

Жесткоцепные полибензобисазолы и молекулярные композиты на их основе

Л.Г.Комарова, А.Л.Русанов

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28, факс (095) 135–5085

Проанализированы и обобщены результаты исследований в области жесткоцепных полибензобисазолов и молекулярных композитов на их основе. Показано, что жесткоцепные полибензобисазолы являются наиболее перспективными системами для получения высокопрочных и высокомодульных полимерных материалов, а на основе молекулярных композитов можно получать полимерные материалы, характеризующиеся широким спектром механических свойств.

Библиография — 101 ссылка.

Оглавление

| | |
|------------------------------------|----|
| I. Введение | 88 |
| II. Жесткоцепные полибензобисазолы | 89 |
| III. Молекулярные композиты | 94 |
| IV. Заключение | 96 |

I. Введение

Жесткоцепные полимеры привлекли значительное внимание исследователей после того, как были выдвинуты¹ два важных положения.

1. Наибольшая прочность присуща материалам, обладающим высокой жесткостью: так, по модулю упругости (*E*) полимеры, все макромолекулы которых полностью выпрямлены в одном направлении, могут быть эквивалентны стали.

2. Полимеры со сравнительно низкими плотностями характеризуются высокими механическими показателями. Это означает, что удельные разрывные модули и прочности выпрямленных макромолекул могут иметь очень высокие значения.²

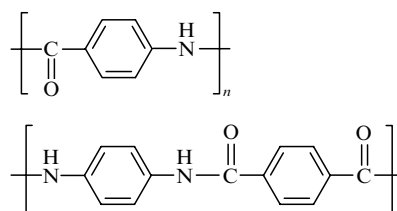
Эти положения предопределили повышенный интерес синтетиков к конструированию макромолекул, характеризующихся возможно большей термодинамической жесткостью.³

Высокую прочность и жесткость полимерам обеспечивают ковалентные связи между макромолекулами, которые должны характеризоваться высокой степенью выпрямленности и предпочтительно содержать ароматические циклы. Это определяет также и термостойкость полимеров.^{3,4}

Высокий уровень молекулярной выпрямленности легче достигается в волокнах, нежели в блочных изделиях, поэтому

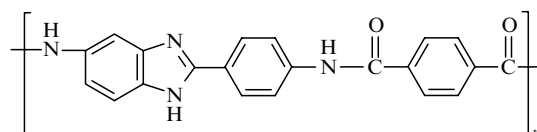
созданию высокопрочных волокон для композитов было уделено особое внимание.^{3–5}

На первом этапе исследований разрабатывали главным образом способы создания волокон на основе ароматических полиамидов, свободных от несимметричных фрагментов и «шарнирных» групп, например поли-*n*-бензамида и поли-*n*-фенилентерфаламида.^{6–12}



Последний из этих полимеров, известный под названием Kevlar, а также различные его модификации составляют в настоящее время основу для получения высокомодульных и высокопрочных полимерных материалов.

Наряду с ароматическими полиамидами, синтезированными на основе карбоциклических диаминов и дикарбоновых кислот, значительный интерес представляют полиамиды на основе гетероциклических мономеров, в частности, полите-рефталамид 2-(*n*-аминофенил)-5(6)-аминобензоимидазола.¹⁰



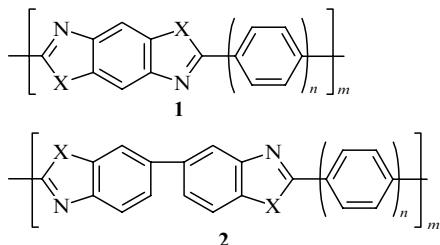
Следует, однако, отметить, что наличие в макромолекулах рассматриваемых полимеров амидных групп определяет ограниченность их термической и термогидролитической стабильности. Как следствие, на втором этапе развития исследований в этой области внимание привлекли жесткоцепные полимеры, содержащие только ароматические карбо-

Л.Г.Комарова. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории высокомолекулярных соединений ИНЭОС РАН. Телефон: (095)135–9327, e-mail: komarova@ineos.ac.ru
А.Л.Русанов. Доктор химических наук, профессор, заведующий той же лабораторией. Телефон: (095)135–6372, e-mail: alrus@ineos.ac.ru
Область научных интересов авторов: синтез ароматических полимеров, жесткоцепные полигетероарилены, полимеры с высокими термическими и механическими характеристиками.

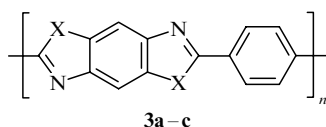
и гетероциклы,^{13–18} — так называемые жесткоцепные полигетероарилены.

II. Жесткоцепные полибензазолы

Среди жесткоцепных полигетероариленов наиболее детально исследованы^{17–23} полибензазолы (ПБАз) **1**, **2** и, в частности, полибензобисазолы (ПББАз) **3a–c** или изомерные структуры.

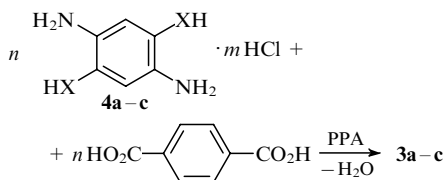


X = NH, NPh, O; n = 1, 2.



X = NH (a), O (b), S (c).

Наиболее широко используемым методом синтеза систем **3a–c** является высокотемпературная полициклоконденсация с терефталевой кислотой в среде полифосфорной кислоты (ПФК)^{23–25} хлоргидратов 1,2,4,5-тетрааминобензола,²⁶ 4,6-диаминорезорцина²⁷ и 1,4-димеркапто-2,5-диаминобензола.^{28,29}



m = 4, X = NH (a); m = 2; X = O (b), S (c).

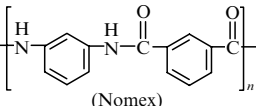
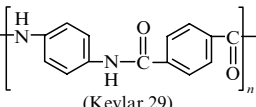
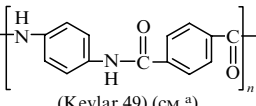
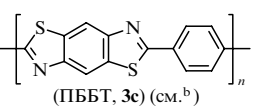
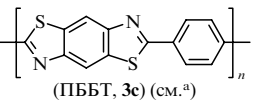
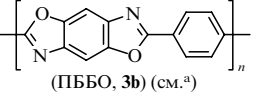
PPA — полифосфорная кислота.

Если синтез осуществляют при концентрациях полимера, достаточных для образования анизотропных растворов, получающиеся растворы полимеров могут быть непосредственно использованы для приготовления высокомодульных волокон^{29,30} и пленок.³¹

Из-за легкой окисляемости тетрафункциональных нуклеофильных мономеров **4a–c** их используют не в виде свободных оснований, а в виде гидрохлоридов или иных солей. Процесс протекает в две стадии: на первой стадии, проводимой при 60–80 °C, осуществляется дегидрохлорирование нуклеофильных мономеров; на второй — прибавляют терефталевую кислоту, медленно нагревают смесь до 190–200 °C и перемешивают при этой температуре 8–10 ч.

По мере протекания полициклоконденсации содержание P₂O₅ в ПФК уменьшается и ее свойства как растворителя, катализатора и циклодегидратирующего агента ухудшаются. Добавление P₂O₅ в реакционные растворы в ходе процесса приводит как к увеличению скорости реакции полициклодегидратации, так и к увеличению молекулярной массы целевых полимеров.^{32–35} Помимо дикарбоновых кислот в синтезе ПББАз в среде ПФК применяют дихлорангидриды дикарбоновых кислот.³⁶ Поскольку температуры стеклования ПББАз часто превышают температуры их деструкции,¹⁴ волокна и пленки из этих полимеров обычно готовят из растворов.

Таблица 1. Предельная прочность при разрыве (σ), модуль упругости (E), удлинение при разрыве (ϵ) и величины сегмента Куна (A) волокон на основе жесткоцепных полимеров.

| Полимер | σ , ГПа | E , ГПа | ϵ , % | A , Å | Ссылки |
|--|------------------|-------------------|----------------|---------|--------|
|  (Nomex) | 0.70 | 17.3 | 22 | 47 | 9 |
|  (Kevlar 29) | 2.64 | 58.9 | 4 | 300 | 38 |
|  (Kevlar 49) (см. ^a) | 2.64 | 127.5 | 2.4 | 300 | 39 |
|  (ПББТ, 3c) (см. ^b) | 0.5–2.2 | 50–76 | 4.5 | 1060 | 40, 41 |
|  (ПББТ, 3c) (см. ^a) | 0.8–2.5 (4.2) | 76–265 (< 300) | 1.0– 1.5 | 1060 | 42 |
|  (ПББО, 3b) (см. ^a) | 2.8–3.4 | 467 | — | — | 34, 44 |

^a Термообработанный; ^b свежесформованный.

