

УДК 678. 631:661.481

Мета-замещенный полиарилловый эфир, содержащий октафторбифениленовые фрагменты

И.М. Ткаченко

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

Разработано два способа синтеза мета-замещенного фторированного в ядро полиариллового эфира с одним и тем же химическим составом повторяющегося звена. Взаимодействие декафторбифенила с резорцином представляет первый способ получения указанного полимера. Второй способ заключается в предварительном синтезе продукта взаимодействия декафторбифенила с двукратным мольным избытком резорцина с образованием мета-производного мономера и последующей реакцией декафторбифенила с полученным мономером. Строение полученных полимеров подтверждено методами ^1H , ^{19}F ЯМР и ИК-спектроскопии. Выбор исходных мономеров фенольного типа предопределяет характер роста полимерной цепи конечного полиэфира, что сказывается на его молекулярно-массовых, механических, теплофизических и диэлектрических характеристиках. Полиэфир на основе резорцина имеет более высокую молекулярную массу, лучшие механические и термические свойства, тогда как полимер, полученный вторым способом, характеризуется меньшими значениями полидисперсности и диэлектрической проницаемости (2,3 при 10 кГц).

Ключевые слова: фторированные в ядро ароматические полиэфиры, реакционная способность, свойства, мета-фрагменты, диэлектрическая проницаемость.

Синтез термостойких полимеров с широкими возможностями их практического применения представляет собой актуальную задачу полимерной химии. Одним из направлений получения таких полимеров является синтез и функционализация фторированных в ядро полиарилловых эфиров (ФПАЭ) [1–5]. Ряд уникальных свойств фторированных полимеров, которые свойственны и ФПАЭ (высокие термическая и химическая стабильность, гидрофобность, низкие значения оптических потерь и коэффициента преломления), в сочетании с простотой синтеза ФПАЭ, делают эти полимеры перспективными для применения в микроэлектронике, оптике, электрооптике и газоразделительных процессах [1–8].

Отличительными особенностями фторированных заместителей является то, что они обеспечивают низкую поляризуемость полимеров, а также повышают их свободный объем, тем самым понижая значения диэлектрической проницаемости фторированных полимеров [8–12]. Материалы с низкой диэлектрической проницаемостью интенсивно разрабатываются для замены диоксида кремния как межслойного диэлектрика. ФПАЭ являются одними из наиболее перспективных полимеров для создания на их основе пленочных материалов с пониженной диэлектрической проницаемостью [8–14].

Основным мономером для синтеза ФПАЭ является

декафторбифенил (ДФБ) [1]. Его поликонденсация с различными мономерами фенольного типа позволяет получать полимеры с высокой молекулярной массой (ММ) и хорошей растворимостью [1, 12, 13]. Интересно, что ФПАЭ на основе ДФБ и гидрохинона, несмотря на высокую термостабильность, получен в виде нерастворимого порошка [1]. Известно, что повышение растворимости, а также ММ полимеров при сохранении их термостабильности достигается за счет введения в их состав мета-замещенных фрагментов [5, 7, 15, 16]. В этом аспекте перспективным представляется использование для синтеза ФПАЭ коммерчески доступного резорцина (1,3-дигидроксibenзола).

Отметим, что замещение атомов фтора в ДФБ происходит преимущественно в пара-положении. Тем не менее, атомы фтора ДФБ в орто-положениях также проявляют высокую активность к нуклеофильному замещению в случае расходования в реакции атомов фтора в пара-положениях или в результате различных стерических препятствий. Возможность замещения атомов фтора ДФБ в пара- и орто-положениях, как правило, ведет к разветвлению растущих полимерных цепей и далее к их сшиванию и, соответственно, образованию сетчатых полимеров [1, 17]. Из этого следует, что для регулирования роста и обрыва полимерных цепей, и тем самым получения высокомолекулярных линейных ФПАЭ на основе ДФБ, важен непосред-

ственно выбор исходных мономеров фенольного типа с, например, регулируемой реакционной способностью.

