

综 述

苯并唑类聚合物近期的研究概况(下)

王山峰, 吴平平^{*}, 韩哲文

(上海华东理工大学高分子科学与工程系, 上海 200237)

摘要:较全面地综述了最近几年国内外关于苯并唑类聚合物的化学改性, 结构物性和分子模拟的工作, 及其在分子复合材料中的近期应用情况, 其中下篇主要讲述苯并唑类聚合物的结构物理性质和分子模拟的工作, 以及在分子复合材料中的应用。

关键词:苯并唑类聚合物; π 共轭高分子; 溶致性液晶; 分子模拟; 分子复合材料

本文上篇阐述了苯并唑类聚合物的基本性质和近期化学改性方面的研究, 下篇主要讲述近期对此类高分子的结构物理性质的研究以及分子模拟的工作, 及其在分子复合材料中的应用。

3 苯并唑类聚合物的结构与物性研究

3.1 苯并唑类聚合物的溶致性液晶行为的研究

前已述及 PBZ、ABPBZ 类聚合物在强质子酸中一定浓度范围内可形成液晶相, 在取向后的松弛过程中会产生条带织构。韩哲文, 吴平平等人^[51,52]对于 PBZT 在 MSA 中液晶相的形成、相转变与织构进行了有关研究; 丁建东, 杨玉良等人^[53]针对浓度稍低于形成液晶相的临界浓度值 C^* 的刚性高分子溶液体系, 将松弛过程中的取向态薄膜凝固下来, 运用偏振光学手段观察到了复杂的织构, 如倾斜排列的焦锥状和纤维状织构。Fischer 等人用原子力显微镜观察了 PBZT 液晶的条带织构^[54]。Song 等人用大角 X 射线散射观察了 PBZT 伸展刚性棒状链的各向异性排列, 用 X 射线垂直或平行于 PBZT 薄膜的表面得到的两种 X 射线谱图揭示了其独特的形态结构^[55]; 聚合物倾向于自动将分子平面垂直于薄膜表面排列, 这种独特的结构归因于棒状分子的成排成核现象以及凝聚过程在分子平面上的选择性生长。随后 Song 第一次从 PBZT 的 MSA 溶液中制得刚性棒状 PBZT 薄膜的单晶结构^[56], 并用大角 X 射线散射和 FTIR 证实前面所发现的自动排列现象。

刚性芳杂环高分子 PBZ 在 PPA 中的取向液晶溶液是通过吸收水分而转化至液晶相的, 在适当的水分含量时由聚合物与其溶剂发生共结晶作用从而形成晶态溶合物(Crystal-solvate), 随着水分含量上升约 1%(w/w), 分别表现为两种形式的晶态溶合物, 相 I 和相 II。Cohen 等人^[57]用高强度同步辐射 X 射线衍射研究了这两个不同相之间作为温度和时间的函数的转变。发现随着温度上升, 相 I 的晶态反射强度降低, 直至最后温度达到其熔点(约 70℃), 结晶相的取向性却一直保持直至熔解。在骤冷后发现有多重结晶现象, 表明这种转变是可逆行为。相 II 却大不相同, 当温度升高时, 在

基金项目:国家自然科学基金资助项目(29384006, 29774007);

作者简介:王山峰(1977 年—), 1997 年~2000 年华东理工大学高分子系硕士。主要从事苯并唑类聚合物的合成和凝聚态物理方面的研究, 迄今在 European Polymer Journal, Journal of Material Science 和 Polymer 等杂志上发表论文数篇, 现在美国 Akron 大学攻读博士学位。

^{*} 通讯联系人。

250~300℃ 的温度范围内从相 II 态到结晶聚合物态之间有逐步的结晶转变,而且这种转变也是不可逆的。当液晶相加热至 250℃ 时出现新的重结晶现象。对于这两种形式的晶态溶合物,他们也作了进一步的解释^[58,59],相 I 被认为是质子化的 PBZ 聚阳离子与 PPA 阴离子之间的联系造成的,而相 II 则被认为是在 300℃ 以上时发生的去质子化作用造成的。

3.2 苯并咪唑类聚合物分子结构的模拟和理论研究

“分子模拟”是在原子水平上描述分子体系的结构与行为的计算机模拟。它的方法有量子力学法、分子力学法、Monte Carlo 法与分子动态法。这些方法可以描述体系的势能、动能和温度,以及各个原子在每个时刻的位置与动量。也就是说,这些方法可以描述分子体系的静态、动态的性质与行为。

Zhang 和 Mattice^[60]利用分子动态模拟法——旋转同分异构状态理论测量了刚性棒状高分子 PBZ 的持续长度,并且这种方法同样可适用于其它刚性高分子上。随后 Roitman 和 McAdon 与其进行了此类问题的讨论^[61,62]。