Полибензобисазолы растворимы в сильных кислотах — ПФК, метансульфокислоте, хлорсульфоновой кислоте, 100%-ной H₂SO₄ и кислотах Льюиса (например, BiCl₃ или SbCl₃). Недавно³⁷ было показано, что полибензобистиазол **3c** (ПББТ) образует жидкокристаллические растворы в нитрометане, содержащем AlCl₃ или GaCl₃. Из жидкокристаллических растворов ПББАз получают высокопрочные и высокомодульные пленки и волокна. Прочностные характеристики волокон из ПББАз часто даже превышают характеристики полиамидных волокон Kevlar, что объясняется, в частности, большими значениями сегментов Куна ПББАз (см. табл. 1 и рис. 1).^{38–45}

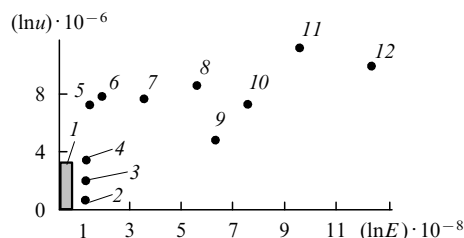


Рис. 1. Удельный модуль упругости (E) и удельное напряжение (u) некоторых материалов.⁴⁵

1 — органические соединения, 2 — алюминий, 3 — сталь, 4 — «Е»-стекло, 5 — «S»-стекло, 6 — KEVLAR® 29, 7 — KEVLAR® 49, 8 — свежесформованное волокно из полибензобисоксазола (ПББО, **3b**), 9 — борволокно, 10 — свежесформованное волокно из полибензобистиазола (ПББТ, **3c**), 11 — термообработанное волокно из ПББТ (**3c**), 12 — термообработанное волокно из ПББО (**3b**).

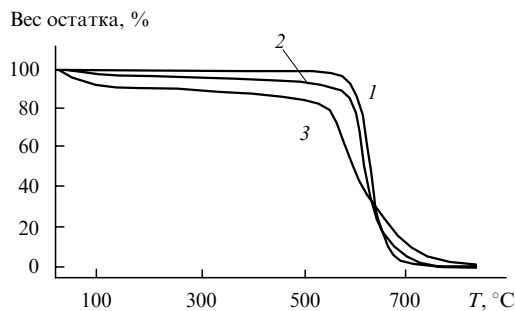


Рис. 2. Термогравиметрический анализ ПББАз на воздухе (скорость нагревания $10 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$).¹⁸ 1 — ПББТ, 2 — ПББО, 3 — полибензобисимидазол (ПББИ, 3а).

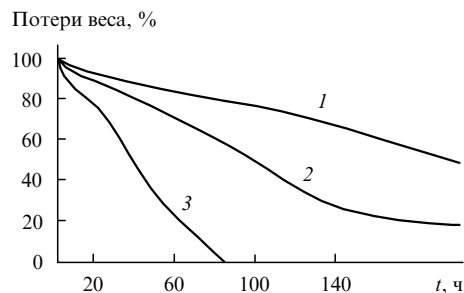


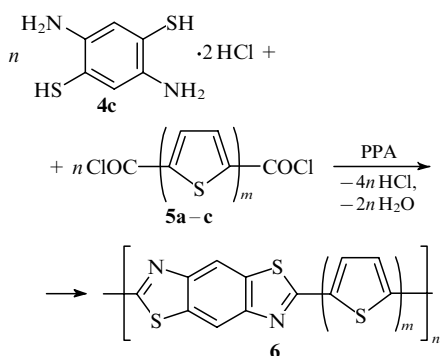
Рис. 3. Старение в изотермическом режиме полимеров в циркулирующем воздухе при 371°C . 1 — ПББТ (3с), 2 — ПББО (3б), 3 — полибензамид.

Пленки с контролируемой планарной ориентацией, полученные на основе ПББТ и ПББО, имеют удельную прочность 2 ГПа и модуль упругости 270 ГПа.

Полибензобисазолы характеризуются исключительно высокой термостойкостью: в условиях динамического термогравиметрического анализа на воздухе ($\Delta T = 10 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$) эти полимеры начинают терять в весе после 600°C (рис. 2).¹⁸ В условиях изотермического анализа в циркулирующем воздухе при 371°C они по термическим характеристикам значительно превосходят поли(*n*-бензамид), причем ПББТ (3с) значительно более термостоек по сравнению с ПББО (3б) (рис. 3).⁴⁶

Слабым местом всех ПББАз является низкая прочность при сжатии. С целью ее повышения, а также улучшения растворимости ПББАз и придания им ряда специфических свойств были предприняты попытки модификации основных цепей макромолекул этих полимеров, а также введения в макромолекулы объемных заместителей.

Так, остаток терефталевой кислоты в основных цепях ПББАз заменяли на 2,5-тиофендиильные,^{47–49} флуорен-2,7-диильные,⁵⁰ диадамантильные,⁵¹ бицикло[2.2.2]октильные^{52, 53} и 2,2'-дипиридилные⁵⁴ фрагменты. В частности, взаимодействием дигидрохлорида 1,4-димеркапто-2,5-диаминобензола (4с) с дихлорангидридами моно- (5а), бис- (5б) и трис(тиофендикарбоновых) кислот (5с) получены ПББТ 6, растворимые в метансульфо- и серной кислотах.⁴⁷



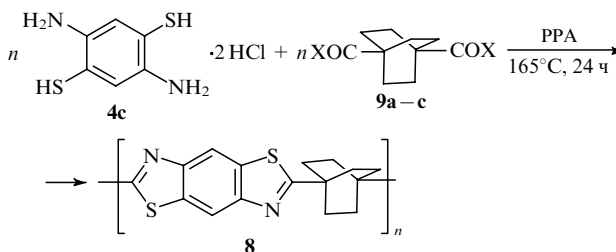
$m = 1$ (5а), 2 (5б), 3 (5с).

Аналогичный подход был использован для получения тиофенсодержащего ПББО.⁴⁹ Несмотря на то, что тиофенсодержащие ПББТ и ПББО характеризуются значительно меньшими величинами сегмента Куна по сравнению с аналогичными полимерами на основе терефталевой кислоты, растворы большинства из них в кислотах проявляют жидкокристаллические свойства.

Некоторое отклонение от строго выпрямленной цепи наблюдается и в ПББТ 7, полученном из дигидрохлорида 4с в ПФК при замене части терефталойлхлорида на дихлорангидрид флуорен-2,7-дикарбоновой кислоты (схема 1).⁵⁰

Полициклоконденсация при 165°C приводит к высокомолекулярным полимерам, полностью растворимым в метансульфо- и серной кислотах. Проведение процесса при более высокой температуре сопровождается образованием нерастворимых полимеров, что может быть связано с раскрытием пятичленного цикла во флуореновом фрагменте.

Бесцветный ПББТ 8 получен взаимодействием дихлорангидрата 4с с бицикло[2.2.2]октан-1,4-дикарбоновой кислотой (9а), ее диметилловым эфиром (9б) или дихлорангидридом (9с) в среде ПФК.^{52, 53}



X = OH (9а), OMe (9б), Cl (9с).

Полученный полимер растворим в метансульфо- и серной кислотах. По термостойкости, прочности на разрыв и модулю полимер 8 существенно уступает ПББТ 3с на основе терефталевой кислоты, но значительно превосходит его по величине прочности при сжатии.

Полибензобисоксазолы и -тиазолы, содержащие 2,2'-бипиридиндиильные остатки, получены взаимодействием 2,2'-бипиридил-5,5'- или -4,4'-дикарбоновых кислот

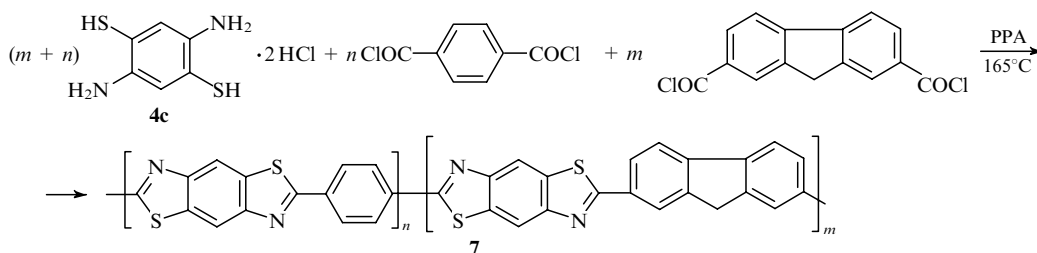
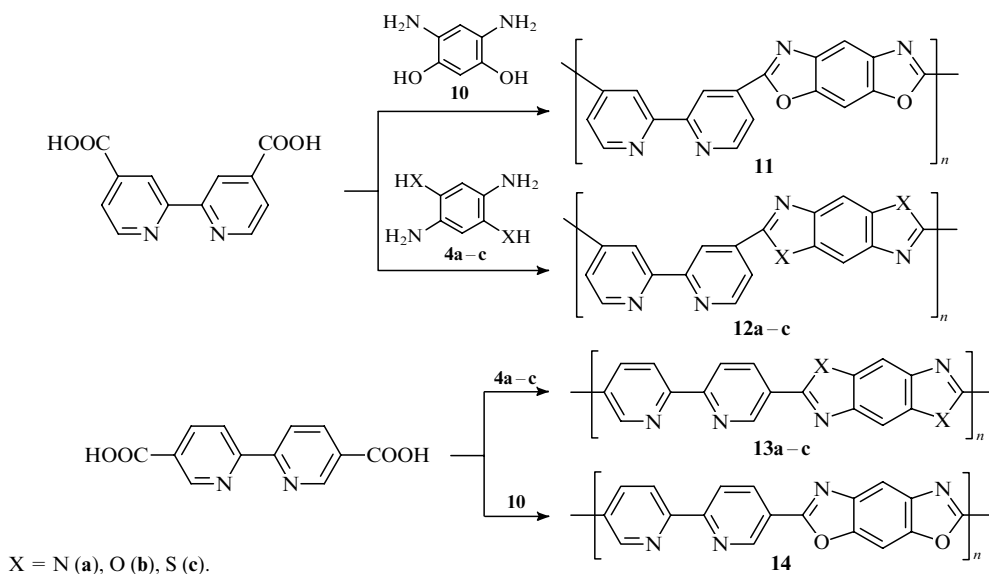


