

УДК 547.64:542.954

## СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИАРИЛЭФИРКЕТОНОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ОПТИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВАХ

© 2006 г. Mu Jianxin\*, \*\*, Zhang Chunling\*\*\*, Chen Jie\*, Jiang Zhenhua\*, В. В. Киреев\*\*

\*College of Chemistry of Jilin University  
2699 Qianjin Street Changchun, China

\*\*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
125047 Москва, Миусская пл., 9

\*\*\*College of Materials Science and Engineering of Jilin University  
130021 Changchu, China

Поступила в редакцию 29.03.2006 г.  
Принята в печать 29.05.2006 г.

Поликонденсацией бис-4,4'-дигидроксидифенил-2,2-гексафторпропана и 1,3,5-триис[4-(4-фторбензоил)фенокси]бензола в среде тетраметиленсульфона получены сверхразветвленные полиарилэфиркетоны с концевыми атомами фтора (соотношение групп OH : F = 0.48 : 1.00) или с концевыми гидроксильными группами (соотношение групп OH : F = 2.02 : 1.00). Оба типа полимеров имеют  $M_n = (7.1\text{--}7.3) \times 10^3$ ,  $M_w = (8.4\text{--}8.8) \times 10^3$  и являются прозрачными в ближней ИК-области, в частности при 1.30 и 1.55 мкм.

Последние 15 лет сверхразветвленные полимеры привлекают внимание как перспективные материалы благодаря простоте синтеза, многообразию возможных структур и специфическим свойствам [1, 2].

Введение атомов фтора в дендримеры и сверхразветвленные полимеры приводит к повышению их термостабильности, гидрофобности, химической стойкости и уменьшает межмолекулярные взаимодействия. Замена части атомов водорода на фтор существенно сокращает оптические потери. Эти положительные свойства могут быть улучшены введением в сверхразветвленные полимеры соответствующих концевых функциональных групп, в связи с чем указанные полимеры являются перспективными для применения в современных высокотехнологичных оптических устройствах [3].

Обычно сверхразветвленные полиарилэфиркетоны синтезируют поликонденсацией в расплаве мономеров типа  $\text{AB}_2$ , содержащих одну группу OH и два атома фтора или один атом фтора и две группы OH [4–9].

E-mail: kireev@muctr.edu.ru (Киреев Вячеслав Васильевич),  
Jiangzhenhua@jlu.edu.cn (Jiang Zhenhua).

Такой метод неудобен для получения сверхразветвленных полиарилэфиркетонов в ощутимых количествах, поскольку введение атомов фтора в молекулы типа  $\text{AB}_2$ , затруднено [3]. Поликонденсация дифункциональных мономеров ( $\text{A}_2$ ) с трехфункциональными ( $\text{B}_3$ ) представляются более удобным методом синтеза функционализированных фторсодержащих полиарилэфиркетонов для использования в оптических устройствах [10].

В настоящей работе мы синтезировали сверхразветвленные фторсодержащие полиарилэфиркетоны поликонденсацией бис-4,4'-дигидроксидифенил-2,2-гексафторпропана ( $\text{A}_2$ ) и 1,3,5-триис[4-(4-фторбензоил)фенокси]бензола ( $\text{B}_3$ ). При соотношении функциональных групп OH : F = 0.48 : 1.00 были получены сверхразветвленные полиарилэфиркетоны (ПАЭК) с концевыми атомами фтора (ПАЭК-F), а при OH : F = 2.02 : 1.00 – с гидроксильными (ПАЭК-OH).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1,3,5-Триис[4-(4'-фторбензоил)фенокси]бензол ( $\text{B}_3$ ) синтезировали и характеризовали ранее [11]:  $T_{\text{пл}} = 131^\circ\text{C}$ ; ЯМР  $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$ , м.д.: 6.61 (3H), 7.13 (6H), 7.17 (6H), 7.81 (6H), 7.83 (6H). ИК-спектр (KBr),  $\text{cm}^{-1}$ : 1625, 1227, 1155.