Целью данной работы является разработка способов синтеза *мета*-замещенного ФПАЭ на основе ДФБ с использованием *мета*-производных мономеров фенольного типа разного строения и с различной реакционной способностью, а также исследование ММ, механических, термических и диэлектрических свойств полученных полимеров.

Экспериментальная часть.

Материалы. Исходные ДФБ (**1**) (99 %) и резорцин (**2**) (99 %) фирмы Aldrich Chemical Co. применяли без дополнительной очистки. Фторированный мономер 4-{2,3,5,6-тетрафтор-4-[2,3,5,6-тетрафтор-4-(4-гидрокси-феноксифенил)феноксифенол (**3**) синтезирован согласно [18]. Карбонат калия (K_2CO_3) марки «х.ч.». Использованные в работе растворители были очищены известными методами.

Синтез ФПАЭ-1.

Способ 1 (ФПАЭ-1а). Смесь 0,455 г (1,362 ммоль) ДФБ **1** и 0,15 г (1,362 ммоль) резорцина **2** растворяли в 3,7 мл диметилацетамида (ДМАА) и затем добавляли 0,23 г (1,635 ммоль) K_2CO_3 . Реакционную смесь интенсивно перемешивали в токе азота при температуре 90 °С в течение 1 ч. После охлаждения реакционную смесь высаждали в подкисленный уксусной кислотой метанол. Полученный полимер отфильтровывали, переосаждали из хлороформа в метанол, тщательно промывали горячей водой и сушили в вакууме при температуре 60 °С в течение 8 ч. Выход 0,51 г (92 %). 1H ЯМР ($CDCl_3$, 500 МГц, δ , м.д.): 6,81 (уш.с, 2H, ArH); 6,87 (с, 1H, ArH); 7,34–7,39 (м, 1H, ArH). ^{19}F ЯМР ($CDCl_3$, 188,1 МГц, δ , м.д.): -138,05 (д, 4F, $J=20,2$ Гц, ArF); -153,06 (д, 4F, $J=16,2$ Гц, ArF). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 980, 1003 (C–F), 1244 (Ar–O–Ar); 1483 ($C=C_{аром}$); 1601 (Ar).

Способ 2 (ФПАЭ-1б). ДФБ **1** (0,13 г, 0,389 ммоль) и мономер **3** (0,2 г, 0,389 ммоль) растворяли в ДМАА (2 мл) и затем в реакционную смесь добавляли K_2CO_3 (0,064 г, 0,467 ммоль). Реакционную смесь интенсивно перемешивали в токе азота при температуре 90 °С в течение 30 мин. Далее полимер выделяли аналогично ФПАЭ-1а. Выход 0,27 г (85 %). 1H ЯМР ($CDCl_3$, 400 МГц, δ , м.д.): 6,79 (д, 4H, $J=8,3$ Гц, ArH); 6,86 (с, 2H, ArH), 7,34 (т, 2H, $J=8,3$ Гц, ArH). ^{19}F ЯМР ($CDCl_3$, 188,1 МГц, δ , м.д.): -138,67 (д, 4F, $J=24,3$ Гц, ArF); -153,73 (д, 4F, $J=16,1$ Гц, ArF). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 974, 1001 (C–F); 1242 (Ar–O–Ar); 1473 ($C=C_{аром}$); 1597 (Ar).