Схема 1

Схема 2



с различными моноядерными дигидроксидиаминами и димеркаптодиаминами (схема 2).⁵⁴

5,5'-Замещенные ПББАз **11**, **12** растворимы в метансульфокислоте, серной, трифторуксусной и муравьиной кислотах, а также в смеси нитрометана с AlCl_3 . Они образуют прочные пленки. 4,4'-Замещенные полибензозолы **13**, **14** растворимы только в метансульфокислоте и в смеси нитрометана с AlCl_3 . Растворы ПББАз **14** в метансульфокислоте образуют лиотропные мезофазы.

Полибензобисазолы **12a,b** и **13a,b** обладают исключительно высокой термостойкостью в инертной среде и на воздухе (табл. 2).

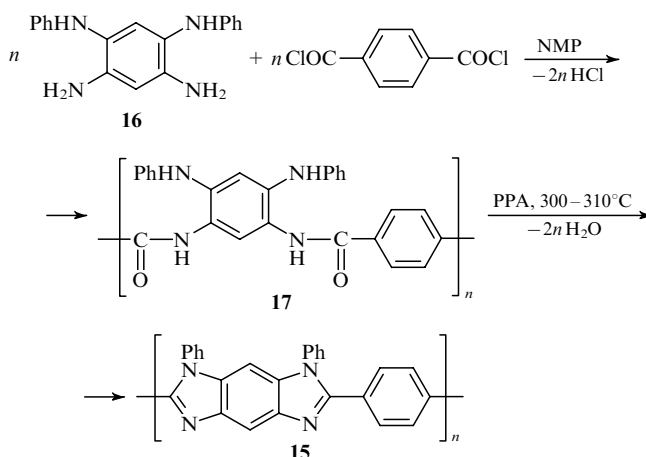
Синтез фенилзамещенного полибензобисимидазола **15**^{55, 56} осуществлен в две стадии: на первой стадии проводят реакцию 1,3-диамино-4,6-ди(фениламино)бензола **16** с дихлорангидридом терефталевой кислоты в *N*-метилпирролид-2-оне (NMP), на второй — полученный поли(ди-2-фениламино)амид **17** циклодегидратируют в ПФК до ПББАз **15**.

Полибензо(*N*-фенил)бисимидазол **15** является одним из первых жесткоцепных ПББАз. Он растворяется в метансульфокислоте, серной и муравьиной кислотах, а также в смеси тетрагидроэтан-фенол (3:1). Это подтверждает высказанное⁵⁷ предположение о том, что фенильные заместители в гетероциклическом фрагменте улучшают растворимость полигетероариленов.⁵⁷

Полимер **15** имеет приведенную вязкость $9.9 \text{ дЛ} \cdot \text{г}^{-1}$ и температуру стеклования (T_g) 380°C ; он теряет 5% массы при 450°C . Из раствора полимера методом полива получены пленки с разрывной прочностью 135 МПа.

Следует отметить, что в отличие от других ПББАз, полибензо(*N*-фенил)бисимидазол **15** не получается при непосредственном взаимодействии 1,3-диамино-4,6-ди-

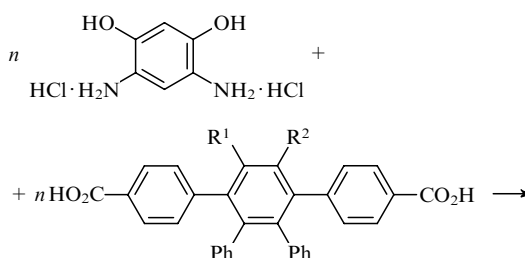
(фениламино)бензола **16** с терефталевой кислотой или ее дихлорангидридом в ПФК.



Большое внимание было уделено синтезу ПББАз с объемными заместителями в карбоциклических фрагментах макромолекул. Обычно синтез подобных структур осуществляют путем полициклоконденсации дикарбоновых кислот или их производных, содержащих соответствующие заместители.

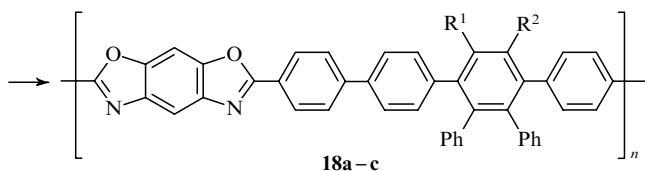
Арнольд с соавт.²⁷ один из первых синтезировал ПББО **18a–c** на основе ди-, три- и тетрафенил-*n*-терфенилдикарбоновых кислот.

Растворимость фенилзамещенных полимеров **18a–c** значительно выше растворимости незамещенных ПББО: помимо метансульфо- и хлорсульфоновой кислот они растворяются в бензолсульфокислоте и смесях *m*-крезола с дихлоруксусной кислотой (7:3), а также в смеси дихлоруксусной кислоты с метансульфокислотой (9:1).

Таблица 2. Некоторые характеристики ПББАз **12**, **13**.⁵⁴

| Соединение | $\eta_{\text{лог}}$ (см. ³) | $T_{\text{дестр.}}, ^\circ\text{C}$ | | Выход, % |
|------------|--|-------------------------------------|--------------------------|----------|
| | | на воздухе | в атмосфере N_2 | |
| 13b | 3.1 | 591 | 668 | 82 |
| 13c | 3.7 | 537 | 585 | 83 |
| 12b | 1.7 | 586 | 648 | 86 |
| 12c | 2.1 | 569 | 597 | 87 |

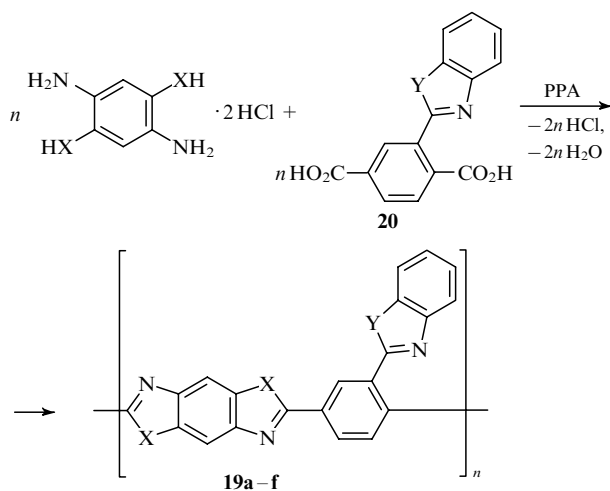
^a MeSO_3H , 30°C , $c = 0.25 \text{ г} \cdot \text{дЛ}^{-1}$.



$R^1 = R^2 = H$ (**a**), $R^1 = H$, $R^2 = Ph$ (**b**), $R^1 = R^2 = Ph$ (**c**).

Изучение термостойкости ПББО (**3b**) и полимера (**18b**), содержащего трифенилзамещенный центральный фрагмент, показало, что при изотермическом старении при 316°C полимер **18b** несколько более термостоек, чем ПББО (**3b**), однако при 371°C он гораздо быстрее подвергается деградации (рис. 4), что связано с отщеплением фенильных групп.

Полибензобисоксазолы, -тиазолы и -имидазолы **19a–f**, содержащие в *o*-положении фенильного фрагмента бензобисоксазол-2-ильные или бензотиазол-2-ильные заместители, были получены с использованием соответствующих замещенных терефталевых кислот **20**.^{58–61}



$X = Y = O$ (**19a**); $X = O$, $Y = S$ (**19b**); $X = Y = S$ (**19c**);
 $X = S$, $Y = O$ (**19d**); $X = NH$, $Y = O$ (**19e**); $X = NH$, $Y = S$ (**19f**).