杨小震等人^[63~65]的分子模拟工作则是用量子力学与分子力学的方法研究了 PBZT 的构象和分子链在晶体中堆砌的各种可能性,及该分子链难以形成三维有序结构的原因。他们的研究发现设定的两个模型所展现的等势图大不相同,其中模型 1 的二面角为 20°,两根分子链被放在一个起始位置上相距 0.35nm,相对位移 0.56nm,分子间相互作用力将驱使两根链改变相对位置,沿势能面滑向低能量点:相距 0.35nm,相对位移 0.16nm,这样一个过程会是堆砌能量降低约 20.09kJ/mol。而该分子构象的势能曲线上有一个低能量的盆地,且穿越该盆地所要克服的障碍仅仅 2.09kJ/mol 以下。由此可见,两根分子链会通过转变分子链内构象的途径来降低堆砌能,即从模型 1 向模型 2(二面角为 0°)的转变,而模型 2 的能量等势图表明在两根分子链相距约 0.35nm 的通道上会有许许多多的低能量势井,它们的存在会有力地阻挡分子链沿链轴的滑移,使本来就刚硬的分子链更难以运动,从而造成 PBZT 难以形成三维有序度很高的晶体结构。

Famer 等人^[66]利用半经验分子轨道计算法 MNDO、AMI 对 PBZ、ABPBZ 类聚合物的构象特性进行了研究,发现 ABPBO 和 PBO(顺、反两种构象),杂环和苯环共平面排列是能量最低的一种方式,而对于 ABPBT 和 PBZT 则存在有非共平面排列的能量最低的构象方式。同时,他们还用此法对带有取代基(如甲基、乙基、叔丁基、羟基、苯基以及苯并咪唑基团)的 *cis*-PBO 和 *trans*-PBZT 的构象特性进行了研究,结果表明大多数取代基对分子构象几乎毫无影响。许多情况下,取代基使得骨架环旋转从而失去共平面特性,一旦立体相互作用解除后,会使分子链有更大的活动余地发生进一步的旋转。随后他们用此法研究了质子化对于 PBZT 和 PBO 结构重复单元行为的影响^[67],发现氮原子上被质子化比在氧原子或硫原子上更容易些,电荷离域至苯环导致环间键键级升高。随着质子化程度的提高,分子扭转能垒增加。Trohalaki 等人^[68]则利用 X 射线结晶学和 *ab initio* 分子轨道分析对甲基取代 PBZT 和二甲基取代 PBZT 的三种模型化合物以及聚醚酮接枝段对 PBZT 主链构象及动力学的影响^[69,70]做了分子动态模拟,并计算了每种化合物亚苯基的旋转位阻,对于更好了解 PBZT 以及相关的刚性棒状杂环高分子的力学、电、非线性光学特性等十分重要。研究发现,邻位单取代甲基明显降低旋转位阻并引起旋转势函数形状的变化,间位取代的影响却可以忽略不计。Song 也利用 WAXD 谱图对 PBZT 及其衍生物的固态链结合长度进行了测定^[71],发现 PBZT 粉末、本体和高取向纤维的链结合长度非常小,表明其链构象与完全伸展概念上的刚性棒状有所偏离,与 Trohalaki 分子动态模拟得出的带状链构象的预测是吻合的。同时也发现 PBZT 主链上接有的侧链和热处理对 PBZT 骨架的伸展状态影响很小。

Sheman 等人^[72]通过将分子特性光学极化度(由半经验定量计算获得)与分子内或分子间对特性光学极化度的贡献值结合起来,对刚性棒状低聚物(如 *cis*-PBO)的光学极化度及其各向异性进行了定量预测,与先前报道的实验和理论值有很好的吻合。

3.3 苯并噻类聚合物的光电行为的研究

π 共轭高分子由于其特有的光电性质,激发了高分子科学家和凝聚态物理学家的极大兴趣^[73~75],而 PBZ 系列的聚合物在这方面也具有显著的特性。

由于 PBZT 具有强烈且非常快的三阶非线性光学响应,在此领域得到了深入的研究^[76~80],近期有关的报道是 Rochester 大学不同领域的几位研究者发现 PBZT 与 TiO_2 制得的复合材料具有 35% 增益的非线性光学特性^[81,82]。

