

Синтез сополимерных аллилсодержащих полиариловых эфиров с перфторированными моно- и бифениленовыми ядрами в основной цепи

И.М. Ткаченко, А.В. Сидоренко, О.В. Шекера, В.В. Шевченко

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

Разработаны методы синтеза сополимерных аллилсодержащих фторированных в ядро полиариловых эфиров, которые в составе повторяющегося звена наряду с ядрами тетрафторбензола и октафторбифенила содержат 2-аллилбензольные и нефторированные мета-фениленоксидные фрагменты. Такие полиэфиры получены трехкомпонентной сополиконденсацией трех фторированных в ядро мономеров, а именно декафторбифенила с 2-(проп-2-ен-1-ил)-4-{2,3,5,6-тетрафтор-4-[4-гидрокси-3-(проп-2-ен-1-ил)феноксифеноксифенолом и 3-[2,3,5,6-тетрафтор-4-(3-гидроксифеноксифеноксифенолом). Изменение соотношения исходных бисфенолов позволяет регулировать содержание аллильных групп и незамещенных ароматических фрагментов в основной цепи синтезированных полимеров при сохранении в них постоянной концентрации атомов фтора. Изучено влияние оснований K_2CO_3 и NaH на молекулярную массу образующихся полимеров, а также на их механические свойства.

Ключевые слова: фторированные в ядро ароматические полиэфиры, аллилсодержащие полиэфиры, сополимеры, синтез, свойства.

Фторированные в ядро полиариловые эфиры (ФПАЭ), помимо высоких термической и химической стойкости, характеризуются низкими значениями показателя преломления, двойного лучепреломления, оптических потерь, диэлектрической проницаемости и т. д. [1–3]. Одним из способов улучшения и регулирования указанных свойств является введение в состав линейных ФПАЭ фрагментов, придающих конечным полимерам способность к образованию сетчатых структур за счет реакции полимеризации. Этот подход нашел широкое применение при синтезе ФПАЭ, используемых в качестве материалов для оптических волноводов [4–6], фоторезистов [7], а также термостойких протонпроводящих мембран для топливных элементов [8–10].

Из способных к сшивке фрагментов в составе ФПАЭ применяются фенилацетиленовые [4, 10–12], пропеновые [5, 9], трифторвинильные [7, 8], пентафторстирольные [13], малеимидные [14] и другие группы. В этом аспекте интересны аллильные фрагменты. Так, отверждение за счет аллильных групп применяют для нефторированных ароматических олигоэфиров [15–17] и других классов ароматических полимеров [18, 19], в том числе и за счет взаимодействия аллильных фрагментов полимера с бис-азидами [20]. Более того, именно по аллильным фрагментам часто проводят

дальнейшую функционализацию полимеров, например с помощью приемов *click-chemistry*, а именно «тиол-еновой» химии [21], а также реакции гидросилилирования [22]. Указанными методами в состав полимеров были введены гидроксильные [23], карбоксильные [23], сульфокислотные [24], эпоксидные [25] и другие функциональные группы и фрагменты [21–26].

Однако аллилсодержащие ФПАЭ, которых на данное время известно только три, синтезированы недавно [6, 27, 28]. На основе двух из них получены сетчатые полимеры [6, 12] за счет термического отверждения винильных групп аллильных фрагментов. Аллильные группы третьего, оксадиазолсодержащего ФПАЭ, были пробромированы и в результате взаимодействия бромалкильных групп с алифатическими диаминами также получен сшитый ФПАЭ [28].

Регулирование количества ненасыщенных фрагментов в составе ФПАЭ возможно за счет использования различных сомономеров [1, 6, 29, 30]. Однако использование для синтеза ФПАЭ нефторированных сомономеров приводит к понижению содержания атомов фтора в полимерной цепи, что негативно сказывается, в первую очередь, на термических и оптических свойствах [29, 30]. Подход, связанный с применением трех фторированных в ядро компонентов при получении ФПАЭ, в литературе не описан.

Ранее нами был синтезирован ФПАЭ на основе ДФБ и тетрафторбензолсодержащего бисфенола с аллильными группами, а также подобраны условия его отверждения по аллильным фрагментам [27]. Отверждение указанного ФПАЭ позволило повысить его термостабильность и понизить значение диэлектрической проницаемости в сравнении с линейным полимером. Очевидно, что введение в состав аллилсодержащего ФПАЭ дополнительных ароматических ядер без уменьшения концентрации атомов фтора наряду с целенаправленным регулированием физико-химических и других свойств даст возможность расширить способы его функционализации.