Полученные ПББАз **19a–f** растворялись в серной и метансульфокислотах; характеристические вязкости их растворов в метансульфокислоте составляли 4–19 дЛ·г^{–1}. Для получения волокон использовали анизотропные полимерные

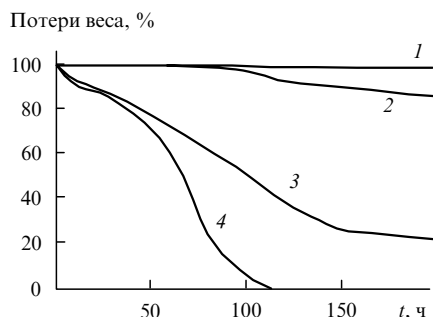
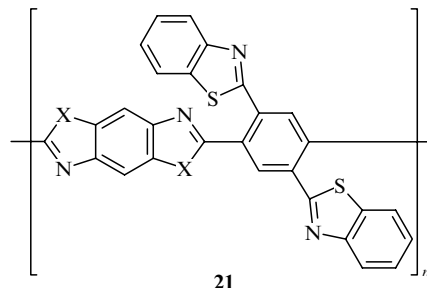


Рис. 4. Изотермическое старение порошков ПББО (**3b**) и полимера **18b** в циркулирующем воздухе.²⁷ 1 — полимер **18b** при 316°C, 2 — ПББО (**3b**) при 316°C, 3 — ПББО (**3b**) при 371°C, 4 — полимер **18b** при 371°C.

растворы (10 вес.%). Волокна из ПББТ **19c** имели наилучшие свойства: прочность 2.4 ГПа, величина удельного модуля упругости 172–207 ГПа. Их прочность при сжатии (380 МПа) несколько превосходит соответствующую характеристику незамещенного ПББТ (**3c**).

Наряду с 2-бензоазолилтерефталевыми кислотами **20** для синтеза ПББАз была использована 2,5-дифензотиазолилтерефталевая кислота, что позволило получить ПББАз **21**.⁶¹



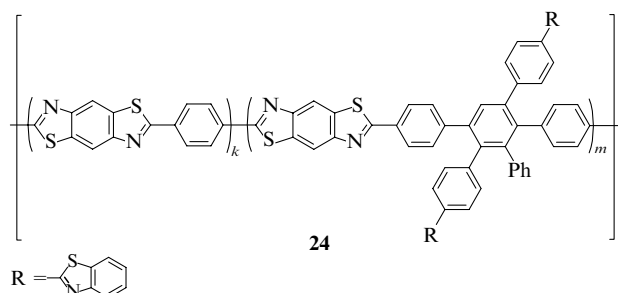
С целью еще большего нарушения плотной упаковки ПББАз и увеличения прочности при сжатии в качестве кислотного компонента реакций при синтезе ПББТ и ПББО были использованы дикарбоновые кислоты **22a–d**.^{62, 63}

Следует отметить, что высокомолекулярные ПББАз **23a–d** получались только в том случае, когда полициклоконденсацию проводили при очень низких концентрациях мономеров в ПФК ($\leq 1\%$); тогда как при повышении концентрации до 10% из растворов выделяли только низкомолекулярные олигомеры (схема 3).⁶²

Полибензобисазолы **23a–d** растворяются в серной, метан- и трифторметансульфокислотах. Характеристические вязкости $[\eta]$ полимеров **23a–d**, измеренные в метансульфокислоте при 30°C, составили 12.0, 7.7, 11.4 и 8.7 дЛ·г^{–1} соответственно.

Наличие в синтезированных ПББАз длинных боковых групп препятствует выпрямлению основных цепей макромолекул и образованию анизотропных растворов, вследствие чего качественные волокна на их основе получены не были.

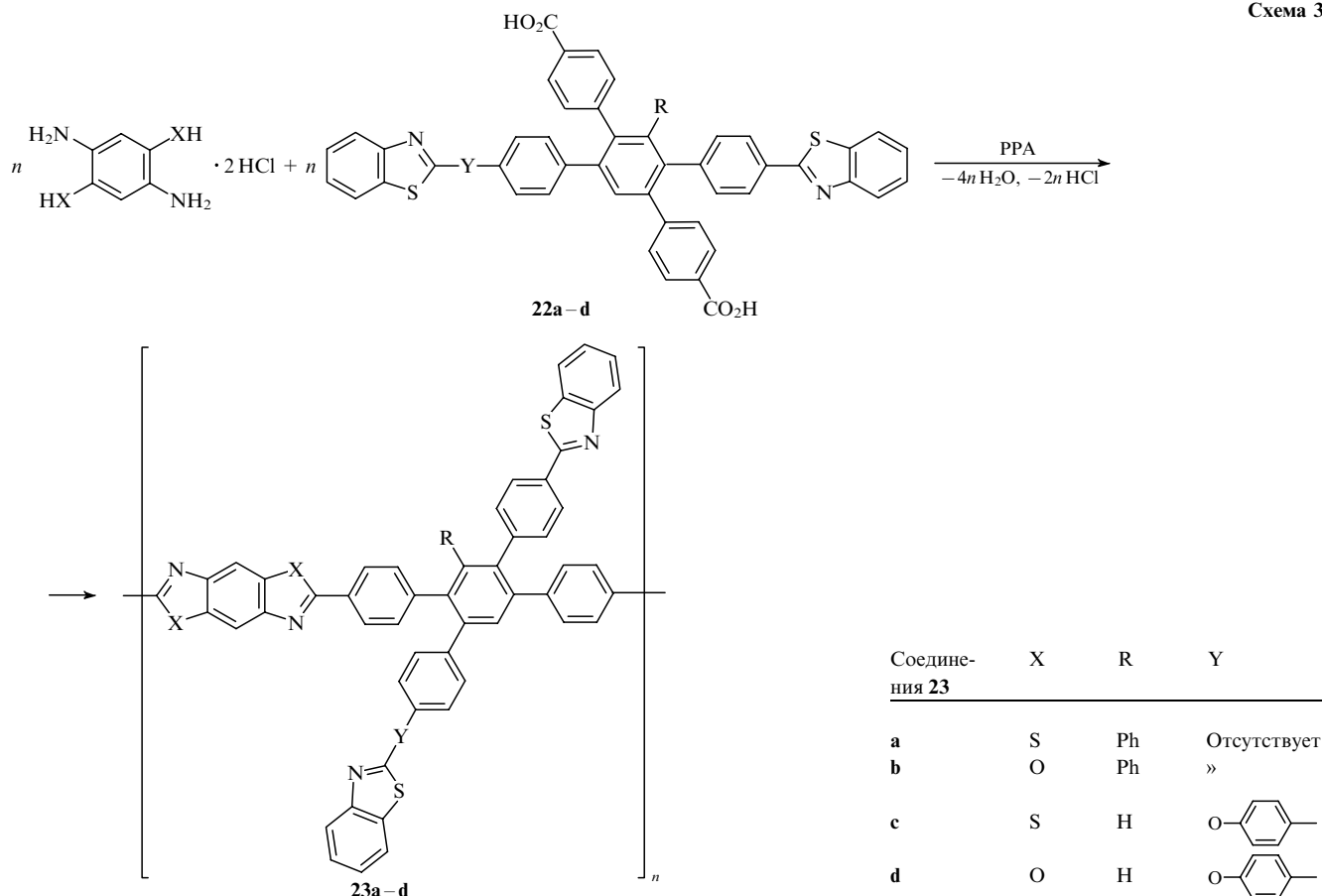
Введение в реакцию незначительных (1–2 мол.%) количеств фенилбензотиазолзамещенной *n*-терфенилендикарбоновой кислоты в качестве сомономера терефталевой кислоты приводит к сополимерам **24**.⁶⁴



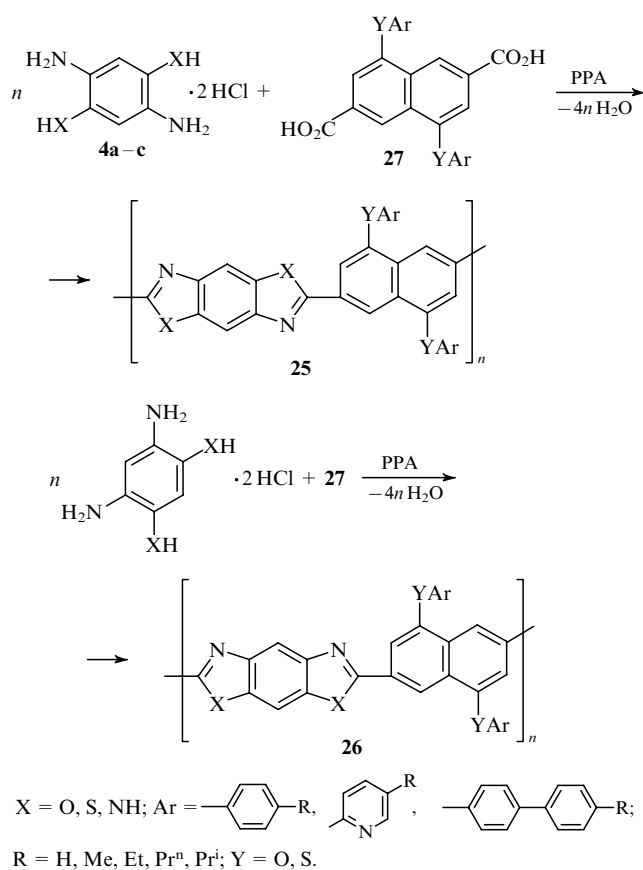
Процессы полициклоконденсации, осуществляемые при концентрациях 10 вес.%, приводили к сополимерам с характеристическими вязкостями 20–28 дЛ·г^{–1}. Волокна, полученные на основе сополимеров **24**, имели прочность 2.5 ГПа, модуль 193–283 ГПа и прочность при сжатии 344–482 МПа.

