 2008. – Т. 2. – 488 с.

96. Гитис С.С. Практикум по органической химии. Органический синтез / С.С. Гитис, А.И. Глаз, А.В. Ивановю. – М.: Высшая школа, 1991. – 303 с.

97. Kratky O. Absolute intensity measurement of small angle X-ray scattering by means of a standard sample / O. Kratky, I. Pilz, P. Schmitz // Journal of Colloid and Interface Science. – 1966. – 21. – № 1. – P. 24-34.

98. Square colloidal lattices and pair interaction in a binary system of quadrupolar nematic colloids / U. Ognysta, A. Nych, V. Uzunova [et al.] // Physical Review E: Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics – 2011. – 83. – № 4. – P. 041709.

99. Vroege G. Phase transitions in lyotropic colloidal and polymer liquid crystals / G.J. Vroege, H.N.W. Lekkerkerker // Reports on Progress in Physics. – 1992. – 55. – № 8. – P. 1241-1309.

100. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул: пер. с англ. / Л. Беллами; [под ред. Ю.А. Пентина]. – М.: Изд-во иностранной лит., 1963. – 592 с.

101. Казицына Л.Ф. Применение УФ-, ИК-, ЯМР-и масс-спектропии в органической химии / Л.Ф. Казицына, Н.Б. Куплетская. – Изд. 2-е переработанное и дополненное. – Изд-во Моск. ун-та, 1979. – 240 с.

102. Оценка кислотности бисфенолов методом спектроскопии ПМР / А.К. Микитаев, В.А. Васнев, Ю.И. Мусаев [и др.] // Известия АН СССР, сер хим. – 1976. – 9. – С. 2133–2134.

103. Предварительная оценка химической реакционной способности бисфенолов / Д.А. Бочвар, И.В. Станкевич, С.В. Виноградова [и др.] // Доклады АН СССР. – 1970. – 194. – 1. – С. 119-121.

104. Каменева Т.М. Ароматические фторированные бисфенолы / Т.М. Каменева, Б.Ф. Маличенко, Е.В. Шелудько // Доклады АН УССР Сер Б. – 1983. – 1. – С. 22-24.

105. Бисфенолы на основе гексафторбензола и декафторбифенила / Т.М. Каменева, Б.Ф. Маличенко, Е.В. Шелудько [и др.] // Журнал Органической Химии. – 1989. – 25. – 3. – С. 576-582.
106. Полиариловые эфиры, содержащие перфторированные моно- и бифениленовые фрагменты в цепи / В.В. Шевченко, И.М. Ткаченко, Ю.П. Гомза [и др.] // Полимерный Журнал. – 2010. – 32. – № 3. – С. 243-250.
107. Aromatic polyether containing perfluorinated mono- and biphenylene fragments in chain / V. Shevchenko, I. Tkachenko, Y. Gomza [et al.] // Polymer Journal. – 2010. – 32. – № 3. – P. 243-250.
108. Adams R. Contribution to the structure of benzidine / R. Adams, J.E. Bullock, W.C. Wilson // Journal of the American Chemical Society. – 1923. – 45. – № 2. – P. 521-527.
109. Structure and phase behaviour of polyazomethines having flexible (<i>n</i>-alkyloxy) methyl side chains / H. Kim, S-B. Park, J.C. Jung, W-C. Zin // Polymer. – 1996. – 37. – № 13. – P. 2845-2852.
110. Preparation of needle-like poly(azomethine)crystals by means of reaction-induced crystallization of oligomers / K. Kimura, J-H. Zhuang, K. Shirabe, Y. Yamashita // Polymer. – 2003. – 44. – № 17. – P. 4761-4764.
111. Banerjee S. Poly-Schiff bases. III. Synthesis and characterization of polyesterazomethines / S. Banerjee, C. Saxena // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 1996. – 34. – № 17. – P. 3565-3572.
112. Saraii M. Synthesis and characterization of poly Schiff bases derived from 5a,10b-dihydrobenzofuro [2,3-b] benzofuran-2,9-dicarbaldehyde with various diamines / M. Saraii, A.A. Entezami // Iranian Polymer Journal. – 2003. – 12. – P. 43-50.
113. Batsanov A.S. Arene-perfluoroarene interactions in crystal engineering. XV. Ferrocene-decafluorobiphenyl (1/1) / A.S. Batsanov, J.C. Collings, T.B. Marder // Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications. – 2006. – 62. – № 6. – P. 229-231.

114. Regeneration of polycondensation of wholly aromatic poly(azomethine)s with 1,5-or 2,6-substituted naphthalene moiety in main chain / T. Miyaji, C. Azuma, E. Asaoka, Nakamura S. // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2000. – 38. – 7. – P. 1064-1072.