Целью данного исследования является разработка способа синтеза сополимерных ФПАЭ на основе декафторбифенила и двух фторированных бисфенолов, которые наряду с тетрафторбензольными ядрами содержат 2-аллилбензольные и незамещенные фениленоксидные фрагменты.

Экспериментальная часть. Материалы. Исходный мономер 2-(проп-2-ен-1-ил)-4-{2,3,5,6-тетрафтор-4-[4-гидрокси-3-(проп-2-ен-1-ил)феноксифеноксифенол (1) получали в соответствии с [31], а мономер 3-[2,3,5,6-тетрафтор-4-(3-гидроксифеноксифеноксифенол (2) синтезирован согласно [32]. Аллилсодержащий ФПАЭ (ФПАЭ-Алл) синтезирован согласно работе [27], а ФПАЭ на основе бисфенола 2, не содержащего аллильные группы, и ДФБ получен в соответствии с [33]. ДФБ (3) (99%, "Aldrich"), NaH (60% суспензия в масле, "Merck"), безводный K_2CO_3 (99%, "Acros Organics") – применяли без предварительной очистки. Диметилформамид (ДМФА) и диметилацетамид (ДМАА) были очищены известными методами [34].

Синтез аллилсодержащих сополимеров соФПАЭ-Алл-1 – соФПАЭ-Алл-4 проводили с

использованием NaH или K_2CO_3 согласно методикам, описанным в работе [27]. Продолжительность реакции и выход полимеров указаны в таблице. Для примера приведен синтез соФПАЭ-Алл-1 с использованием NaH. Спектральные характеристики соФПАЭ-Алл-1 – соФПАЭ-Алл-4 указаны для таковых, полученных с применением NaH.

соФПАЭ-Алл-1. Смесь бисфенолов 1 (0,5 г, 1,122 ммоль) и 2 (0,126 г, 0,374 ммоль) растворяли в 3 мл ДМФА и порциями при комнатной температуре вносили 0,079 г (0,132 г – 60%) NaH (3,292 ммоль). После прекращения выделения водорода добавляли 0,5 г (1,496 ммоль) ДФБ в 3,8 мл ДМФА. Реакционную смесь перемешивали 0,5 ч при комнатной температуре, 6 ч при $T=90^\circ C$ и высаждали 1%-ным водным раствором уксусной кислоты. Выделенный полимер промывали горячим метанолом, затем водой и сушили в вакууме при $T=80^\circ C$ в течение 8 ч. 1H ЯМР (δ_H), м.д.: 3,55 (д, $J=5,4$ Гц, $-CH_2-$); 5,11–5,15 (м, $=CH_2$); 5,95–6,04 (м, $=CH-$); 6,71–6,78 (м, Ar); 6,84 (с, Ar); 6,96 (с, Ar); 7,31 (т, $J=8,3$ Гц, Ar). ^{19}F ЯМР (δ_F), м.д.: -154,74 (д, $J=12,1$ Гц); -154,08 (д, $J=8,1$ Гц); -153,16 (уш.с); -138,62 (уш.с); -138,1 (уш.с). ИК-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 980 (C–F); 1246 (Ar–O–Ar); 1477, 1601 ($C=C_{аром.}$); 1647 ($C=C_{винил.}$); 2800–3100 (CH).

соФПАЭ-Алл-2. Бисфенол 1 (0,334 г, 0,748 ммоль), бисфенол 2 (0,274 г, 0,748 ммоль), ДФБ (0,5 г, 1,496 ммоль). 1H ЯМР (δ_H), м.д.: 3,55 (д, $J=5,4$ Гц, $-CH_2-$), 5,11–5,15 (м, $=CH_2$); 5,95–6,06 (м, $=CH-$); 6,72–6,76 (м, Ar); 6,84 (с, Ar); 6,96 (с, Ar); 7,31 (т, $J=7,9$ Гц, Ar). ^{19}F ЯМР (δ_F), м.д.: -154,64 (с); -153,99 (с); -153,05 (уш.с); -138,55 (д, $J=16,2$ Гц); -138,05 (уш.с). ИК-спектр (KBr) (ν), cm^{-1} : 980 (C–F); 1246 (Ar–O–Ar); 1481; 1601 ($C=C_{аром.}$); 1647 ($C=C_{винил.}$); 2800–3100 (CH).

соФПАЭ-Алл-3. Бисфенол 1 (0,167 г, 0,374 ммоль); бисфенол 2 (0,411 г, 1,122 ммоль); ДФБ (0,5 г, 1,496 ммоль).