Полибензобисазолы **25**, **26** с арилоксидными и тиоарил-оксидными заместителями получены⁶⁵ взаимодействием гидрохлоридов 4,6-диаминорезорцина, 2,5-диаминогидрохинона, 4,6-диамино-1,3-димеркаптобензола и 2,5-диамино-

Схема 3

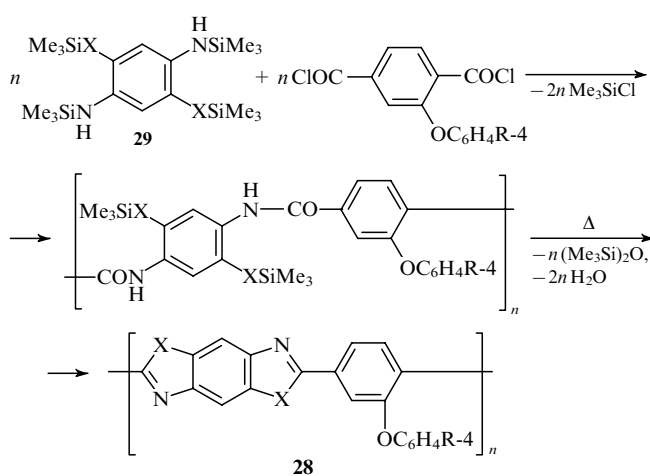


1,4-димеркаптобензола с 4,8-диарилокси(тио)-2,6-нафталиндикарбоновыми кислотами в ПФК.⁶⁵



Наряду с одностадийным синтезом ПББАЗ в ПФК разработаны двухстадийные процессы синтеза, в которых на первой стадии в мягких условиях образуются форполимеры. Их последующая твердофазная циклизация дает полибензобисазолы.

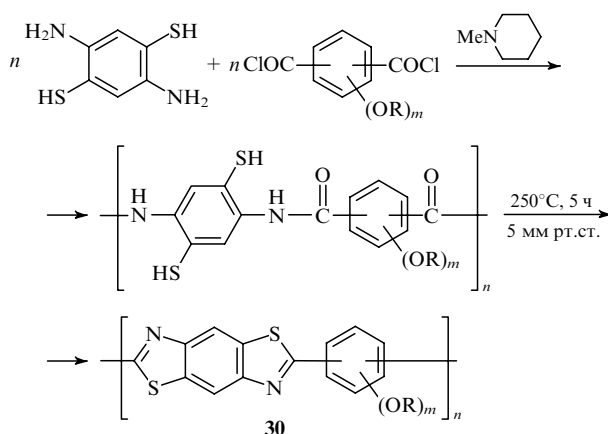
Так, полимеры **28**, растворимые в смесях метилхлорида с метансульфо- и трифторуксусной кислотами, получены Крихельдорфом с соавт.^{66–70} из силильных производных **29** и арилоксизамещенных хлорангидридов терефталевой кислоты.



X = O, S; R = Ph, OPh, Bu^t, Cl, Br.

Использование силилированных мономеров позволяет повысить нуклеофильность атома азота, вследствие чего реакция с хлорангидридами проходит более селективно, не затрагивая триметилсилилокси(тио)групп.^{71–74}

Кимурой с соавт.⁷⁵ для получения алкоксизамещенных ПББТ **30** использован постадийный метод синтеза.



$R = \text{Bu}^n, n\text{-C}_6\text{H}_{13}, n\text{-C}_8\text{H}_{17}, n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}, n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}; m = 1, 2.$

В интервале 280–450 °С почти все ПББТ **30** образовывали анизотропные расплавы.

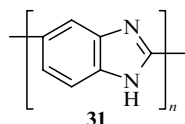
В целом следует отметить, что большинство ПББТ может быть успешно использовано для приготовления высококачественных волокон и пленок, однако получение на их основе массивных изделий затруднено, так как температуры их стеклования превышают температуры деструкции. Эта проблема была в значительной степени решена в рамках новой концепции в технологии материалов — создании молекулярных композитов.⁷⁶

III. Молекулярные композиты

Молекулярными композитами называются системы, состоящие из жесткоцепных молекул, диспергированных на молекулярном уровне в матрицах гибкоцепных молекул; при этом жесткоцепные молекулы играют роль армирующих элементов.

Создание молекулярных композитов может осуществляться как смешением жестко- и гибкоцепных полимеров на молекулярном уровне, так и синтезом блок-сополимеров и привитых сополимеров, содержащих жестко- и гибкоцепные фрагменты.

Одни из первых молекулярных композитов^{77–79} получены на основе ПББТ **3с** в качестве жесткоцепного компонента и полибензоимидазола (**31**, АБПБИ) в качестве гибкоцепного компонента.



Полибензоимидазол (**31**) получен гомоконденсацией в ПФК 3,4-диаминобензойной кислоты.^{80, 81}

Получение смесей этих полимеров на молекулярном уровне осуществляют из растворов с концентрацией ниже критической.^{78, 79} Механические свойства молекулярных композитов ПББТ–АБПБИ в виде волокон и пленок приведены в табл. 3. Как видно из табл. 3, введение 30% ПББТ в матрицы АБПБИ приводит к заметному росту прочностных характеристик материала. Морфологические исследования этих смесей — малоугловая и широкоугловая рентгенография, оптическая микроскопия и сканирующая электронная микроскопия — указывают на отсутствие в них фазового расслоения.^{77, 82, 83}

Для улучшения перерабатываемости молекулярных композитов в качестве гибкоцепных матриц использованы термопластичные полимеры — аморфные и частично

Таблица 3. Механические свойства волокон и пленок на основе молекулярных композитов ПББТ–АБПБИ.

| Композит | Изделие | E , ГПа | σ , МПа | ϵ , % | Ссылки |
|-------------------------------|---------|-----------|----------------|----------------|--------|
| ПББТ | Волокно | 300 | 3000 | 1.1 | 82 |
| АБПБИ ^a | » | 16.8 | 675 | 29 | 77 |
| АБПБИ ^b | » | 36.0 | 1110 | 5.2 | 82 |
| ПББТ–АБПБИ | » | 16.8 | 1161 | 7.2 | 77 |
| (30 : 70) (см. ^a) | » | 71.7 | 1215 | 2.5 | 77 |
| (см. ^c) | » | 109.7 | 1283 | 1.8 | 77 |
| ПББТ–АБПБИ | Пленка | 30.4 | 690 | 55 | 83 |
| (30 : 70) (см. ^a) | » | 88.2 | 918 | 2.4 | 83 |
| (см. ^c) | » | | | | |

^a Свежесформованный; ^b термообработанный; ^c термообработанный при 427 °С; ^d термообработанный при 525 °С; ^e термообработанный при 540 °С.

кристаллические полиамиды,^{84, 85} полифенилхиноксалины⁸⁶ и полиэфирэфиркетоны.⁸⁷ В табл. 4 приведены механические свойства молекулярных композитов на основе термопластичных полимеров и ПББТ. Система ПББТ–найлон на 50–300% превосходит по механическим свойствам одноосно-ориентированный волоконный композит соответствующего состава.

Наряду с созданием смесей на молекулярном уровне большое распространение получил подход к созданию молекулярных композитов путем синтеза блок- и привитых сополимеров. В молекулярных композитах, полученных физическим смешением гибко- и жесткоцепных компонентов, армирующие макромолекулы связаны с матрицами только физически, тогда как в блок-сополимерных молекулярных композитах жесткие и гибкие фрагменты соединены ковалентными связями. Как следствие этого, более эффективно осуществляется передача механических напряжений от жесткоцепных фрагментов на гибкоцепные матрицы, и блок-сополимерные молекулярные композиты имеют более высокие прочностные характеристики и стабильность размеров.