115. Guinier André. Théorie et Technique de la Radiocristallographie / A. Guinier. – Paris: Dunod, 1956. – 736 p.

116. Гинье Андре. Рентгенография кристаллов. Теория и практика: пер. с фр. / Андре Гинье; [под ред. академика Н. В. Белова]. – М.: Наука, 1961. – 604 с.

117. Matthews J. The x-ray measurement of the amorphous content of polythene samples / J. Matthews, H. Peiser, R. Richards // *Acta Crystallographica*. – 1949. – 2. – № 2. – P. 85-90.

118. Glatter Otto. Small angle X-ray scattering / O. Glatter, O. Kratky. – London: Academic press, 1982. – 515 p.

119. Perret R. Eine verbesserte Auswertungsmethode fur die Rontgenklein ewinkelstreuung von Hochpolymeren / R. Perret, W. Ruland // *Colloid and Polymer Science* – 1971. – B. 247. – P. 835–843.

120. Штомпель В.И. Структура линейных полиуретанов / В.И. Штомпель, Ю.Ю. Керча. – Киев: Наукова думка, 2008. – 247 с.

121. Gonnade R.G. Crystal-to-crystal thermal phase transition amongst dimorphs of hexa-Op-toluoyl-myo-inositol conserving two-dimensional isostructurality / R.G. Gonnade, M.M. Bhadbhade, M.S. Shashidhar // *Crystal Engineering Communications* – 2010. – 12. – № 2. – P. 478-484.

122. A glass-forming conjugated main-chain liquid crystal polymer for polarized electroluminescence applications / M. Grell, D.D. Bradley, M. Inbasekaran, E.P. Woo // *Advanced Materials*. – 1997. – 9. – № 10. – P. 798-802.

123. Соколов Л.Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации / Л.Б. Соколов. – М.: Химия, 1979. – 264 с.

124. Штейнгарц В. Ароматическое нуклеофильное замещение / В. Штейнгарц // Соросовский Образовательный Журнал. – 1996. – 8. – С. 51-61.

125. Influence of perfluoroarene–arene interactions on the phase behavior of liquid crystalline and polymeric materials / M. Weck, A.R. Dunn, K. Matsumoto [et al.] // Angewandte Chemie International Edition. – 1999. – 38. – № 18. – P. 2741-2745.

126. Additivity of substituent effects in aromatic stacking interactions / J. Hwang, P. Li, W.R. Carroll [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2014. – 136. – № 40. – P. 14060-14067.

127. Волохина А.В. Жидкокристаллические полимеры / А.В. Волохина, Ю.К. Годовский, Г.И. Кудрявцев; [под ред. Н.А. Платэ]. – М.: Химия, 1988. – 416 с.

128. Шibaев В. Жидкокристаллические полимеры / В. Шibaев // Соросовский Образовательный Журнал. – 1997. – № 6. – С. 40-48.

129. Wendorff J. Structure and morphology of liquid-crystalline polymers / J. Wendorff, H. Finkelmann, H. Ringsdorf // Journal of Polymer Science: Polymer Symposia: Wiley Online Library. – 1978. 63. – № 1. – P. 245-261.

130. Блинов Л. Жидкие кристаллы: структура и свойства / Л. Блинов. – М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2013. – 480 с.

131. Demus D. Textures of Liquid Crystals / Demus D., Richter L. – 2nd ed. – Germany, Weinheim: Wiley-VCH, 1980. – 228 p.

132. Шibaев В.П. Полимерные кентавры / В.П. Шibaев // Природа. – 2012. – 6. – С. 12-24.

133. Lenz R.W. Synthesis and properties of thermotropic liquid crystal polymers with main chain mesogenic units / R.W. Lenz // Polymer Journal. – 1985. – 17. – 1. – P. 105-115.

134. Сонин А. История открытия жидких кристаллов: драматические страницы / А. Сонин // Вестник Московского Университета. – 2002. – 43. – № 2. – С. 130-134.

135. Shibaev V.P. Thermotropic liquid crystalline polymers with mesogenic side groups / V.P. Shibaev, N.A. Plate // *Advances in Polymer Science*. – 1984. – 60/61. – P. 173-252.

136. Optical characterization of the nematic lyotropic chromonic liquid crystals: Light absorption, birefringence, and scalar order parameter / Y.A. Nastishin, H. Liu, T. Schneider [et al.] // *Physical Review E*. – 2005. – 72. – № 4. – P. 041711.

137. Kim Y-K. Morphogenesis of defects and tactoids during isotropic-nematic phase transition in self-assembled lyotropic chromonic liquid crystals / Y.-K. Kim, S.V. Shiyanovskii, O.D. Lavrentovich // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2013. – 25. – № 40. – P. 404202.