Таблица. Условия синтеза и молекулярно-массовые характеристики ФПАЭ-Алл

Полимер	Условия реакции				Выход, %	$[\eta]$, дл/г	M_n	M_w/M_n	σ , МПа	ϵ_p , %
	Растворитель	T , $^\circ C$	Время	Основание						
ФПАЭ-0*	ДМФА	120	6 ч	K_2CO_3	80	0,30	-	-	1,2	60
	ДМФА	80	4ч	NaH	90	0,36	-	-	38	9
ФПАЭ-Алл**	ДМАА	90	40 мин	K_2CO_3	95	0,42	17500	1,8	54	8
	ДМФА		6 ч	NaH	85	0,19	7700	2,3	Хрупкая пленка	
соФПАЭ-Алл-1	ДМАА	90	40 мин	K_2CO_3	85	0,19	-	-	20	3
	ДМФА		6 ч	NaH	90	0,30	17700	1,7	24	3
соФПАЭ-Алл-2	ДМАА	90	4 ч	K_2CO_3	90	0,18	-	-	18	2
	ДМФА		6 ч	NaH	90	0,26	14930	1,7	26	4
соФПАЭ-Алл-3	ДМАА	90	40 мин	K_2CO_3	80	0,17	-	-	Хрупкая пленка	
	ДМФА		6 ч	NaH	90	0,26	14910	1,8		
соФПАЭ-Алл-4	ДМАА	90	40 мин	K_2CO_3	85	0,22	-	-	17	2
	ДМФА		6 ч	NaH	95	0,32	21600	1,5	37	6

* экспериментальные данные для ФПАЭ-0 взяты из работ [33, 35]; ** экспериментальные данные для ФПАЭ-Алл взяты из работы [27].

^1H ЯМР (δ_{H}), м.д.: 3,55 (уш.с, $-\text{CH}_2-$); 5,11–5,15 (м, $=\text{CH}_2$); 5,94–6,05 (м, $=\text{CH}-$); 6,72–6,76 (м, Ar); 6,84 (с, Ar); 6,96 (с, Ar); 7,32 (т, $J=8,3$ Гц, Ar). ^{19}F ЯМР (δ_{F}), м.д.: -154,84 (с); -154,15 (д, $J=8,09$ Гц); -153,22 (д, $J=12,1$ Гц); -138,68 (уш.с); -138,23 – -138,1 (м). ИК-спектр (KBr) (ν), см^{-1} : 980 (C–F); 1242 (Ar–O–Ar); 1481, 1601 ($\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$); 1647 ($\text{C}=\text{C}_{\text{винил}}$); 2800–3100 (CH).

соФПАЭ-Алл-4. Бисфенол 1 (0,067 г, 0,149 ммоль); бисфенол 2 (0,493 г, 1,347 ммоль); ДФБ (0,5 г, 1,496 ммоль). ^1H ЯМР (δ_{H}), м.д.: 3,55 (уш.с, $-\text{CH}_2-$); 5,11–5,15 (м, $=\text{CH}_2$); 5,95–6,05 (м, $=\text{CH}-$); 6,72–6,76 (м, Ar); 6,84 (с, Ar); 6,96 (с, Ar); 7,32 (т, $J=8,3$ Гц, Ar). ^{19}F ЯМР (δ_{F}), м.д.: -154,84 (с); -154,14 (д, $J=12,1$ Гц); -153,27 – -153,16 (м); -138,66 (уш.с) -138,21 – -138,1 (м). ИК-спектр (KBr) (ν), см^{-1} : 980 (C–F); 1242 (Ar–O–Ar); 1477, 1601 ($\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$); 1647 ($\text{C}=\text{C}_{\text{винил}}$); 2800–3100 (CH).

Методы исследования. ИК-спектры синтезированных полимеров регистрировали с помощью ИК-спектрометра с Фурье-преобразованием “*TENSOR 37*” в области поглощения 600–4000 см^{-1} . Спектры ^1H (400 МГц) ЯМР сняты на спектрометре Varian VXR-300, а спектры ^{19}F ЯМР (188,14 МГц) – на спектрометре Bruker 200 в CDCl_3 . Химические сдвиги для ^1H ЯМР-спектров приведены относительно остаточного сигнала хлороформа в CDCl_3 ($\delta=7,25$). Химические сдвиги ^{19}F ЯМР-спектров приведены относительно CFCl_3 .

Характеристическую вязкость ($[\eta]$) растворов полимеров определяли с помощью вискозиметра Убеллоде в ДМФА при $T=30$ °С. Молекулярно-массовые характеристики (среднечисловая молекулярная масса (M_n), средневесовая молекулярная масса (M_w) и значение коэффициента полидисперсности (M_w/M_n)) синтезированных ФПАЭ определяли методом гель-проникающей хроматографии на приборе Waters системы Breeze 1515. Для исследования использовали колонки Waters Styragel, элюент – тетрагидрофуран.