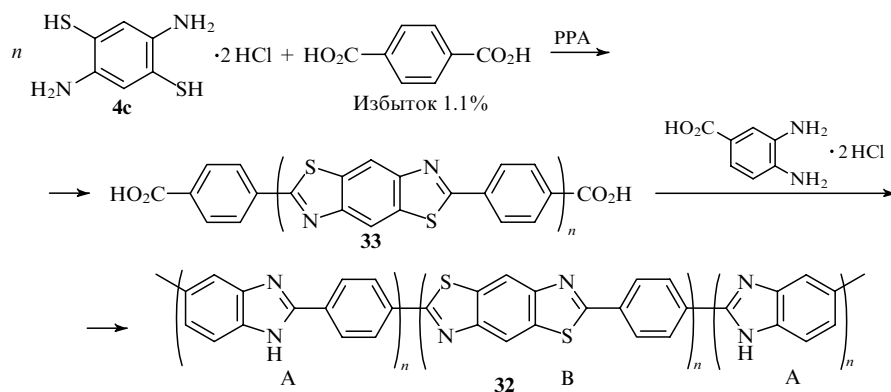
В качестве модельных систем синтезированы блок-сополимеры **32** типа АВА,⁸⁸ содержащие жесткоцепные блоки В и гибкоцепные блоки А. В качестве жесткоцепных блоков использовали макромолекулы ПББТ **33**, в которых концевыми группами являются карбоксильные ($[\eta] = 10\text{--}24 \text{ дЛ} \cdot \text{г}^{-1}$). Их вводили в сополиконденсацию с хлоргидратом 3,4-диаминобензойной кислоты с образованием бензоимидазольных циклов и одновременным связыванием отдельных блоков (схема 4).

Составы блоков варьировали, изменяя количество 3,4-диаминобензойной кислоты, используемой в процессе сополиконденсации. Как видно из табл. 5, модули упругости блок-сополимерных молекулярных композитов сопоставимы с модулями динамических смесей и их величина зависит от соотношения жестко- и гибкоцепных элементов. Величины модулей свидетельствуют о том, что для достижения

Таблица 4. Механические свойства молекулярных композитов ПББТ–термопласт.

| Термопласт | Состав, вес. % | Форма | E , ГПа | σ , МПа | Ссылки |
|---------------------|----------------|---------|-----------|----------------|--------|
| Полифенилхиноксалин | 30 : 70 | Волокно | 17.5 | 355 | 86 |
| Найлон | 30 : 70 | » | 36.0 | 345 | 86 |
| Полиэфирэфиркетон | 50 : 50 | Пленка | 11.0 | 248 | 87 |
| Блок | | | 15.8 | 105 | 87 |
| Найлон-6,6 | 50 : 50 | » | 20.8 | 183 | 85 |

Схема 4



эффекта упрочнения не обязательно использовать очень длинные макромолекулы PBBT 32. Сопоставление величин разрывных прочностей (см. табл. 5) свидетельствует о значительно большей прочности (до 33%) блок-сополимерных молекулярных композитов по сравнению с материалами на основе физических смесей.

Полибензобистиазолы с концевыми карбоксильными группами введены в реакцию поликонденсации по Фриделю–Крафтсу с *m*-феноксibenзойной кислотой в смеси P_2O_5 – $MeSO_3H$.⁸⁹ В результате реакции получены блок-сополимеры типа АВА, содержащие гибкие полиэфиркетонные блоки и жесткие блоки PBBT.

Наряду с блок-сополимерными молекулярными композитами большое внимание уделяли получению молекулярных композитов на основе привитых сополимеров, содержащих гибкие и жесткие фрагменты макромолекул. В частности, бензотиазол-2-илзамещенный PBBI 34 был прометаллирован NaN в ДМСО с последующей обработкой акриламидом⁹⁰ или, что особенно важно, пропиленоксидом.^{90–92}

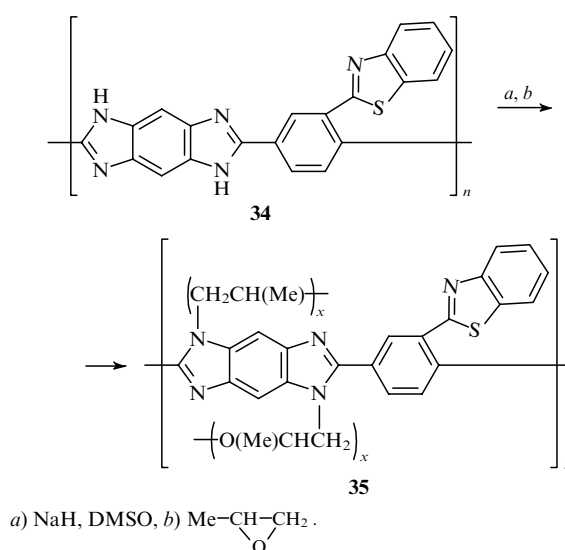
Привитой сополимер 35 растворяется в метансульфокислоте, 97%-ной муравьиной и трифторуксусной кислотах, т.е. значительно лучше PBBI 34.

Несмотря на то, что методом дифференциальной сканирующей калориметрии обнаружить размягчение полимеров не удалось, прессованием их при 190–232°C были получены жесткие запрессовки. Введение полипропиленоксидных боковых цепей сопровождается заметным уменьшением термостойкости по сравнению с исходным PBBI 34.

Таблица 5. Характеристики блок-сополимерных и смесевых молекулярных композитов.⁸⁸

| Соотношения ^a | $[\eta]$, дл·г ⁻¹ | | E , ГПа | σ , МПа | ε , % |
|--------------------------|-------------------------------|------------------|-----------|----------------|-------------------|
| | PBBT (32) | сополимер | | | |
| 30 : 70 | 10.7 | 8.5 | 102.7 | 1696 | 2.3 |
| 25 : 75 | 12.9 | 10.7 | 94.5 | 1566 | 2.5 |
| 30 : 70 | 17.7 | 7.3 | 115.8 | 1600 | 1.4 |
| 30 : 70 | см. ^b | см. ^b | 116.5 | 1268 | 1.4 |

^a Соотношения PBBT (32) : АБПБИ (31) для сополимера; ^b физическая смесь 30 вес.% PBBT (32) ($[\eta] = 31$ дл·г⁻¹) и 70 вес.% АБПБИ (31) ($[\eta] = 17.6$ дл·г⁻¹).



Особый интерес представляет получение молекулярных композитов на основе привитых сополимеров с термостойкими боковыми цепями. Поскольку жесткоцепные PBBAz растворимы только в кислотных растворителях, набор реакций, используемых для прививки, весьма ограничен. Эверс с соавт.^{93,94} использовал для синтеза привитых сополимеров типа АВ реакцию Фриделя–Крафтса *m*-феноксibenзойной кислоты с полибензобистиазолом в смеси $MeSO_3H$ – P_2O_5 (10 : 1 по весу). Так, взаимодействие полибензобистиазольного сополимера 36, содержащего 4,4'-(*o*-дифеноксифениленовые) группы, статистически расположенные между фрагментами жесткоцепного PBBT, с *m*-феноксibenзойной кислотой приводило к сополимеру 37 (схема 5).⁹⁵

Для получения на основе подобных привитых сополимеров блочных изделий с изотропными свойствами применяют компрессионное прессование при повышенных температуре и давлении (285°C, 6.9 МПа). Недостатком этого подхода является невысокая эластичность привитых фрагментов.

Альтернативный подход базируется на использовании в качестве основных макромолекулярных цепей полибензобистиазольных сополимеров, содержащих 2,6-диметилфеноксидные боковые группировки.^{96,97} Обработка этих систем *m*-феноксibenзойной кислотой в смеси P_2O_5 – $MeSO_3H$ сопровождалась образованием привитых сополимеров 38 (схема 6).