**Бис-4,4'-дигидроксидифенил-2,2-гексафторпропан**, безводный карбонат калия и толуол производства “Beijing Chemicals” использовали без дополнительной очистки. Тетраметиленсульфон получен от “Jinzhou Oil Refinery”. Все остальные исходные вещества – коммерческие продукты; их применяли без дополнительной очистки.

Средние молекулярные массы определяли методом ГПХ на приборе “Waters 410 GPC”. ИК-спектры регистрировали на спектрометре “Nicolet Impact 410”, а ПМР-спектры – на приборе “Bruker-510” (500 МГц). Температуру стеклования находили с помощью установки “Mettler-Toledo DSC-821” при нагревании в атмосфере N<sub>2</sub> со скоростью 10 град/мин. Кривые динамического ТГА записывали на приборе “NetzchSta-449” при нагревании в токе N<sub>2</sub> со скоростью 10 град/мин. Спектры в ближней ИК-области получали на приборе “Varian Kera 500”.

Коэффициенты преломления полимерных пленок измеряли при комнатной температуре на рефрактометре M-20000 UL.

#### *Синтез сверхразветвленного полиарилэфиркетона с концевыми атомами фтора (ПАЭК-Ф)*

2.42 г (0.0072 моля) соединения A<sub>2</sub> и 7.21 г (0.0100 моля) соединения B<sub>3</sub> растворяли в 40 мл тетраметилсульфона в тщательно продутой током N<sub>2</sub> трехгорлой колбе, добавляли 1.04 г (0.0075 моля) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и 20 мл толуола, кипятили 4 ч при 140°C с отгонкой толуола, затем перемешивали 4 ч при 220°C. После охлаждения реакционную массу выливали в воду. Осадок отфильтровывали, промывали метанолом, получая белый порошкообразный продукт.

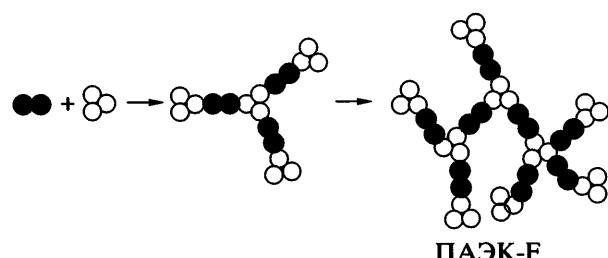
#### *Синтез сверхразветвленного полиарилэфиркетона с концевыми гидроксильными группами (ПАЭК-ОН)*

7.21 г (0.0100 моля) B<sub>3</sub> и 10.18 г (0.0303 моля) A<sub>2</sub> растворяли в 45 мл тетраметилсульфона в тщательно продутой азотом колбе, добавляли 4.28 г (0.0310 моля) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и 30 мл толуола. Реакционную смесь выдерживали 4 ч при 140°C, отгоняя толуол, затем перемешивали 5 ч при 220°C. Полученную массу выливали в воду, добавляли по каплям 5 мл концентрированной HCl. Осадок отфильтровывали, промывали метанолом и де-

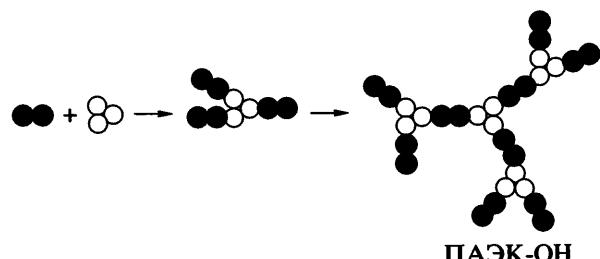
лонизированной водой, высушивали в вакууме, получая серый порошкообразный ПАЭК-ОН.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Используя исходные мономеры A<sub>2</sub> и B<sub>3</sub> в указанных выше соотношениях, нам удалось синтезировать сверхразветвленные полимеры различного строения. При мольном соотношении A<sub>2</sub> : B<sub>3</sub> = 0.72 : 1.00 (соотношение групп OH : F = 1.44 : 3.00) был получен разветвленный полимер с концевыми фторарильными группами (ниже мономер A<sub>2</sub> и его остаток в полимере схематически показаны темными кружками, а B<sub>3</sub> – светлыми):



При мольном соотношении A<sub>2</sub> : B<sub>3</sub> = 3.03 : 1.00 (соотношение групп OH : F = 6.06 : 3.00) образуются разветвленные полимеры с концевыми гидроксиарильными группами



Уменьшение избытка любого типа функциональных групп сверх указанных выше приводило к гелеобразованию. Важным фактором, влияющим на направление поликонденсации, является концентрация мономеров в реакционном растворе. При синтезе ПАЭК-ОН концентрация мономеров не должна быть выше 25%, а ПАЭК-Ф – 30%. Если указанные значения выше, происходит гелеобразование.