Оценку прочности на разрыв (σ) и относительного удлинения (ϵ_p) проводили на разрывной машине 2166 P-5 при одноосном растяжении со скоростью движения

зажима 50 мм/мин.

Результаты исследования и их обсуждение.

Разработанный нами способ синтеза аллилсодержащих статистических сополимерных ФПАЭ (соФПАЭ-Алл) с перфторированными моно- и бифениленовыми фрагментами в полимерной цепи основывается на взаимодействии ДФБ с фторированными в ядро бисфенолами 1 и 2 при разном их мольном соотношении (рис. 1). В качестве оснований для генерации фенолят-ионов бисфенолов 1 и 2 при синтезе сополимеров использованы K_2CO_3 или NaH.

Таким образом, были получены соФПАЭ-Алл-1, соФПАЭ-Алл-2, соФПАЭ-Алл-3 и соФПАЭ-Алл-4 при мольном соотношении бисфенолов 1 и 2, равным 0,75:0,25; 0,5:0,5; 0,25:0,75 и 0,1:0,9 соответственно (рис. 1).

Ранее было показано [27], что использование K_2CO_3 при синтезе аллилсодержащего ФПАЭ на основе бисфенола 1 и ДФБ (ФПАЭ-Алл) позволяет получить полимер с большей ММ и лучшими механическими свойствами, нежели использование NaH в качестве основания. В то же время в работах [33, 35] установлено, что NaH является более подходящим основанием в сравнении с K_2CO_3 для синтеза высокомолекулярного ФПАЭ на основе бисфенола 2 и ДФБ (ФПАЭ-0). В работах [27, 33] сделано предположение, что основным лимитирующим фактором, определяющим использование K_2CO_3 или NaH для синтеза ФПАЭ, является соответствующая растворимость калиевых или натриевых солей в используемом растворителе.

Исследования в данной работе показали, что предпочтительным основанием при синтезе соФПАЭ-Алл, независимо от соотношения исходных бисфенолов, является NaH. Использование данного основания для генерации фенолят-ионов, в отличие от K_2CO_3 , позволило получить полимеры с более высокими значениями характеристической вязкости. Отметим, что при использовании K_2CO_3 получить полимеры с более высоким выходом удалось в результате замены растворителя