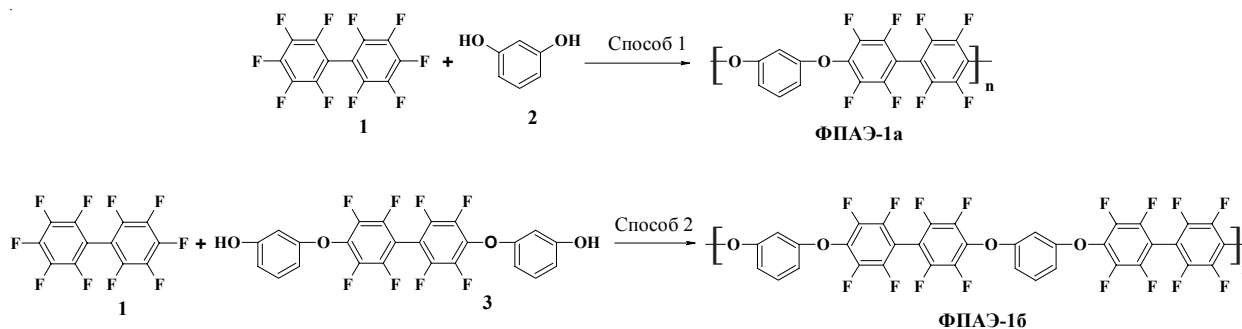
Методы исследования. ИК-спектры полимеров регистрировали с помощью ИК-спектрометра с Фурье преобразованием “TENSOR 37” в области поглощения 600–4000 cm^{-1} . 1H и ^{19}F ЯМР-спектры сняты на спектрометрах Bruker Avance DRX 500 (1H ЯМР для ФПАЭ-1а); Varian VXR-400 (1H ЯМР для ФПАЭ-1б) или Varian Mercury 200 (^{19}F ЯМР для ФПАЭ-1) при температуре 25 °С 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 $CFCl_3$ (ФПАЭ-1а) или гексафторбензола (ФПАЭ-2б). Характеристическую вязкость ($[\eta]$) растворов полимеров определяли с помощью вискозиметра Убеллоде в диметилформамиде при температуре 30 °С. Молекулярную массу полимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии с помощью хроматографа Shimadzu LC-10AD, оснащенного колонками Waters Styragel HT 6E 7,8x300,0 мм и PL gel Mixed-D 7,5X300,0 мм. В качестве элюента использовали тетрагидрофуран. Скорость потока элюента составляла 0,5 мл/мин. Калибровочная кривая была построена на основе полистирольных стандартов с узким молекулярно-массовым распределением и ММ в диапазоне 3250–2050000 г/моль. 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. Температуру стеклования (T_g) определяли методом ДСК на приборе Q-2000 TA Instruments (США) (для ФПАЭ-1а) или DSC 822^o (Mettler Toledo) (для ФПАЭ-1б) при нагревании со скоростью 20 град/мин. Термоокислительную деструкцию полимеров исследовали методом ТГА на приборе Q-50 TA Instruments (США) при скорости нагревания на воздухе 20 град/мин в области температур 25–800 °С. Измерение диэлектрических характеристик ФПАЭ проводили методом диэлектрической релаксационной спектроскопии, реализованной на базе моста переменного тока P5083. Измерения осуществляли на воздухе при комнатной температуре в частотном диапазоне 10^2 – 10^5 кГц.

Результаты исследования и их обсуждение.

В основе получения линейных ФПАЭ лежит реакция нуклеофильного замещения атома фтора перфторированного ароматического ядра гидроксильной группой фенольного типа в присутствии основания [1]. Существенной особенностью данной реакции является возможность замещения атомов фтора не только в *пара*-, но и в *орто*-положениях перфторированного ароматического ядра, что, как правило, приводит к образованию трехмерных полимерных структур на последних стадиях завершения реакции [1, 7, 17, 19]. Очевидно это связано как с увеличением вязкости реакционного раствора, так и с изменением реакционной способности фторированного ядра при вхождении в его состав новых заместителей. Поэтому при разработке условий синтеза ФПАЭ особенно важен выбор исходных мономеров, строение которых предопределяет характер роста полимерной цепи.

С целью изучения роли исходного мономера фенольного типа на особенности получения и свойства конечного полимера разработано два способа синтеза *мета*-замещенного ФПАЭ-1 с одним и тем же химическим составом повторяющегося звена. Первый