Строение ПАЭК подтверждают ИК-спектры и спектры ЯМР <sup>1</sup>H. На ИК-спектрах (рис. 1) присутствуют полосы валентных колебаний групп C=O (1660 см<sup>-1</sup> – симметричные, 1593 см<sup>-1</sup> – асимметричные), Ar–O–Ar (1225 см<sup>-1</sup>) и CF<sub>3</sub> (1152 см<sup>-1</sup>). На ИК-спектре ПАЭК-ОН наблюдается также широкая полоса поглощения концевых групп OH в области 3420 см<sup>-1</sup>.

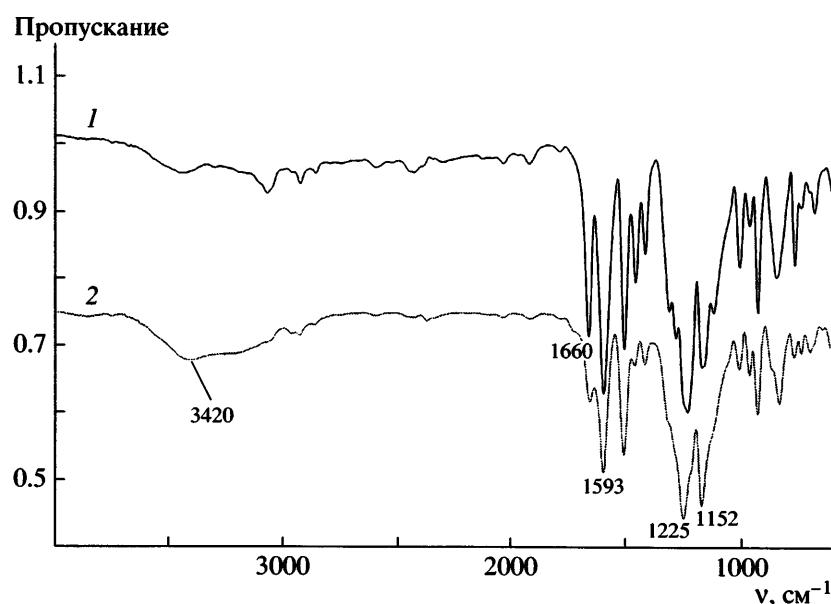


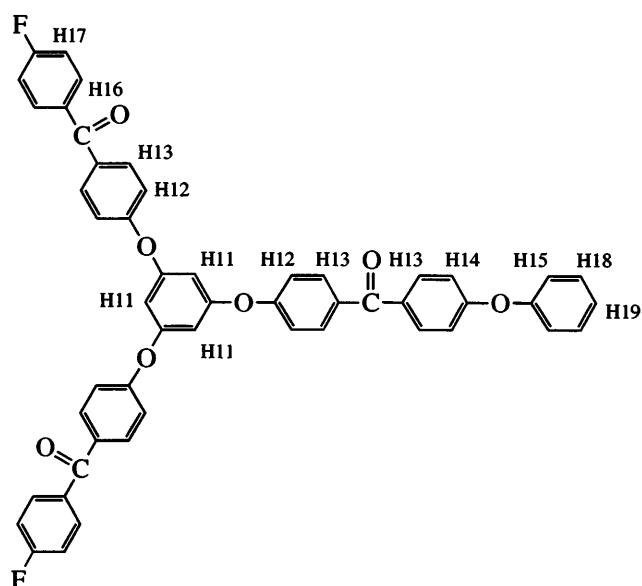
Рис. 1. ИК-спектры сверхразветвленных полимеров ПАЭК-Ф (1) и ПАЭК-ОН (2).