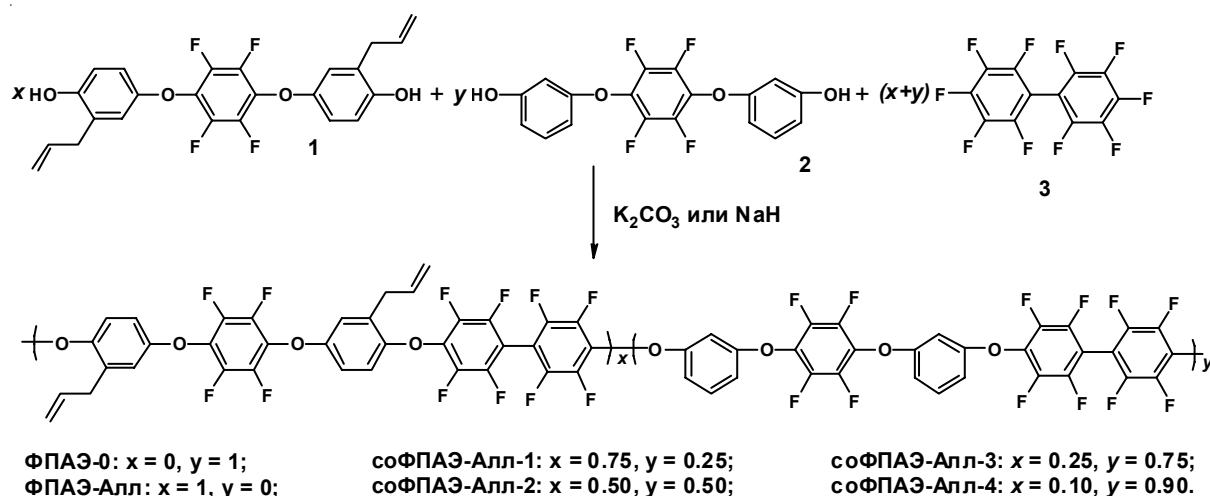


Рис. 1. Схема синтеза аллилсодержащих соФПАЭ-Алл-1 – соФПАЭ-Алл-4

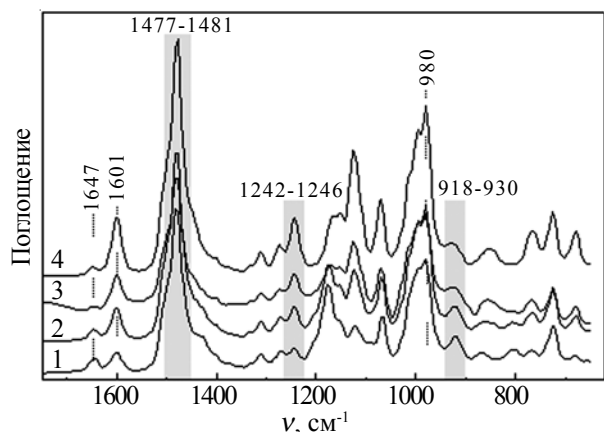


Рис. 2. ИК-спектры: соФПАЭ-Алл-1 (1); соФПАЭ-Алл-2 (2); соФПАЭ-Алл-3 (3) и соФПАЭ-Алл-4 (4)

ДМФА на ДМАА.

Температура и продолжительность реакции подобраны таким образом, чтобы обеспечить максимальный выход и, соответственно, значения характеристической вязкости соФПАЭ-Алл (таблица). Так, например, повышение температуры реакции или ее продолжительности, как правило, приводит к сшиванию полимеров за счет замещения атомов фтора ДФБ наряду с *para*-положением и в *ortho*-положении [36]. Отметим, что если для синтеза соФПАЭ-Алл-1, соФПАЭ-Алл-3 и соФПАЭ-Алл-4 с применением K_2CO_3 оптимальным временем синтеза является 40 мин, то при данном времени соФПАЭ-Алл-2 был получен со значением $[\eta]$, равным лишь 0,06 дл/г.

В связи с тем, что соФПАЭ-Алл, полученные с применением NaN , имеют наибольшие значения $[\delta]$, именно для данных образцов методом гель-проникающей хроматографии были найдены их молекулярно-массовые характеристики (таблица). Наиболее высокими величинами M_w (M_n) характеризуется сополимер с наибольшим содержанием в своей структуре остатка бисфенола 2 (соФПАЭ-Алл-4), а также сополимер с самым высоким содержанием аллильных групп (соФПАЭ-Алл-1) (табл.). Отметим, что указанные полимеры имеют практически одинаковое значение полидисперсности (M_w/M_n).

По указанным выше причинам более детально строение синтезированных в работе соФПАЭ-Алл изучали для соединений, полученных с применением NaN . ИК-спектры соФПАЭ-Алл практически идентичны (рис. 2). Отсутствие интенсивной широкой полосы в ИК-спектрах полученных сополимеров в области $3600-3100\text{ cm}^{-1}$, характерной для ОН-групп бисфенолов 1 и 2, указывает на вступление этих групп в реакцию поликонденсации. На наличие связи $-C=C-$ ароматических ядер указывают полосы поглощения при 1601 cm^{-1} и в диапазоне $1477-1481\text{ cm}^{-1}$, тогда как полосы поглощения при 1647 cm^{-1} и в интервале $918-930\text{ cm}^{-1}$ характеризуют валентные и внеплоскостные деформационные колебания $-C=C-$ связи аллильного фрагмента соответственно.

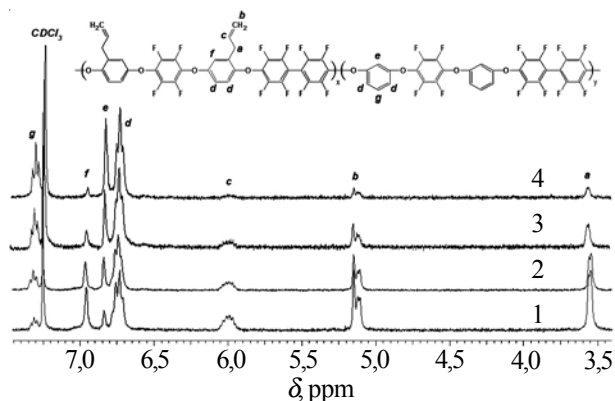


Рис. 3. 1H ЯМР-спектры: соФПАЭ-Алл-1 (1); соФПАЭ-Алл-2 (2); соФПАЭ-Алл-3 (3) и соФПАЭ-Алл-4 (4)

Присутствие $Ar-O-Ar$ -связей в цепи сополимеров характеризуют полосы поглощения в области $1242-1246\text{ cm}^{-1}$, а $C-F$ -связей – полоса поглощения при 980 cm^{-1} (рис. 2).

