

## ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНЬ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕРМОСТОЙКИЕ ПОЛИМЕРЫ

DOI: 10.31857/S2308114720020181

Настоящий тематический выпуск журнала представляет современное состояние исследований в области полигетероариленов (ПГА). Акцент сделан на работы последних лет, проводящиеся в России силами ведущих институтов Академии наук и университетов. В мировой науке область, связанная с синтезом ПГА, активно развивается, что обусловлено, с одной стороны, выдающимся комплексом свойств этих полимеров, а, с другой – возрастающим уровнем требований к высокотехнологичным материалам на основе таких полимеров.

Можно выделить несколько направлений изучения полигетероариленов: 1) развитие новых каталитических подходов (реакции кросс-сочетания и др.) к получению новых ПГА необычного химического строения; 2) направленный молекулярный дизайн ПГА для придания им особых свойств (термоэластопласты, ПГА с ионной проводимостью, повышенной адгезией и т.д.) для устройств новой техники; 3) развитие методов синтеза разветвленных и сверхразветвленных ПГА и функциональных материалов на их основе; 4) разработка новых технологически эффективных и экологически безопасных технологий синтеза ПГА; 5) синтез конструкционных термопластов на основе ПГА с улучшенной перерабатываемостью; 6) разработка новых высокотемпературных связующих на основе ПГА; 7) получение композиционных материалов на основе ПГА с улучшенными свойствами; 8) синтез и применение ПГА для решения задач мембранного разделения газов; 9) получение пористых ПГА; синтез ПГА для применения в топливных элементах. Указанные разделы в той или иной степени представлены в статьях этого выпуска и систематизируют оригинальные научные результаты российских авторов.

В обзоре японских исследователей Т. Yokozawa и Y. Ohta (представлен только в английской версии) рассмотрены работы последних лет по изучению процессов так называемой нестехиометрической поликонденсации, протекающей по механизму палладий-катализируемой реакции Сузуки–Мияура (Suzuki–Miyaura) с внутримолекулярным переносом катализатора. Как известно из теории, при поликонденсации двух бифункциональных мономеров обычно выдерживают точ-

ное стехиометрическое соотношение 1 : 1, иначе получаются низкомолекулярные олигомеры. Однако данный вывод справедлив только при выполнении постулата Флори о независимости реакционной способности от степени полимеризации. В изучаемой системе вследствие эффекта внутримолекулярного переноса катализатора реакционная способность второй реагирующей группы одного из сомономеров оказывается намного выше, чем первой. Это приводит к тому, что полимерная цепь может расти даже в избытке одного из сомономеров. Приведены примеры применения нового процесса для получения полифенилена, полифлуорена, ПГА с чередованием звеньев. Рассмотрены случаи переключения с аномального режима поликонденсации на обычный, а также возможность селективного получения макроциклических полимеров полиариленового и ПГА ряда.

К работам по молекулярному дизайну термостойких полимеров относится работа А.В. Диденко, В.В. Кудрявцева и др., в которой систематизирован цикл работ по синтезу сегментированных полиуретанимидов в зависимости от соотношения уретановых и имидных блоков, проявляющих свойства термоэластопластов или высокотемпературных термопластов. Показана возможность подстройки температур стеклования и плавления сополиуретанимидов в необходимом для их переработки температурном диапазоне за счет изменений в условиях синтеза. Полученные сополиуретанимиды могут использоваться как эффективные добавки, улучшающие перерабатываемость термопластичных полиимидов методами экструзии и литья под давлением. Разработанные подходы к синтезу сополиуретанимидов и композиций на их основе перспективны для промышленного использования.

В статье С.Н. Салазкина и В.В. Шапошниковой проанализированы литературные данные по синтезу, модификации структуры, свойствам и областям применения полиарилэфиркетонов – термопластичных термостойких полимеров с уникальным сочетанием свойств: большой удельной ударной вязкостью, теплостойкостью от 150 до 300°C и более, термостойкостью более 450°C, стабильностью в условиях высокой влажности и температуры. Полиарилэфиркетоны представля-

ют интерес для создания мембран для топливных элементов и газоразделения, материалов с эффектом обратимого электронного переключения в результате внешних воздействий, с электро- и фотолюминесценцией, оптически прозрачных пленочных адгезивов с анизотропной электропроводностью, материалов для медицины и т.д.