способ заключается во взаимодействии резорцина с ДФБ. Второй способ заключается в предварительном синтезе продукта взаимодействия ДФБ с двукратным мольным избытком резорцина с образованием фторированного *мета*-гидроксил-замещенного мономера 3 (тример типа А-В-А). В отличие от резорцина данный мономер имеет практически независимые друг от друга гидроксильные группы по реакционной способности. Синтез обоих полимеров проводили в среде ДМАА и присутствии K_2CO_3 с образованием соответствующих ФПАЭ-1а и ФПАЭ-1б (схема). Экспериментально установлено, что оптимальная продолжительность реакции при синтезе полиэфира ФПАЭ-1а составляет 1 ч, тогда как для ФПАЭ-1б – 30 мин. Увеличение продолжительности реакций в обоих случаях приводит к образованию нерастворимых полимеров. Исходя из строения мономера 3, вероятно, что сниженное время реакции по второму способу обусловлено более быстрым нарастанием вязкости реакционной массы. Последнее способствует замещению нескольких атомов фтора ДФБ в пределах одного перфторированного ароматического кольца, и соответственно, ведет к разветвлению и сшиванию растущих макромолекул. Отметим также, что в отличие от резорцина, мономер 3 уже содержит фторированный фрагмент, поэтому следует ожидать и различную реакционную способность исходных мономеров на начальных стадиях поликонденсации.

Полимер ФПАЭ-1а, полученный по первому способу, имеет значения $[\eta]$ и ММ практически вдвое выше таковых, характерных для ФПАЭ-1б. Так, величина среднечисловой ММ (M_n) для ФПАЭ-1а достигает 45000 г/мол (при значении $[\eta] = 0,38$ дл/г), тогда как ФПАЭ-1б имеет величину M_n только 18000 г/мол ($[\eta] = 0,22$ дл/г). С другой стороны, использование фторированного тримера 3 позволило получить полиэфир ФПАЭ-1б с гораздо более суженным интервалом молекулярно-массового распределения. Так, для ФПАЭ-1а эта величина равна 4,0, тогда как для ФПАЭ-1б это же значение составляет только 2,4. Достиженные ММ для обоих полиэфиров позволяют получить на их основе гибкие и прочные пленки.

Интересно отметить, что, несмотря на большое

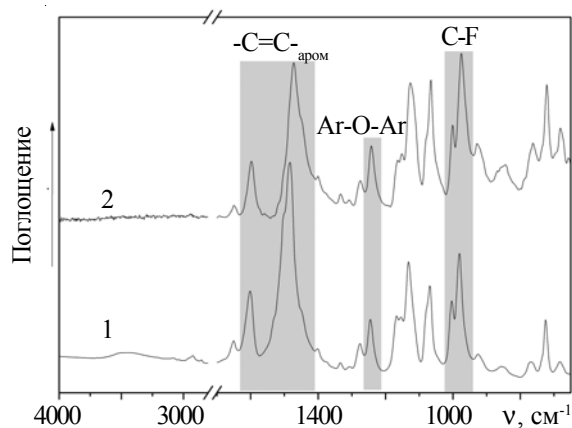


Рис. 1. ИК-спектры ФПАЭ-1а (1) и ФПАЭ-1б (2)

количество работ, связанных с синтезом ФПАЭ, резорцин как *мета*-замещенный мономер для синтеза указанных полимеров практически не использован. На данный момент в литературе описан только один сополимер на основе резорцина, ДФБ и фторированного аналога бисфенола А (4,4'-(гексафторизопропиден)дифенол) [21, 22]. Известно также несколько сополимерных ФПАЭ на основе ДФБ, *пара*-дигидроксибифенила и производного резорцина, функционализированного перфторсульфосодержащим фрагментом [23].

Синтезированные полимеры растворимы в диметилформамиде, ДМАА, N-метилпирролидоне, тетрагидрофуране и хлороформе при комнатной температуре. Хорошая растворимость полимеров связана с