Отсутствие в 1H ЯМР-спектрах синтезированных соФПАЭ-Алл сигналов, характерных для протонов гидроксильных групп бисфенолов 1 и 2 [27, 29], свидетельствует об образовании указанных полимеров (рис. 3).

Остальные химические сдвиги как в 1H ЯМР-, так и ^{19}F ЯМР-спектрах соответствуют предложенным структурам соФПАЭ-Алл (рис. 3 и 4). Отметим, что с уменьшением концентрации аллильных групп от соФПАЭ-Алл-1 к соФПАЭ-Алл-4 в их 1H ЯМР-спектрах снижается интенсивность сигналов (подынтегральная площадь), характерных для бисфенола 1.

В то же время, в ^{19}F ЯМР-спектрах с уменьшением концентрации аллильных групп, помимо снижения интенсивности химического сдвига, характерного для эквивалентных атомов фтора бисфенола 1, снижается и интенсивность сдвигов, которые относятся к атомам фтора ДФБ, прореагировавшего непосредственно с бисфенолом 1 (рис. 4).

Следует отметить, что при синтезе ароматических

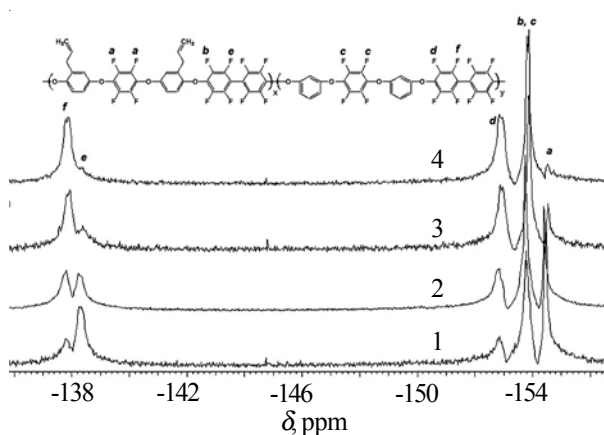


Рис. 4. ^{19}F ЯМР-спектры: соФПАЭ-Алл-1 (1); соФПАЭ-Алл-2 (2); соФПАЭ-Алл-3 (3) и соФПАЭ-Алл-4 (4)

полиэфиров в результате использования высоких температур и K_2CO_3 аллильные фрагменты могут изомеризоваться в пропенильные [6]. Однако выбранные условия синтеза с использованием K_2CO_3 , а также NaN , не приводят к таковой изомеризации аллильных групп. На это указывает отсутствие в 1H ЯМР-спектрах сополимеров сигналов, характерных для протонов пропенильной группы (рис. 3). Следовательно, спектральные данные показывают, что помимо введения в состав сополимеров аллильных групп и *мета*-фениленоксидных фрагментов за счет бисфенолов 1 и 2 соответственно, в структуре последних сохраняется чередование ядер тетрафторбензола и октафторбифенила.

Все синтезированные аллилсодержащие сополимеры соФПАЭ-Алл-1 – соФПАЭ-Алл-4, независимо от взятого основания, хорошо растворимы в большинстве органических растворителей, включая хлороформ и дихлорметан. Введение даже небольшого количества аллилсодержащего бисфенола в состав соФПАЭ-Алл-4 придает ему растворимость в хлороформе и дихлорметане, так как нефункционализированный ФПАЭ-0 нерастворим в указанных хлорированных растворителях [33].

За исключением образца соФПАЭ-Алл-3, который формирует хрупкую пленку, из растворов в хлороформе были приготовлены пленки синтезированных

сополимеров, механические характеристики которых приведены в таблице. Так, прочность на разрыв пленок сополимеров соФПАЭ-Алл-1, соФПАЭ-Алл-2 и соФПАЭ-Алл-4 не превышает таковую исходных полимеров, однако значения относительного удлинения указанных образцов ниже, чем соответствующие показатели, найденные для ФПАЭ-0 и ФПАЭ-Алл (таблица).

Таким образом, разработан способ синтеза сополимерных аллилсодержащих полиариловых эфиров с использованием трех фторированных в ядро мономеров. Показана возможность регулирования содержания 2-аллилбензольных и незамещенных *мета*-фениленоксидных фрагментов в составе синтезированных сополиэфиров наряду с сохранением чередования ядер тетрафторбензола и октафторбифенила вдоль полимерной цепи. Использование NaN для генерации фенолят-ионов бисфенолов вместо традиционно используемого K_2CO_3 позволяет получить аллилсодержащие сополиэфиры с более высокими значениями молекулярных масс и лучшими показателями механической прочности. Помимо способности к отверждению полученных полимеров аллильные группы, как и нефторированные фениленоксидные фрагменты, открывают возможности дальнейшей функционализации таких соединений.