Схема 5

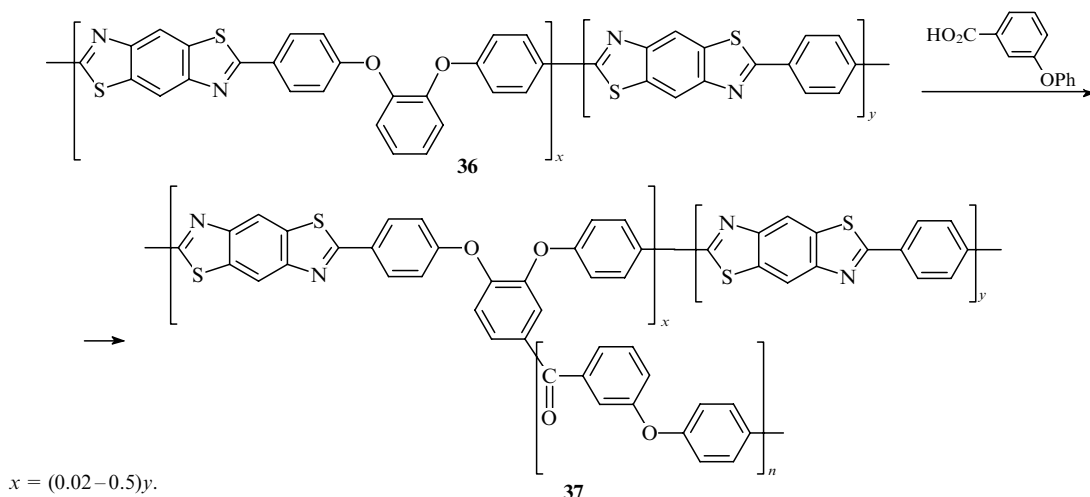
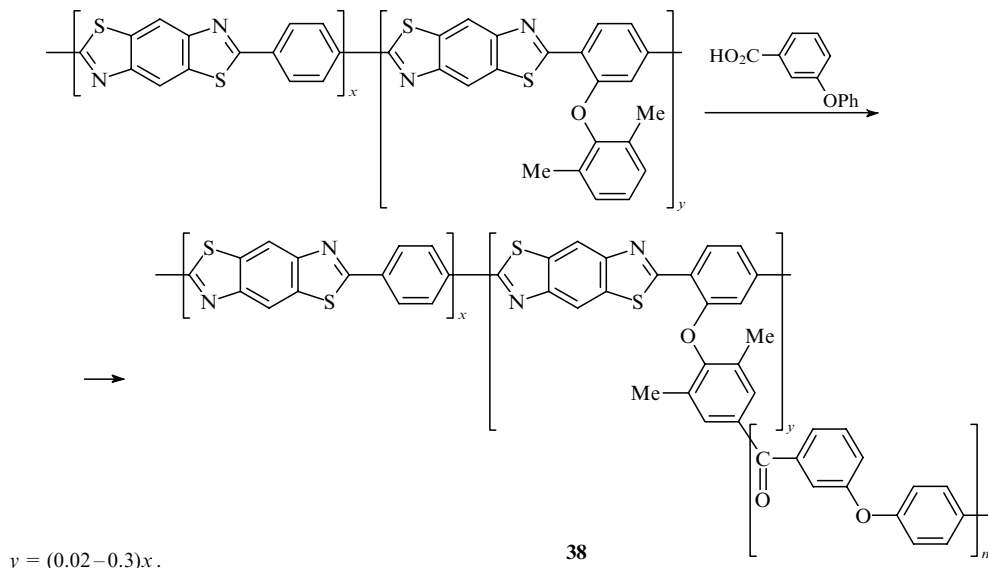


Схема 6



Согласно данным динамического механического анализа, привитые сополимеры **38** размягчаются в зависимости от величины y при 180–265°C.⁹⁸ Их переработка в блочные изделия осуществляется при давлении до 40 МПа и температуре на 40–50°C выше температуры размягчения. Образец, содержащий 46 вес.% ПББТ **3с** и 54 вес.% сополимера **38**, обладает разрывной прочностью 40 МПа и модулем 9.7 ГПа.

IV. Заключение

Жесткоцепные ПББАЗ являются наиболее перспективными материалами для тех областей использования, где нужны малый вес, высокие прочность и жесткость, термо- и хемостойкость, а также прозрачность к радиоизлучению. Последняя характеристика особенно важна, и в этом отношении волокна из ПББАЗ имеют существенное преимущество перед графитными волокнами. Волокна из ПББАЗ демонстрируют лучшее удлинение при разрыве по сравнению с графитными и лучшие термическую и термоокислительную стабильности по сравнению с волокнами Kevlar. Все это определяет целесообразность их использования в авиационной и аэрокосмической технике, а также в электронике. Другими областями, в которых ПББАЗ обладают существенными преимуществами перед стеклом, волокнами Kevlar и углепластиковыми,

являются термостойкие мембраны и фильтры. Дальнейшее развитие этого направления будет в значительной степени определяться стоимостью мономеров и соотношением «стоимость – свойства» для этих систем.

Наиболее существенным недостатком материалов на основе ПББАЗ является их низкая прочность при сжатии. В рамках данного обзора рассмотрены отдельные подходы к решению этой проблемы, основанные на структурных модификациях этих полимеров. В последние годы все большее внимание уделяют созданию ПББАЗ, способных сшиваться с образованием трехмерных структур.^{99–101} Дальнейшее развитие этого направления будет, вероятно, связано с разработкой систем, отверждающихся без выделения летучих побочных продуктов.

Литература

1. F.C.Frank. *Proc. R. Soc. London, A Math. Phys. Sci.*, **319**, 127 (1970)
2. A.J.Kinlock, P.R.Young. *Fracture Behaviour of Polymers*. Applied Science Publishers, London, 1983
3. R.T.Read. *Polym. Paint Colour J.*, **178**, 664 (1988)
4. R.T.Read. *Spec. Chem.*, **9**, 30 (1989); *РЖХим.*, **13**, 4 (1989)
5. D.Hall. *Introduction to Composite Materials*. Cambridge University Press, Cambridge, 1981