В обзоре А.А. Кузнецова представлены публикации по синтезу и перспективам применения дендримерных, сильноразветвленных, сверхразветвленных и звездообразных полиимидов. Общая идеология этих работ заключается в попытке комбинирования в одном материале уникальных характеристик полиимидов (химическая, тепло-, термо-, фото- и радиационная стойкость) с преимуществами разветвленных макромолекул (низкая вязкость, возможность размещения большого количества функциональных групп, большой свободный объем и т.д.). Авторами разработан оригинальный способ синтеза сильноразветвленных и звездообразных полиимидов методом высокотемпературной полициклоконденсации по схемам  $B_3 + A_2$ ,  $B_4 + A_2$ ,  $B_3 + AB'$ ,  $B_4 + AB'$ . Синтез проводится в расплаве бензойной кислоты, выполняющем функции растворителя и катализатора. Подход позволяет получать разнообразные функциональные полимеры и полимеры – носители в одну технологическую стадию в мягких условиях, он экологически безопасен и универсален.

В обзоре Т.Р. Дебердеева с сотрудниками систематизированы сведения о термостойких полимерных материалах линейной и сетчатой топологии, содержащих мезогенные группы. Изложены основные принципы макромолекулярного дизайна жидкокристаллических термопластичных полимеров, обеспечивающих высокие эксплуатационные характеристики, и прослежена их взаимосвязь с надмолекулярной организацией и условиями переработки. Рассмотрены методы получения ЖК-прекурсором с реакционноспособными концевыми группами, отверждаемых с образованием жидкокристаллических трехмерных сеток. Показано влияние химической природы терминальных групп на термическую стабильность получаемого материала.

В статье Д.А. Сапожникова, Я.С. Выгодского и др. продемонстрирована перспективность применения органорастворимых полиимидов и полиамидов в качестве защитных покрытий световодов, которые выдерживают продолжительное воздействие влаги и высоких температур ( $350^\circ\text{C}$  до 24 ч) без потери прочности. Статья содержит обзор современного состояния исследований в области высокотермостойких покрытий световодов. Рассмотрены различные способы формирования покрытий, в том числе из полиамидокислотных предшественников, органорастворимых

полиимидов, алифатических и ароматических полиамидов, описаны их свойства и области применения.

Разработке новых полимерных высокотемпературных композиционных материалов посвящены три статьи. В обзоре И.А. Тимошкина, В.В. Авдеева и др. обсуждается цикл оригинальных работ авторов по синтезу высокотемпературных связующих на основе фталонитрилов. Синтезированы новые реактивные разбавители на основе *bis*-бензонитрилов, введением которых в состав фталонитрильных связующих удалось добиться вязкости расплава менее 100 мПа с при  $120^\circ\text{C}$ , что позволяет получать углепластики вакуумными методами формования. Постотвержденные при  $375^\circ\text{C}$  углепластики сохраняли до 90% своих механических характеристик при  $400^\circ\text{C}$  ( $\tau_{12} = 60\text{--}80$  МПа). Продемонстрирована возможность получения препрегов из фталонитрильных связующих по расплавной технологии и получены образцы композитов методом горячего прессования. Полученные углепластики имели значения кислородного индекса выше 80%.

В обзоре О.Н. Забегаевой, Д.А. Сапожникова, Я.С. Выгодского проанализированы и обобщены результаты исследований в области создания молекулярных композитов на основе полиимидов и ряда полимеризационных мономеров. Показано, что полиимиды выступают в роли активатора, инициатора или агента передачи цепи при полимеризации лактамов и виниловых мономеров, что приводит к образованию ковалентной связи между жестко- и гибкоцепными фрагментами. Продемонстрированы преимущества и перспективность создания поликонденсационно-полимеризационных молекулярных композитов на основе полиимидов, пригодных для изготовления высокопрочных конструкционных материалов, электроизоляционных пленок и покрытий, мембран, наноконтейнеров и т.д.

В работе И.В. Гофмана, А.В. Якиманского и др. исследованы особенности поведения пленок термостойких ароматических полиимидов различной химической структуры, наполненных активными наночастицами оксида церия. В зависимости от структуры матричного полимера их введение может приводить к заметному (на  $20\text{--}40^\circ\text{C}$ ) повышению температуры начала потери массы в процессе термоокислительной деструкции.

В работе А.И. Ковалева, И.А. Хотинной и др. тримеризационной полициклоконденсацией *n*-диацетилбензола с дополнительной термообработкой при  $450^\circ\text{C}$  получены микропористые трехмерные полифенилены с фентриильными фрагментами ветвления. Строение полимеров было изучено ИК-спектроскопией и методами тепловой десорбции аргона и низкотемпературной сорбции азота. Объем микропор составил более 70% от

суммарного объема пор. Расчеты параметров микропористой структуры показали, что средний размер пор в исследуемом образце равен 1 нм. Поверхность всех пор, рассчитанная различными методами, составила от 470 до 980 м<sup>2</sup>/г. Полимер по данным ТГА показал высокую термостойкость: при нагревании в инертной среде потеря массы в интервале 200–900 °С составила около 20%.