用常规的掺杂方法来提高此类聚合物的电导率不太理想^[83],Jenekhe 与 Wang 合作用 Kr^+ 离子种植的方法提高此类高分子电导率,得到了令人满意的结果($\sim 50 \sim 240 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$),并讨论了导电机理^[84~86],吴平等^[87]也用 N^+ 离子种植的方法对 PBO 和 PBZT 进行表面处理,并利用电子顺磁共振和 Raman 光谱的手段深入解释此类高分子顺磁特性及离子种植与常规掺杂提高导电性的机理区别,提出了苯并噻类聚合物“受限”的“孤子-反孤子”的模型,用它来解释了为何离子掺杂不能有效提高此类聚合物电导率的原因以及其他实验现象。

光稳定性对于聚合物的室外使用是一个重要指标,Kevlar 纤维在佛罗里达阳光直射下规定时间内损失 50% 的拉伸强度,而 PBZT 则具有优异的抗紫外线性能。

So 等人^[88]对苯并噻唑、苯并噻唑化合物的光学理化性能进行了深入的研究。苯并噻唑基团通过降低非放射湮灭速率常数,增强发射量子场,产生共轭体系的荧光现象,具有显著的发色团效应。苯并噻唑、苯并噻唑化合物有很强的发散荧光的能力,并且表现出与其各自的激光光谱呈镜像对称的发射光谱图形。

Jenekhe 领导的小组除了前面述及的贡献外,还对以 PBZT 为代表的 π 共轭高分子的分子内激发体,以及其与三(对甲基)胺^[89]、PMMA^[90]的激发复合物的荧光光谱进行了十分出色的研究,发现激发复合物荧光及激发复合物作为媒介得到比单一 π 共轭高分子激发体光物理过程高得多的量子效率,并且将这种复合物运用在层状感光器上^[91,92]。他们对苯并噻类 π 共轭高分子与柔性高分子进行了无规共混聚合^[93~96],发现由此制得的聚合物纳米复合材料的荧光量子产率高达 37%,是相应的单一 π 共轭高分子的 6~7 倍,并提出了一种激发子和电荷转移构象的共振作用模型来解释这种现象。令人感兴趣的是, π 共轭高分子通常是刚性链分子,具有相对平整的几何构型,并且有非常强的分子间相互作用,导致层层链堆砌。由 X 光衍射和计算机对超分子结构的模拟,以及许多 π 共轭高分子的形态测出分子间距为 0.33~0.36 nm。因此有理由认为在这些材料中激发的 π 共轭高分子已经形成激发二聚体的三明治类型的超分子结构^[97],这种激发二聚体是导致 PBZ 聚合物固态量子产率低的主要原因。而作者的研究结果^[98]表明在苯并噻类聚合物的甲基磺酸溶液中,随溶液浓度上升,荧光量子产率降低的主要原因来自于集聚体(Aggregate),而非固态时可能存在的激发二聚体(Excimer)。

Jenekhe 小组还对无规棒状-线团共聚物进行了深入的研究,认为这种基于共聚上的高分子纳米复合材料的荧光量子场的波长位置、提高荧光量子效率均有可控能力^[96]。并利用反应统计理论对这种共缩聚物链序列分布进行理论预测,与 ^1H 核磁共振结果一致。

随后他们对 ABA 三元嵌段 π 共轭共聚物进行了研究,由于不同嵌段的 $\pi-\pi^*$ 能隙的差别导致了量子的约束现象^[90~102],Jenekhe 的研究生 Chem 将 PBZT 和 ABPBO 进行不同嵌段长度的嵌段共

聚^[103~105],以期发现准一维的“天然量子导线”,这显然是一个诱人的领域。

3.4 其它物理性质的研究

由于溶解 PBZ 系列聚合物需要强质子酸,所以传统的测量分子量的方法如 GPC 就受到了阻碍,目前测量该类聚合物的分子量的方法仅限于特性粘数法。但是,这种方法却无法得到多分散性或链柔性等参数。Shaffer 等人^[106]将 PBO 在 PPA 中的稀溶液的流变学数据与半经验多分散混合理论相结合测其相对分子量及分子量分布。这种混合理论将半刚性棒状链模型化为弹性圆柱体,其具有理想刚性棒所具有的旋转松弛谱和与柔性线团的松弛时间谱相对应的固有弯曲松弛谱。该模型预测了数均分子量在 12800 ± 450 g/mol 的 PBO,其分子量分布常数为 2.5 ± 0.1 ,同时还预测了端端旋转松弛时间 0.2s,这个值是因为在溶液中 122 个以上的重复单元造成的浓度效应,从而使其比理想旋转松弛时间 0.014s 要大。Immaneni 等人^[107]利用流变双折射光学技术对刚性棒状高分子在半稀溶液中的动力学进行了研究。