Литература

1. Shevchenko V.V., Tkachenko I.M., Shekera O.V. // Polymer Sci. Part B. – 2010. – **52**, № 7–8. – P. 408–430.
2. Dhara M.G., Banerjee S. // Prog. Polym. Sci. – 2010. – **35**, № 7–8. – P. 1022–1077.
3. Wan Y., Zhang Y., Shi Z., Xu W., Zhang X., Zhao L., Cui Z. // Polymer. – 2012. – **53**, № 8. – P. 967–975.
4. Lee K.-S., Kim J.-P., Lee J.-S. // Polymer. – 2010. – **51**, № 3. – P. 632–638.
5. Tie W., Zhong Z., Wen P., Lee M.-H., Li X.-D. // Mater. Lett. – 2009. – **63**, № 16. – P. 1381–1383.
6. Li G., Wang J., Yu G., Jian X., Wang L., Zhao M. // Polymer. – 2010. – **51**, № 6. – P. 1524–1529.
7. Vainer A.Ya., Dyumaev K.M., Mareeva S.A., Gorb M.G., Desyatnik I.I., Tarnopolskii A.I. // Dokl. Chem. – 2010. – **432**, Part 1. – P. 144–147.
8. Lee K.-S., Jeong M.-H., Kim Y.-J., Lee S.-B., Lee J.-S. // Chem. Mater. – 2012. – **24**, № 8. – P. 1443–1453.
9. Wen P., Zhong Z., Li L., Zhang A., Li X.-D., Lee M.-H. // J. Mat. Chem. – 2012. – **22**, № 41. – P. 22242–22249.
10. Lee K.-S., Jeong M.-H., Lee J.-S., Pivovar B.S., Kim Y.S. // J. Membr. Sci. – 2010. – **352**, № 1–2. – P. 180–188.
11. Jeong M.-H., Lee K.-S., Lee J.-S. // Macromolecules. – 2009. – **42**, № 5. – P. 1652–1658.
12. Lee K.-S., Lee J.-S. // Chem. Mater. – 2006. – **18**, № 18. – P. 4519–4525.
13. Ding J., Liu F., Li M., Day M., Zhou M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. – 2002. – **40**, № 23. P. 4205–4216.
14. Vainer A.Ya., Dyumaev K.M., Aronshtam N.E., Kornilova T.P., Levit E.I., Lozhkina I.M. // Doklady Chem. – 2007. – **412**, Part II. – P. 38–41.
15. Feng S., Shang Y., Wang Y., Xie X., Mathur V.K., Xu J. // J. Power Sources. – 2010. – **195**, № 9. – P. 2541–2548.
16. Feng S., Shang Y., Xie X., Wang Y., Xu J. // J. Membr. Sci. – 2009. – **335**, № 1–2. – P. 13–20.
17. Ding F.C., Wang S.J., Xiao M., Meng Y.Z. // J. Power Sources. – 2007. – **164**, № 2. – P. 488–495.
18. Santhosh Kumar K.S., Reghunadhan Nair C.P., Radhakrishnan T.S., Ninan K.N. // Eur. Polym. J. – 2007. – **43**, № 6. – P. 2504–2514.
19. Gouri C., Reghunadhan Nair C.P., Ramaswamy R., Ninan K.N. // Eur. Polym. J. 2002. – **38**, № 3. – P. 503–510.
20. Thankamony R.L., Won M., Kim T.-H. // Int. J. Hydrogen Energy. – 2013. – **38**, № 12. – P. 5084–5091.
21. Hoyle C.E., Bowman C.N. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2010. – **49**, № 9. – P. 1540–1573.
22. Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances // Marciniec B., Ed. – Springer: Berlin, Germany, 2009. – 408 p.
23. Shree Varaprasad N.S., Venkatesh P., Ramakrishnan S. // J. Appl. Polym. Sci. – 2014. – **131**, № 10. – P. 40248.
24. Guan Z.P., Xiao M., Wang S.J., Meng Y.Z. // Eur. Polym. J. – 2010. – **46**, № 1. – P. 81–91.
25. Brocas A.-L., Cendejas G., Caillol S., Deffieux A., Carlotti S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. – 2011. – **49**, № 12. – P. 2677–2684.