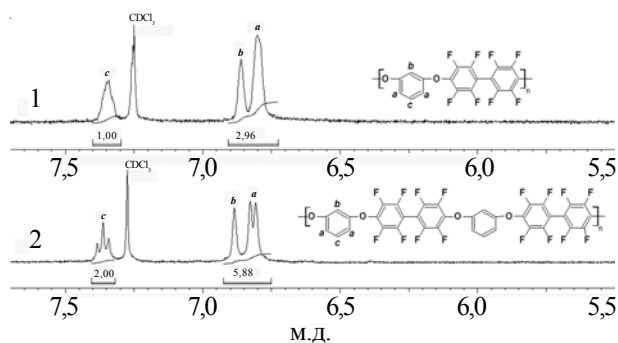
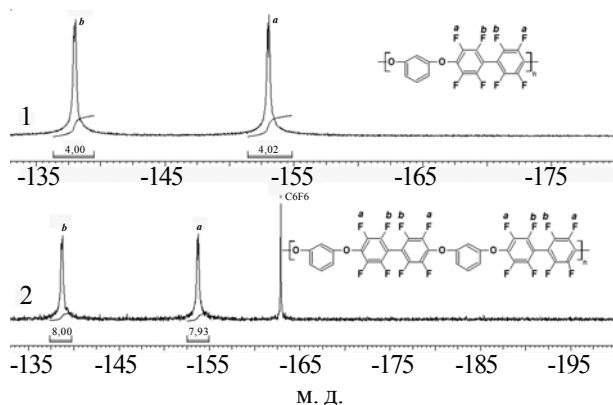


Рис. 2. 1H ЯМР-спектры ФПАЭ-1а (1) и ФПАЭ-1б (2)

Рис. 3. ^{19}F ЯМР-спектры ФПАЭ-1а (1) и ФПАЭ-2б (2)

сочетанием как *мета*-фрагментов, так и некомпланарных ароматических колец ДФБ. Строение полученных полимеров исследовано методами ИК-, ^1H и ^{19}F ЯМР-спектроскопии. Отсутствие интенсивной широкой полосы в ИК-спектрах полученных полимеров в области $3600\text{--}3100\text{ см}^{-1}$, характерной для ОН-групп исходных фенолов **2** и **3**, указывает на вступление этих групп в реакцию. Полосы поглощения при 1483 и 1601 см^{-1} для ФПАЭ-1а и 1477 и 1597 см^{-1} для ФПАЭ-1б относятся к валентным колебаниям связей ароматических колец. Присутствие эфирных ароматических групп в цепи полимеров характеризует полосы поглощения в области $1242\text{--}1244\text{ см}^{-1}$, а дублеты в области $972\text{--}1003\text{ см}^{-1}$ указывают на присутствие С–F связей (рис. 1).

Оба полученных полиэфира (ФПАЭ-1а и ФПАЭ-2б) характеризуются похожими ^1H и ^{19}F ЯМР спектрами, что указывает на аналогичное химическое строение исследуемых полимеров (рис. 2 и 3). Тем не менее, химические сигналы в ^1H ЯМР-спектре ФПАЭ-1а уширены и сглажены в сравнении с таковыми, характерными для ФПАЭ-1б. Это связано с тем, что ФПАЭ-1а имеет более высокое значение молекулярно-массового распределения, нежели ФПАЭ-1б, синтезированный вторым способом. ^{19}F ЯМР-спектры полиэфира характеризуются присутствием двух эквивалентных дублетов, отвечающих атомам фтора октафторбифенилового фрагмента в *мета*- и *орто*-положениях (рис. 3). Эти данные указывают на то, что нуклеофильное замещение происходит только в $4,4'$ -положениях ДФБ в выбранных нами условиях синтеза.

Более высокая ММ ФПАЭ-1а отображается на улучшении механических свойств указанного полимера. Так, прочность на разрыв пленки ФПАЭ-1а ($\sigma = 54\text{ МПа}$) более чем в 1,4 раза превышает таковую пленки ФПАЭ-1б ($\sigma = 37\text{ МПа}$). Обе пленки имеют низкий показатель относительного удлинения на разрыв ($\epsilon_p \sim 1\%$).