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (рис. 2, спектры *a*, *b*) содержат следующие сигналы ( $\delta_{\text{H}}$ , м.д., в скобках указана относительная интенсивность):

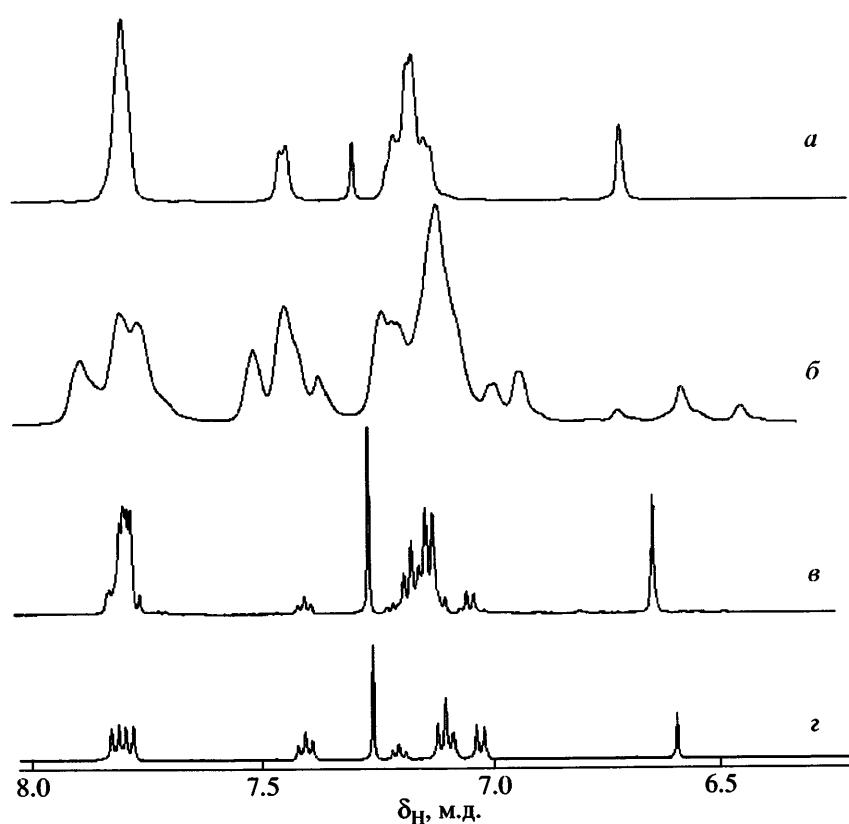
ПАЭК-Ф: 6.58–6.62 (с, 1.0), 7.06–7.20 (м, 6.4), 7.40–7.44 (дв. с, 1.35), 7.78–7.84 (м, 5.13).

ПАЭК-ОН: 6.24–6.36 (дв. с, 10.1), 6.55 (с, 0.3), 6.78–6.84 (дв. с, 1.48), 6.47–7.11 (м, 10.05), 7.25–7.42 (т., 4.58), 7.65–7.85 (м, 5.54).

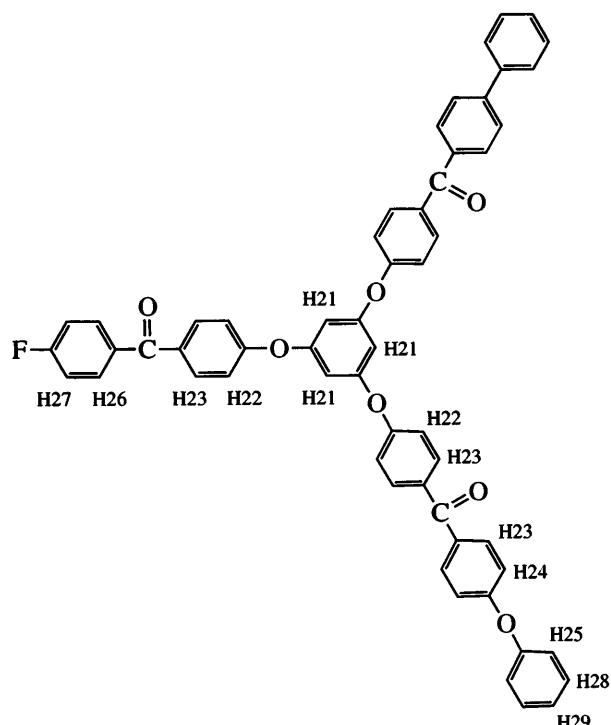
Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  полимеров были сопоставлены со спектрами модельных соединений – продуктов реакции  $\text{B}_3$  с 1, 2 и 3 молями фенола (рис. 2, спектры *в*, *г*). Ниже приведены формулы модельных соединений с отнесением сигналов к конкретным атомам водорода:



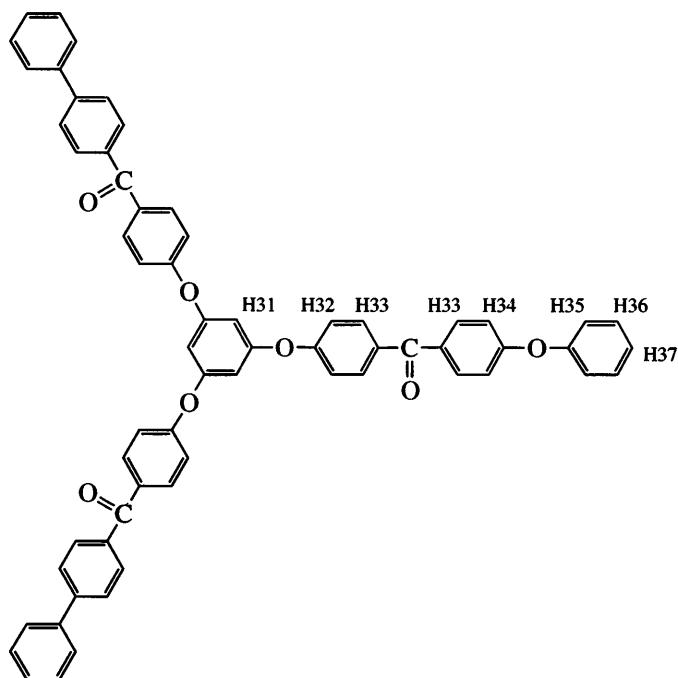
Атом, №:	H11	H12	H13	H14	H15	H16	H17	H18	H19
$\delta_{\text{H}}$ , м.д.:	6.61(с)	7.11(д)	7.81(д)	7.12(д)	7.02(д)	7.82(д)	7.16(д)	7.42(т)	7.22(т)



**Рис. 2.** Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  ПАЭК-Ф (*а*) и ПАЭК-ОН (*б*) и модельных продуктов реакции мономера  $\text{B}_3$  с 1 (*в*) и 3 молями фенола (*г*).



Атом, №:	H21	H22	H23	H24	H25	H26	H27	H28	H29
$\delta_{\text{H}}$ , м.д.:	6.60(с)	7.11(д)	7.82(д)	7.12(д)	7.02(д)	7.83(д)	7.16(д)	7.43(т)	7.22(т)



Атом, №:	H31	H32	H33	H34	H35	H36	H37
δ <sub>H</sub> , м.д.:	6.60(с)	7.11(д)	7.83(д)	7.12(д)	7.02(д)	7.41(т)	7.22 (т)

Сравнительный анализ спектров ЯМР <sup>1</sup>Н полимеров и модельных соединений показывает, что в случае ПАЭК-ОН на спектрах ЯМР <sup>1</sup>Н исчезает мультиплетный сигнал в области 7.06–7.20 м.д., отвечающий атомам водорода в *ортоположениях* по отношению к атомам фтора в В<sub>3</sub>. Это свидетельствует о полном замещении атомов F в В<sub>3</sub> при синтезе ПАЭК-ОН.

Как видно из таблицы, оба полимера имеют близкие значения ММ, но отличаются по значениям температуры стеклования. Ход кривых потери массы в условиях динамического нагревания примерно одинаков, хотя температура 5%-ной потери массы несколько выше у ПАЭК-ОН.