В статье И.И. Пономарева, Д.Ю. Разоренова и др. синтезирована серия новых полибензимидазолов на основе 5(6),5'(6')-*бис*-(бензимидазол)оксида, 1,7-дигидродиимидазо[4.5-*b*:4'.5'-*e*]пиридина и 4,4'-дифторбензофенона, предназначенных для создания ионпроводящих мембран для среднетемпературных водородно-воздушных топливных элементов. Изучены закономерности синтеза и характеристики полученных сополимеров, обладающих пленкообразующими свойствами. На их основе получены мембраны, подобран режим термической “сшивки” для оптимального набухания в фосфорной кислоте. Протонная проводимость лучших мембран достигает 113 мСм/см при 180 °С, что находится на уровне лучших высокотемпературных протонпроводящих мембран, описанных в литературе.

В статье А.В. Писаревой, Н.М. Беломоиной и др. приведен краткий анализ литературы по синтезу сульфированных полифенилхиноксалинов. Описан синтез и сульфирование нового полифенилхиноксалина на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида и 1,4-*бис*-(фенилглиоксилил)-бензола. Исследованы термическая устойчивость и протонная проводимость пленок сульфированного полифенилхиноксалина, проведено их тестирование в качестве протонпроводящей мембраны в мембранноэлектродном блоке топливных элементов.

В статье К.М. Скупова, И.И. Пономарева и др. разработан углеродный микроволокнистый пористый материал для электродов, используемых в высокотемпературных топливных элементах на полибензимидазольной мембране. Материал синтезирован путем пиролиза матов полиакрилонитрильных нановолокон, полученных методом электроспиннинга в присутствии соединений Ni и Zr. Методом эталонной контактной порометрии исследовано влияние температуры окисления и пиролиза на удельную площадь поверхности. Платинированные образцы показали удовлетворительные значения электрохимически активной площади поверхности платины 12–35 м<sup>2</sup>/г и были успешно испытаны в качестве электродов для топливных элементов.

В статье А.Ю. Алентьева с соавторами представлен обзор литературных источников по мембранному газоразделению за последние 10–15 лет. Из него следует, что такие ПГА, как лестничные полибензодиоксаны (РІМ – полимеры с внутрен-

ней микропористостью), полиимиды, полиамиды, полиизатины и т.д., являются перспективными мембранными материалами с хорошим сочетанием проницаемости и селективности. Именно они формируют верхнюю границу диаграмм Робсона 2008 и 2015 гг. Общим мотивом для многих из них является наличие в химической структуре фрагментов, разрыхляющих упаковку цепей и увеличивающих коэффициенты газопроницаемости: звеньев с изломами цепи или с объемистыми заместителями, повышающими барьеры вращения. Высокие значения газопроницаемости для рассматриваемых ПГА часто сочетаются с большой селективностью по многим парам газов (например, O<sub>2</sub>–N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>–CH<sub>4</sub>), обусловленной в первую очередь диффузионными причинами.

В статье И.И. Пономарева, И.В. Благодатских и др. описан синтез жесткоцепного ПГА РІМ-1, содержащего в повторяющемся звене спиропирановый фрагмент, выворачивающий плоскость “ленты” полимерной цепи и обеспечивающий за счет этого сохранение внутримолекулярного свободного объема при упаковке цепей. Из литературы известно, что жесткость цепи и связанная с этим низкая растворимость ограничивают возможности получения высокомолекулярного полимера. В работе предложен новый технологически эффективный процесс осадительной полигетероциклоконденсации, протекающий при 60–80 °С в течение 2–5 ч при воздействии ультразвука. Данный метод позволяет получать полимер с *M* до 121 × 10<sup>3</sup>. Методом электроспиннинга из раствора изготовлены микроволокна РІМ-1 с удельной поверхностью по БЭТ 362 м<sup>2</sup>/г.

Тема использования ПГА для получения высокоэффективных разделительных мембран продолжена в статье Д.А. Сапожникова, Я.С. Выгодского и др. Методом одностадийной высокотемпературной полициклоконденсации авторами синтезирована серия органорастворимых гомо- и сополиимидов, содержащих различные боковые группы: CF<sub>3</sub>–, COOH–, Cl–, флуореновые и их некоторые комбинации, изучено их влияние на коэффициент проницаемости пленок относительно O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, He и CH<sub>4</sub>. Полученные полиимиды характеризуются высокой термостойкостью (230 °С ≤ *T*<sub>c</sub> ≤ 380 °С) и формируют прочные пленки, которые в зависимости от природы боковых групп демонстрируют хорошее сочетание селективности и проницаемости.

Мы надеемся, что статьи, вошедшие в настоящий выпуск, дадут читателям журнала представление о перспективных направлениях исследований в области термостойких полимеров и позволят привлечь к ним внимание широкой научной общественности.

А. А. Кузнецов