Согласно данным ДСК, полимеры ФПАЭ-1а и ФПАЭ-1б имеют аморфную структуру (рис. 4). Характер кривых температурной зависимости теплоемкости ФПАЭ-1, полученного разными способами, показывает, что с увеличением ММ значение T_c повышается от

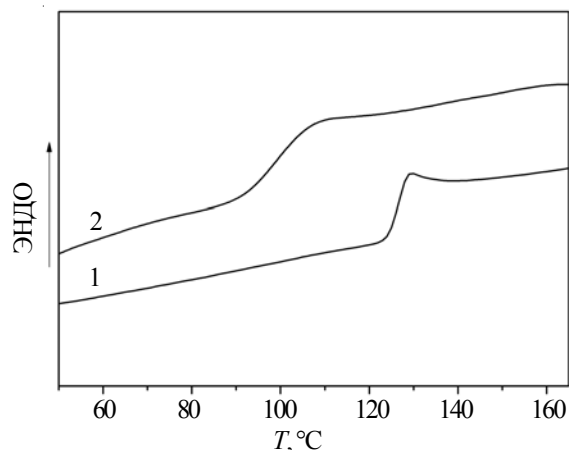


Рис. 4. Температурные зависимости теплоемкости ФПАЭ-1а (1) и ФПАЭ-1б (2)

99 (ФПАЭ-1б) до 127 °C (ФПАЭ-1а).

Синтезированные полимеры характеризуются высокой термоокислительной стабильностью. Однако по данным ТГА более высокомолекулярный ФПАЭ-1а имеет температуру потери массы 5% ($T_{5\%}$) на 90 °C выше в сравнении с ФПАЭ-1б. Так, для ФПАЭ-1а и ФПАЭ-1б значения $T_{5\%}$ равны 540 и 450 °C соответственно. Согласно дифференциальным ТГА кривым, максимальная скорость разложения полимеров происходит при температурах 630 (ФПАЭ-1а) и 620 °C (ФПАЭ-1б).

Известно, что ФПАЭ характеризуются пониженными значениями диэлектрической проницаемости (ϵ) [8]. Так, ФПАЭ на основе ДФБ имеют значения ϵ в диапазоне $2,5\text{--}3,1$ [8]. Было найдено, что ФПАЭ-1а и ФПАЭ-2б характеризуются низкими значениями ϵ , которые, однако, зависят от способа получения ФПАЭ-1. Важно отметить, что значение ϵ для ФПАЭ-1б с меньшим значением полидисперсности составляет $2,30$ (при 10 кГц), тогда как это же значение для ФПАЭ-1а немного выше и равно $2,54$ (при 10 кГц). Важно, что значение ϵ практически не изменяется в частотном диапазоне $10^2\text{--}10^5\text{ кГц}$. Тем самым открываются перспективы применения таких материалов в качестве межслойных диэлектриков в мультислойных интегральных схемах.

Выводы.

Разработано два способа синтеза *мета*-замещенного фторированного в ядро полиэфира взаимодействием декафторбифенила с резорцином (первый способ) или $4,4'$ -бис(3-гидроксифенокс)октафторбифенилом (второй способ). Выбор способа синтеза полимеров, а именно исходных гидроксилсодержащих соединений, дает возможность целенаправленно регулировать растворимость, ММ, термические, механические и диэлектрические свойства ФПАЭ. Показано, несмотря на то, что первый способ позволяет получить полимер с более высокой молекулярной массой, лучшими механическими и термическими свойствами, ФПАЭ, синтезированный вторым способом,

характеризуется более низкими значениями полярности и диэлектрической проницаемости. Независимо от способа получения, ФПАЭ перспективен для создания на его основе материалов с пониженной диэлектрической проницаемостью, которые могут работать в высокотемпературных условиях, а присутствие

в синтезированном полимере нефторированных фениленовых фрагментов открывает возможности его дальнейшей функционализации.

Автор выражает благодарность за полезные обсуждения и замечания в ходе работы над этой статьей Матюшову В.Ф. и Шевченко В.В.