26. Putzien S., Nuyken O., Kuhn F.E. // Prog. Polym. Sci. – 2010, – **35**, № 6. – P. 687–713.
27. Tkachenko I.M., Shekera O.V., Shevchenko V.V. // Polym. Sci. Part. B. – 2013. – **55**, № 5-6. – P. 336–343.
28. Zhang S., Li C., Xie X., Zhang F. // Int. J. Hydrogen Energ. – 2014. – <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.03.122>.
29. Qi Y., Jiang J., Callender C.L., Day M., Ding J. // Appl. Optics – 2006. – **45**, № 28. – P. 7480–7487.
30. Song Y., Wang J., Li G., Sun Q., Jian X., Teng J., Zhang H. // Polymer. – 2008. – **49**, № 23. – P. 4995–5001.
31. Tkachenko I., Shekera O., Bliznyuk V., Shevchenko V. // J. Fluor. Chem. – 2013. – **149**, № 1. – P. 36–41.
32. Каменева Т.М., Маличенко Б.Ф., Шелудько Е.В., Погорельый В.К., Шерстюк А.И., Роженко А.Б. // Журн. орг. химии. – 1989. – **25**, № 3. – С. 576–582.
33. Ткаченко И.М., Остапюк С.Н., Сидоренко А.В., Шекера О.В., Шевченко В.В. // Укр. хим. журн. – 2014. – **80**, № 1. – С. 63–68.
34. Органикум: в 2-х т. / Пер. с нем. 4-е изд. – М.: Мир, 2008. – Т.2 – 488 с.
35. Шевченко В.В., Ткаченко И.М., Гомза Ю.П., Близняк В.Н., Шекера О.В. // Полимер. журн. – 2010. – **32**, № 3. – С. 243–250.
36. Budd P.M., Ghanem B.S., Makhseed S., McKeown N.B., Msayib K.J., Tattershall C.E. // Chem. Commun. – 2004. – № 2. – P. 230–231.

Поступила в редакцию 25 июня 2014 г.

Синтез кополімерних алільмісних поліарілових етерів з перфторованими моно- та біфеніленовими ядрами в основному ланцюзі

И.М. Ткаченко, О.В. Сидоренко, О.В. Шекера, В.В. Шевченко

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

Розроблено методи синтезу кополімерних алільмісних фторованих в ядро поліарілових етерів, які в складі повторюваної ланки разом з ядрами тетрафторбензолу та октафторбіфенілу містять 2-алільбензольні та нефторовані мета-феніленоксидні фрагменти. Такі поліетери отримано трикомпонентною кополіконденсацією трьох фторованих в ядро мономерів, а саме декафторбіфенілу з 2-(проп-2-ен-1-іл)-4-{2,3,5,6-тетрафтор-4-[4-гідрокси-3-(проп-2-ен-1-іл)феноксифеноксифенолом і 3-[2,3,5,6-тетрафтор-4-(3-гідроксифеноксифеноксифенолом). Зміна співвідношення вихідних бісфенолів дає змогу регулювати вміст алільних груп і незаміщених ароматичних фрагментів в основному ланцюзі синтезованих полімерів при збереженні в них сталої концентрації атомів фтору. Вивчено вплив основ K_2CO_3 і $NaNH$ на молекулярну масу синтезованих полімерів і на їхні механічні властивості.

Ключові слова: фторовані в ядро ароматичні поліетери, алільмісні поліетери, кополімери, синтез, властивості.

Synthesis of allyl-containing poly(arylene ether)s copolymers with mono- and biphenylene fragments in main chain

И.М. Ткаченко, А.В. Сидоренко, О.В. Шекера, В.В. Шевченко

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

Methods of synthesis of allyl-containing core-fluorinated poly(arylene ether)s copolymers with tetrafluorobenzene and octafluorobiphenylene units and 2-allylbenzene and nonfluorinated meta-phenylenoxide fragments were developed. The polyethers were prepared from ternary copolycondensation of three core-fluorinated components, namely by interaction of decafluorobiphenyl with 2-(prop-2-en-1-yl)-4-{2,3,5,6-tetrafluoro-4-[4-hydroxy-3-(prop-2-en-1-yl)phenoxy]phenoxy}-phenol and 3-[2,3,5,6-Tetrafluoro-4-(3-hydroxyphenoxy)phenoxy]phenol. Changing the ratio of initial bisphenols allows to adjust the content of allyl groups and unsubstituted aromatic moieties in the main chain of the synthesized polymers while preserving the constant concentration of fluorine atoms. The influence of base $NaNH$ and K_2CO_3 on the molecular weight and mechanical properties of the synthesized copolymers was study.

Key words: core-fluorinated aromatic polyethers, allyl-containing polyethers, copolymers, synthesis, properties.