Важным для полимеров, используемых в телекоммуникационных устройствах, является их прозрачность в ближней ИК-области. На рис. 3 приведены спектры поглощения ПАЭК-Ф и ПАЭК-ОН в области длины волн 1–2 мкм. Обращает на себя внимание наличие трех полос поглощения при длине волн 1.13, 1.38 и 1.66 мкм. Первый пик соответствует наложению третичной гармоники растягивающих и деформационных колебаний связей С–Н. Поглощение при 1.38 мкм отвечает наложению вторичной гармоники растягивающих и деформационных колебаний связи С–Н, а пик при 1.66 мкм – только вторичной гармонике растягивающих колебаний этой связи. Повышенная интенсивность последнего пика для ПАЭК-Ф, видимо, обусловлена большим вкладом

#### Некоторые свойства ПАЭК-Ф и ПАЭК-ОН

Полимер	Мольное соотношение A <sub>2</sub> : B <sub>3</sub>	M <sub>n</sub> × 10 <sup>-3</sup>	M <sub>w</sub> × 10 <sup>-3</sup>	η <sub>прив</sub> <sup>*</sup> , дL/г	T <sub>c</sub> <sup>**</sup> , °C	T <sub>5%</sub> <sup>***</sup> , °C
ПАЭК-Ф	0.72 : 1.00	7.3	8.8	0.15	99	400
ПАЭК-ОН	3.01 : 1.00	7.1	8.4	0.17	148	440

\* Для 0.1%-ного раствора в ДМФА при 25°C.

\*\* По данным ДСК и \*\*\* динамического ТГА.

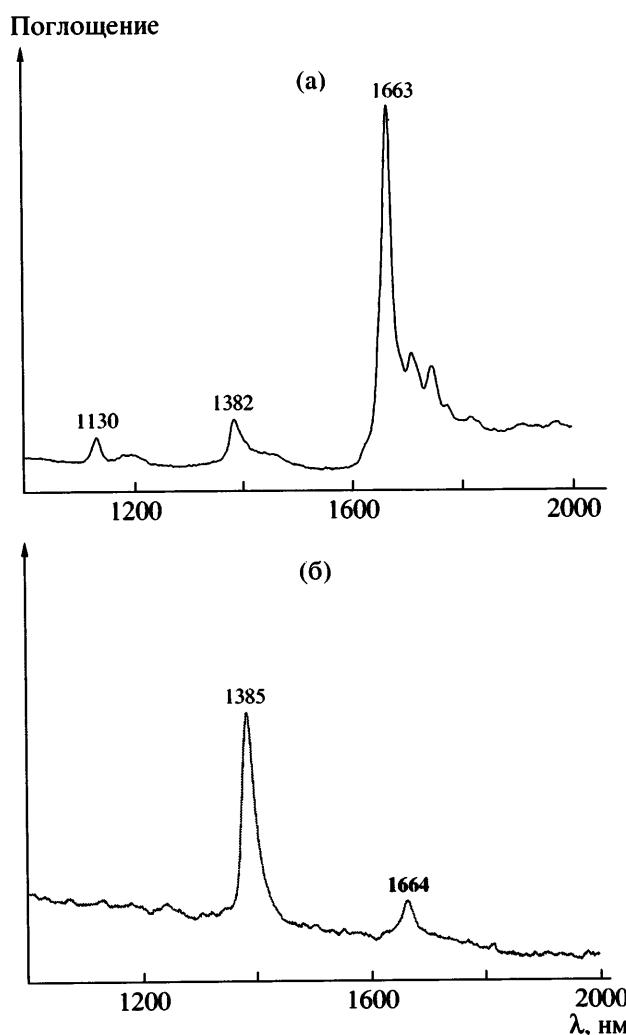


Рис. 3. Спектры поглощения в ближней ИК-области ПАЭК-Ф (а) и ПАЭК-ОН (б).