Литература

1. *Shevchenko V.V., Tkachenko I.M., Shekera O.V.* Nucleus-fluorinated aromatic polyethers. *Polymer Sci. B.*, 2010, **52**, no. 7–8: 408–430.
2. *Dhara M.G., Banerjee S.* Fluorinated high-performance polymers: poly(arylene ether)s and aromatic polyimides containing trifluoromethyl groups. *Prog. Polym. Sci.*, 2010, **35**, no. 8: 1022–1077.
3. *Wan Y., Zhang Y., Shi Z., Xu W., Zhang X., Zhao L., Cui Z.* Direct UV-written highly fluorinated aromatic-aliphatic copolyethers for optical waveguides. *Polymer*, 2012, **53**, no. 8: 967–975.
4. *Hajdok I., Atanasov V., Kerres J.* Perfluoro-p-xylene as a new unique monomer for highly stable arylene main-chain ionomers applicable to low-T and high-T fuel cell membranes. *Polymers*, 2015, **7**, no. 6: 1066–1087.
5. *Tkachenko I., Purikova O., Bliznyuk V., Shekera O., Shevchenko V.* Synthesis and properties of novel fluorinated poly(arylene ether)s. *Polym Int.*, 2015, **64**, no. 9: 1104–1110.
6. *Lara-Estúvez J.I., Camacho-Zuniga C., Ruiz-Treviño F.A., Bucio E., Cassidy P.E., Booth C.J.* Gas transport properties of some fluorine-containing polyethers. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, **49**, no. 23: 11948–11953.
7. *Kobzar Y.L., Tkachenko I.M., Bliznyuk V.N., Shekera O.V., Turiv T.M., Soroka P.V., Nazarenko V.G., Shevchenko V.V.* Synthesis and characterization of fluorinated poly(azomethine ether)s from new core-fluorinated azomethine-containing monomers. *Des. Monomers Polym.*, 2016, **19**, no. 1: 1–11.
8. *Maier G.* Low dielectric constant polymers for microelectronics. *Prog. Polym. Sci.*, 2001, **26**, no. 1: 3–65.
9. *Maex K., Baklanov M.R., Shamiryan D., Brongersma S.H., Yanovitskaya Z S.* Low dielectric constant materials for microelectronics. *J. Appl. Phys.*, 2003, **93**, no. 11: 8793–8841.
10. *Morgen M., Ryan E.T., Zhao J.H., Hu C., Cho T., Ho P.S.* Low dielectric constant materials for ULSI interconnects. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 2000, **30**, no. 1: 645–680.
11. *Cheng L., Han K., Xu K., Gadinski M.R., Wang Q.* Modular synthesis and dielectric properties of high-performance fluorinated poly(arylene ether-1,3,4-oxadiazole)s. *Polym. Chem.*, 2013, **4**, no. 8: 2436–2439.
12. *Long T.M., Swager T.M.* Molecular Design of Free Volume as a Route to Low- κ Dielectric Materials. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, no. 46: 14113–14119.
13. *Tkachenko I.M., Shekera O.V., Shevchenko V.V.* Alkyl-containing polyaryl ethers with perfluorinated mono- and biphenylene fragments. *Polym. Sci. Ser. B.*, 2013, **55**, no. 5–6: 336–343.
14. *Saha S., Mistri E.A., Bera D., Banerjee S.* Carbo fluorene based semifluorinated co-poly (arylene ether)s: Synthesis, characterization and dielectric properties. *Mat. Chem. Phys.*, 2015, **152**: 167–176.
15. *Shevchenko V.V., Tkachenko I.M., Gomza Yu.P., Bliznyuk V.N., Shekera O.V.* Aromatic polyether containing perfluorinated mono- and biphenylene fragments in chain. *Polym J.*, 2010, **32**, no. 3: 243–250 (in Russian).
16. *Shevchenko V.V., Sidorenko A.V., Bliznyuk V.N., Tkachenko I.M., Shekera O.V., Smirnov N.N., Maslyanitsyn I.A., Shigorin V.D., Yakimansky A.V., Tsukruk V.V.* Synthesis and properties of hydroxylated core-fluorinated diamines and polyurethanes based on them with azobenzene nonlinear optical chromophores in the backbone. *Polymer*, 2013, **54**, no. 24: 6516–6525.
17. *Lu Z., Shao P., Li J., Hua J., Qin J., Qin A., Ye C.* Two novel fluorinated poly(arylene ether)s with pendant chromophores for second-order nonlinear optical application. *Macromolecules*, 2004, **37**, no. 19: 7089–7096.
18. *Kameneva T.M., Malichenko B.F., Shelud'ko E.V., Pogorelyi V.K., Sherstyuk A.I., Rozhenko A.B.* Bisphenols based on hexafluorobenzene and decafluorobiphenyl. *Zh. Org. Khim.*, 1989, **25**: 576–582 (in Russian).
19. *Tkachenko I.M., Purikova O.G., Shekera O.V., Shevchenko V.V.* New acetyl-containing aromatic polyether with perfluorinated mono- and biphenylene fragments. *Mendeleev Commun.*, **26**: 77–78.
20. *Liang T., Neumann C.N., Ritter, T.* Introduction of fluorine and fluorine-containing functional groups. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, no. 32: 8214–8264.
21. Pat. 5114780 USA, Int. Cl^B B32B 9/00. Electronic articles containing a fluorinated poly(arylene ether) dielectric. F.W. Mercer, T.D. Goodman, A.N. Lau, L.P. Vo, R.C. Sovish. Raychem Corporation. Publ. 19.05.1992.
22. Pat. 5115082 USA, Int. Cl^B C08G 65/40. Fluorinated poly(arylene ether). W. Mercer, R.C. Sovish. Raychem Corporation. Publ. 19.05.1992.
23. *Danyliv O., Iojoiu C., Lyonard S., Sergent N., Planes E., Sanchez, J.Y.* Highly phase separated aromatic ionomers bearing perfluorosulfonic acids by bottom-up synthesis: effect of cation on membrane morphology and functional properties. *Macromolecules*, 2016, **49**, no. 11: 4164–4177.