6. *Сверхвысокомодульные полимеры*. (Под ред. А.Чифери, И.Уорда). Химия, Ленинград, 1983
7. A.J.Owen. In *Developments in Orient Polymers. Vol. 2*. Applied Science Publishers, London, New York, 1987. P. 237
8. *Термо-жаростойкие и негорючие волокна*. (Под ред. А.А.Конкина). Химия, Москва, 1978. С. 422
9. M.G.Dobb, J.E.McIntyre. *Adv. Polym. Sci.*, **60/61**, 61 (1984)
10. А.В.Волохина, Г.И.Кудрявцев. В кн. *Жидкокристаллические полимеры*. (Под ред. Н.А.Платэ). Химия, Москва, 1988. С. 37
11. Пат. 1929713А ФРГ; *Chem. Abstr.*, **72**, 122796 (1970)
12. J.Preston. In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Vol. 11*. (Eds H.F.Mark, N.M.Bikales, C.G.Overberger, G.Menges). Wiley, New York, 1988. P. 381
13. J.P.Critchley. *Angew. Makromol. Chem.*, **B109/110**, 41 (1982)
14. J.F.Wolfe. In *Materials of International Symposium on Approaches to Property Limits in Polymers*. Princeton, 1986. P. 12
15. В.Н.Одноралова. В кн. *Химия и технология высокомолекулярных соединений*. Т. 25. (*Итоги науки и техники*). Изд-во ВИНТИ, Москва, 1988. С. 85
16. Y.Imai. *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **25**, 772 (1986)
17. J.P.Critchley. *Prog. Polym. Sci.*, **2**, 51 (1970)
18. F.E.Arnold Jr., F.E.Arnold. *Adv. Polym. Sci.*, **117**, 257 (1994)
19. А.А.Изынцев, М.М.Тепляков, В.Г.Самсонова, А.Д.Максимов. *Успехи химии*, **36**, 2090 (1967)
20. V.V.Korshak, M.M.Teplyakov. *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, **5**, 409 (1971)
21. C.S.Marvel. *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, **C13**, 219 (1975)
22. В.В.Коршак, Г.В.Казакова, А.Л.Русанов. *Высокомол. соединения*, **31A**, 5 (1989)
23. Е.С.Кронгауз, А.Л.Русанов, Т.Л.Ренард. *Успехи химии*, **39**, 1591 (1970)
24. N.Yoda, M.Kurihara. *J. Polym. Sci., Part D, Macromol. Rev.*, **5**, 109 (1971)
25. N.Yoda, M.Kurihara, M.Dokoshi. *Prog. Polym. Sci. Jpn.*, **4**, 1 (1972)
26. R.F.Kovar, F.E.Arnold. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 2807 (1976)
27. J.F.Wolfe, F.E.Arnold. *Macromolecules*, **14**, 909 (1981)
28. J.F.Wolfe, B.H.Loo, F.E.Arnold. *Macromolecules*, **14**, 915 (1981)
29. S.R.Allen, A.G.Filippov, R.J.Farris, E.L.Thomas, C.-P.Wong, G.C.Berry, E.C.Chenevey. *Macromolecules*, **14**, 1135 (1981)
30. Пат. 4606875 США; *Chem. Abstr.*, **106**, 6348 (1987)
31. L.Feldman, R.J.Farris, E.L.Thomas. *J. Mater. Sci.*, **20**, 2719 (1985)
32. A.W.Chow, J.F.Somdel, J.F.Wolfe. *Polymer*, **29**, 1307 (1987)
33. J.F.Wolfe. In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Vol. 11*. (Eds H.F.Mark, N.M.Bikales, C.G.Overberger, G.Menges). Wiley, New York, 1988. P. 601
34. WO PCT 8401160; *Chem. Abstr.*, **101**, 56435 (1984)
35. Пат. 4533724 США; *Chem. Abstr.*, **101**, 131731 (1984)
36. E.W.Choe, S.N.Kim. *Macromolecules*, **14**, 920 (1981)
37. S.A.Jenekhe, P.O.Johnson. *Macromolecules*, **23**, 4419 (1990)
38. В.Н.Цветков. *Жесткоцепные полимерные молекулы*. Наука, Ленинград, 1986
39. *High Modulus Polymers — Approaches to Design and Development*. (Eds A.E.Zachariadis, R.E.Porter). Marcel Dekker, New York, 1987. P. 523
40. A.Feldblum, Y.W.Park, A.J.Heeger, A.G.MacDiarmid, G.Wnek, F.E.Karasz, J.C.W.Chien. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **19**, 173 (1981)
41. S.-G.Chu, S.Venkatraman, G.C.Berry, Y.Einaga. *Macromolecules*, **14**, 939 (1981)
42. M.Lipovics. *Chem. Eng.*, **91**, 147 (1984)
43. *Mater. Eng.*, **103**, 39 (1986)
44. S.J.Krause, T.B.Haddock, D.L.Vezie, P.G.Lenhert, W.F.Hwang, G.E.Price, T.E.Helminiak, J.F.O'Brien, W.W.Adams. *Polymer*, **29**, 1354 (1988)
45. Y.-H.So, J.P.Heeschen, B.Bell, P.Bonk, M.Briggs, R.De Caire. *Macromolecules*, **31**, 5229 (1998)
46. Пат. 4225700 США; *Chem. Abstr.*, **94**, 4410 (1980)
47. M.Dotrong, R.C.Tomlinson, M.Sinsky, R.C.Evers. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **32** (1), 85 (1991)
48. J.H.Promislov, E.T.Samulski, J.Preston. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **32** (2), 211 (1991)
49. J.H.Promislov, J.Preston, E.T.Samulski. *Macromolecules*, **26**, 1793 (1993)
50. M.Dotrong, R.C.Evers. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **28**, 3241 (1990)
51. T.D.Dong, T.G.Archibald, A.A.Malik, F.O.Bonsu, K.Baum, L.S.Tan, F.E.Arnold. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **32** (1), 199 (1991)
52. M.Dotrong, M.H.Dotrong, G.J.Moore, R.C.Evers. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **32** (1), 201 (1991)
53. M.Dotrong, M.H.Dotrong, C.S.Wang, H.Song, G.J.Moore, R.C.Evers. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **32**, 2953 (1994)
54. Sze Chit Yu, Xiong Gong, Wai Kin Chan. *Macromolecules*, **31**, 5639 (1998)
55. Д.С.Тугуши, В.В.Коршак, А.Л.Русанов, В.Г.Данилов, Г.М.Черкасова, Г.М.Цейтлин. *Высокомол. соединения*, **15A**, 969 (1973)
56. V.V.Korshak, A.L.Rusanov, D.S.Tugushi, G.M.Cherkasova. *Macromolecules*, **5**, 807 (1972)
57. В.В.Коршак, А.Л.Русанов. *Успехи химии*, **52**, 812 (1983)
58. T.-t.Tsai, F.E.Arnold. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **27** (2), 221 (1986)
59. Заявка 84784 США; *Chem. Abstr.*, **109**, 171065 (1988)
60. Заявка 85094 США; *Chem. Abstr.*, **109**, 171120 (1988)
61. T.-t.Tsai, F.E.Arnold. *High Perform. Polym.*, **3**, 179 (1989)
62. J.Burkett, F.E.Arnold. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **28** (2), 278 (1987)
63. F.E.Arnold. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **134**, 117 (1989)
64. C.S.Wang, J.Burkett, S.Bhattacharya, H.-H.Chuah, F.E.Arnold. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **60**, 767 (1989)
65. Пат. 4762908 США; *Chem. Abstr.*, **106**, 85274 (1987)
66. H.R.Kricheldorf, J.Engelhardt. *Makromol. Chem. B, Makromol. Chem. Phys.*, **190**, 2939 (1989)
67. Пат. 3940792 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **115**, 208889 (1991)
68. H.R.Kricheldorf. In *Silicon in Polymer Chemistry*. (Ed. H.R.Kricheldorf). Springer-Verlag, Berlin, 1996. P. 321
69. H.R.Kricheldorf, J.Engelhardt. *Makromol. Chem. B, Makromol. Chem. Phys.*, **191**, 2017 (1990)
70. H.R.Kricheldorf, A.Domschke. *Polymer*, **35**, 198 (1994)
71. Y.Imai, Y.Oishi. *Prog. Polym. Sci.*, **14**, 173 (1989)
72. А.Л.Русанов. *Успехи химии*, **50**, 1492 (1990)
73. Р.Д.Капарова, Я.С.Выгодский. *Успехи химии*, **61**, 1142 (1992)
74. H.R.Kricheldorf. In *Silicon in Polymer Chemistry*. (Ed. H.R.Kricheldorf). Springer-Verlag, Berlin, 1996. P. 288
75. K.Kimura, D.L.Meurer, R.F.Hutzler, P.E.Cassidy, J.W.Fitch. *Macromolecules*, **27**, 1303 (1994)
76. S.Jenkins, K.I.Jacob, M.B.Polk, S.Kumar, T.D.Dang, F.E.Arnold. *Macromolecules*, **33**, 8731 (2000)
77. W.F.Hwang, D.R.Wiff, C.L.Benner T.E.Helminiak. *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B22**, 231 (1983)
78. W.F.Hwang, C.L.Benner, D.R.Wiff, T.E.Helminiak. In *Proceedings of the 28th IUPAC Macromolecular Symposium*. Dayton, 1982. B27
79. W.F.Hwang, D.R.Wiff, C.Verschoore. *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 789 (1983)
80. Y.Imai, I.Taoka, K.Uno, Y.Iwakura. *Makromol. Chem. B, Makromol. Chem. Phys.*, **83**, 167 (1965)
81. A.W.Chow, S.P.Bitler, P.E.Penwell, D.J.Osborn, J.F.Wolfe. *Macromolecules*, **22**, 3514 (1989)
82. S.J.Krause, T.B.Haddock, G.E.Price, P.G.Lenhert, J.F.O'Brien, T.E.Helminiak, W.W.Adams. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **24**, 1991 (1986)
83. M.Wellman, G.Husman, A.K.Kulshreshtha, T.E.Helminiak, D.R.Wiff, C.L.Benner, W.F.Hwang. *Org. Coat. Plast. Chem.*, **43**, 783 (1980)
84. T.Kyu, T.E.Helminiak. *Polymer*, **28**, 2810 (1987)
85. C.S.Wang, I.J.Goldfarb, T.E.Helminiak. *Polymer*, **29**, 825 (1988)
86. W.F.Hwang, D.R.Wiff, C.Verschoore, G.E.Price, T.E.Helminiak, W.W.Adams. *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 784 (1983)
87. C.A.Gabriel, R.J.Farris, M.F.Malone. In *Nonwaven Conference*. New York, 1986. P. 255
88. T.-t.Tsai, F.E.Arnold, W.F.Hwang. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **27**, 2839 (1989)
89. K.L.Cooper, F.E.Arnold. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **33** (1), 1006 (1992)

90. Пат. 5008346 США; *Chem. Abstr.*, **115**, 115354 (1991)
91. R.C.Evers, T.D.Dang, D.Moore. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **29** (1), 244 (1988)
92. R.C.Evers, T.D.Dang, D.R.Moore. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **29**, 121 (1991)
93. S.J.Bai, M.Dotrong, E.J.Soloski, R.C.Evers. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **29**, 119 (1991)
94. M.Dotrong, M.H.Dotrong, S.J.Bai, R.C.Evers. *Sci. Adv. Mater. Proc. Eng. Tech. Symp. Ser.*, **37**, 1004 (1992)
95. M.Dotrong, M.H.Dotrong, R.C.Evers. *Polymer*, **34**, 726 (1993)
96. M.Dotrong, M.H.Dotrong, R.C.Evers. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **65**, 38 (1991)
97. M.Dotrong, M.H.Dotrong, R.C.Evers. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **33**, 477 (1992)
98. U.M.Vakil, C.S.Wang, C.Y.-C.Lee, M.H.Dotrong, M.Dotrong, R.C.Evers. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **33**, 479 (1992)
99. T.-t.Tsai, F.E.Arnold. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **29** (2), 324 (1988)
100. H.H.Chuah, T.-t.Tsai, K.H.Wei, C.S.Wang, F.E.Arnold. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **60**, 517 (1989)
101. W.Sweeny. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **30**, 1111 (1992)

RIGID-ROD POLYBENZOBISAZOLES AND MOLECULAR COMPOSITES BASED ON THEM

L.G.Komarova, A.L.Rusanov

*A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences
28, Ul. Vavilova, 117813 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135-5085*

The results of studies in the field of rigid-rod polybenzobisazoles and molecular composites based on them are analysed. It is shown that rigid-rod polybenzobisazoles are the most promising systems for the preparation of high-strength and high-modulus polymeric materials characterised by a broad spectrum of mechanical properties.

Bibliography — 101 references.

Received 2nd February 2000