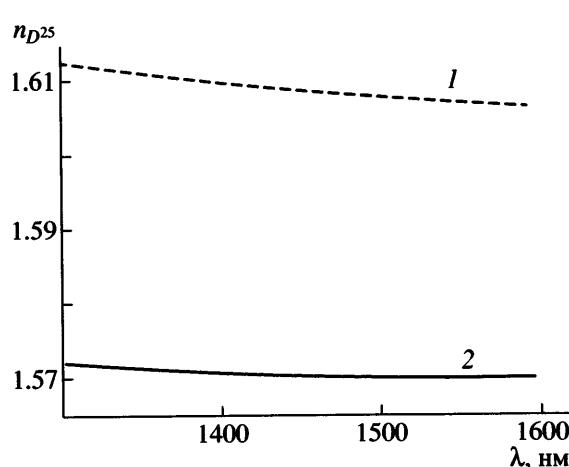


Рис. 4. Изменение коэффициента преломления ПАЭК-Ф (1) и ПАЭК-ОН (2) в зависимости от длины волны.

обертонах колебаний связи С–Н. Следует, однако, отметить отсутствие поглощения обоими полимерами в важных для телекоммуникационных устройствах областях 1.30 и 1.55 мкм.

Необходимым условием для полимеров указанного назначения является стабильность их коэффициентов преломления в интервале длины волн 1.3–1.6 мкм (рис. 4).

Приведенные в настоящей работе результаты свидетельствуют о перспективности дальнейшего исследования полученных нами сверхразветвленных полиэфиркетонов с целью применения их в оптико-волоконных системах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cao Gao, Yan Dy. // Prog. Polym. Sci. 2004. V. 29. P. 183.
2. Pitois C., Wiesmann D., Lindgren M., Hult A. // Adv. Mater. 2001. V. 13. P. 1483.
3. Seok H.K., Luo J.D., Hong Ma, Richard R. Barto // Macromolecules. 2003. V. 36. P. 4355.
4. Miller T.M., Neenan T.X., Kwock E.W., Stein S.M. // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 356.
5. Fengkui Chu, Craig J. Hawker // Polym. Bull. 1993. V. 30. P. 265.
6. Craig J. Hawker, Fengkui Chu // Macromolecules. 1996. V. 29. P. 4370.
7. Chinfong Shu, Chimeng Leu // Macromolecules. 1999. V. 32. P. 100.
8. Shu C.F., Leu C.-M., Huang F.-Y. // Polymer. 1999. V. 40. P. 6591.
9. Baek J.-B., Tan L.-S. // Polymer. 2003. V. 44. P. 3451.
10. Qin Lin, Timothy E. Long // Macromolecules. 2003. V. 36. P. 9809.
11. Jianxin Mu, Guibin Wang, Zhenhua Jiang // Polym. Prepr. 2003. V. 44. № 2. P. 418.
12. Hawker C.J., Frechet J.M. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 4583.
13. Helter D., Burgath A., Frey H. // Acta Polymerica. 1997. V. 48. P. 30.

## Synthesis of Functionalized Fluorine-Containing Hyperbranched Poly(aryl ether ketones) for Optical Applications

Mu Jianxin<sup>a,b</sup>, Zhang Chunling<sup>c</sup>, Chen Jie<sup>a</sup>, Jiang Zhenhua<sup>a</sup>, and V. V. Kireev<sup>b</sup>

<sup>a</sup> College of Chemistry of Jilin University,  
2699 Qianjin Street Changchun, China

<sup>b</sup> Mendeleev University of Chemical Technology,  
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia

<sup>c</sup> College of Materials Science and Engineering of Jilin University,  
130021 Changchun, China

e-mail: kireev@mucr.edu.ru; Jiangzhenhua@jlu.edu.cn

**Abstract**—Hyperbranched poly(aryl ether ketones) with terminal fluorine atoms ( $\text{OH} : \text{F} = 0.48 : 1.00$ ) or hydroxyl groups ( $\text{OH} : \text{F} = 2.02 : 1.00$ ) have been obtained through the polycondensation of bis(4,4-dihydroxydiphenyl-2,2-hexafluoropropene) with 1,3,5-tris[4-(4-fluorobenzoyl)phenoxy]benzene in tetramethylene sulfone. Both polymers have  $M_n = (7.1\text{--}7.3) \times 10^3$  and  $M_w = (8.4\text{--}8.8) \times 10^3$  and are transparent in the near-IR region, in particular, at 1.30 and 1.55  $\mu\text{m}$ .