Поступила в редакцию 20 февраля 2017 г.

Мета-заміщений поліариловий етер, що містить октафторбіфеніленові фрагменти

I.M. Tkachenko

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

Розроблено два способи синтезу мета-заміщеного фторованого в ядро поліарилового етеру з однаковим хімічним складом повторювальної ланки. Взаємодія декафторбіфенілу з резорцином представляє собою перший спосіб отримання зазначеного полімеру. Другий спосіб полягає в попередньому синтезі продукту взаємодії декафторбіфенілу з двократним мольним надлишком резорцину з утворенням мета-заміщеного мономера та наступній реакції декафторбіфенілу з отриманим мономером. Будову отриманих полімерів підтверджено методами ^1H , ^{19}F ЯМР та ІЧ-спектроскопії. Вибір вихідних мономерів фенольного типу зумовлює характер росту полімерного ланцюга кінцевого поліетеру, що позначається на його молекулярно-масових, механічних, теплофізичних і діелектричних характеристиках. Поліетер на основі резорцину має вищу молекулярну масу, кращі механічні та термічні властивості, тоді як полімер, отриманий другим способом, характеризується меншими значеннями полідисперсності та діелектричної проникності (2,3 при 10 кГц).

Ключові слова: фторовані в ядро ароматичні поліетери, синтез, властивості, мета-фрагменти, діелектрична проникність.

Meta-substituted poly(arylene ether) with octafluorobiphenylene fragments

I.M. Tkachenko

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

Two synthetic pathways have been developed to prepare meta-linked fluorinated poly(arylene ether) with the same chemical composition of a repeating unit. The interaction of decafluorobiphenyl with resorcinol represents a first route of synthesis such polymer. In a second route, the product from decafluorobiphenyl and two-fold molar excess of resorcinol was obtained, then, the specified polymer was prepared from decafluorobiphenyl and the obtained fluorinated monomer. The structures of the obtained polymers were confirmed by ^1H , ^{19}F NMR and IR spectroscopic studies. The choice of initial phenolic type monomers predetermines the growth pattern of the polymer chain of the polyether which affects its molecular weight, mechanical, thermophysical and dielectric characteristics. The resorcinol-based polyether has a higher molecular weight, better mechanical and thermal properties, whereas the polymer obtained by the second route is characterized by lower polydispersity and dielectric constant (2,3 at 10 kHz).

Key words: fluorinated poly(arylene ether)s, synthesis, properties, meta-fragments, dielectric permittivity.