金熹高与程正迪等人用高分辨裂解气相色谱-质谱(HR PyGC-MS)研究了 PBO、PBZT 的热分解行为^[108],鉴定了相应裂解产物的组成,分布及其与高分子结构的关系,并用热重法(TG)测定了它们的热分解反应动力学参数,提出了其热分解反应机理。几乎同时,So 等人^[109]也通过考察模型化合物和¹³C 标注的 PBO 聚合物研究了 PBO 在高温下的反应机理。

另外,对于 PBZ 系列纤维的结构性能及形貌分析以及热处理对其的影响也多有报道^[10,110~117],由于这部分内容比较熟悉,从略。值得一提的是 Kitagawa 等人^[117]用小角 X 射线衍射和透射电镜手段测得了纤维方向的微孔直径在 2nm 至 3nm,同时也证实了纤维中晶体 α 轴上的选择取向,并从以上结果建立了一个 PBO 纤维的结构模型。

4 苯并唑类聚合物在分子复合材料及相关领域的应用

4.1 分子复合材料的发展概况

在 1975 年前后,美国空军材料实验室的 Helminiak 和日本的高柳素夫(Takayanagi)几乎同时将宏观纤维增强原理,扩展到以刚性棒状聚合物分子增强柔性基体树脂的体系,提出了分子复合材料(Molecular Composite)的概念,即刚性棒状分子以分子状态或分子微束形式均匀地分散于柔性或半刚性基体的复合材料,详见韩哲文撰写的综述^[118]。

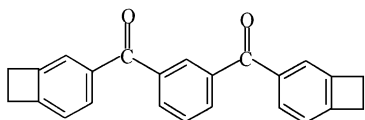
这实际上是一种理想化的描述,高柳素夫^[119]的探索表明,不到 5% 的刚性链成分就能使基体的强度提高两倍以上,模量提高三倍以上,但电镜研究发现,在这样的制品中,刚性分子是以微纤的形式均匀分散于尼龙基体中,微纤的直径为 15nm~30nm 左右,直径 10nm 的 PPTA 微纤就需由 20 根以上的分子链聚集而成。既然这种复合材料尚未达到分子水平,而这种聚集又未达到宏观分相的程度,故称之为微观复合材料(Microcomposite)更为确切些。

分子复合材料思想一经提出,就以其诱人的前景吸引了许多研究者的注目。第一个成功的分子复合材料是 30%PBZT 和 70%ABPBT 组成的体系,由陶氏化学公司(Dow Chemical Co.)Hwang Wen-Fang 等人于 1983 年首次加工制备和表征^[120],而后由 Krouse 等人研究^[121]。

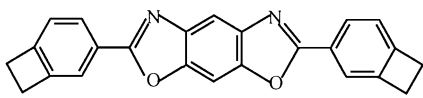
近期分子复合材料的制备虽已不再处于研究高潮,大家对聚合物-聚合物在共溶剂中形成的三相体系以及聚合物-聚合物之间的相互作用的研究势必将工作深入发展下去。

So 等人^[122]将 PBO 与间苯二酰基二-4-苯并环丁烯(1)或 2,6-二-4-苯并环丁烯苯并[1,2-d:5,4-d']二噻唑(2)在 PPA 中共混,纺丝得到“分子复合材料”纤维。生丝用光学显微镜未发现两组分有相分离现象,且能溶于 MSA;而热处理后的纤维在 MSA 中只能溶胀而不能溶解。用 TEM 检测 PBO-

(1)纤维横断面,发现有 20nm~50nm 的分散很好的苯并环丁烯的微区。由 PBO 与(2)的 MSA 溶液得到的膜为均相的,热处理后的纤维 TEM 也表明仅有一相,这些分子复合的纤维显示出比未经过化学改性的 PBO 纤维高 20%~30%的压缩强度。

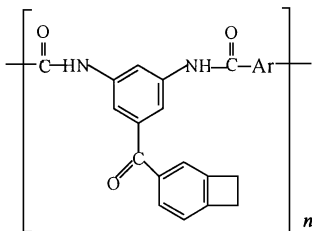


1

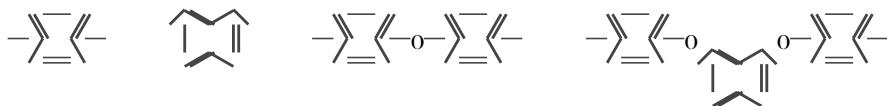


2

Tan 等人^[123]制得一种可交联聚合物,具有下式所示的重复单元。



这里 Ar 可以是:



这些聚合物可用于与刚性棒状高分子形成分子复合材料。而且他们将其中的一种聚合物与 PBZT 按 50/50(w/w)共溶于 MSA 中(每种聚合物浓度为 1.1%(wt)),制得分子复合材料薄膜,SEM 测试表明其在凝固过程时发生相分离,但在 250℃ 氮氛下处理 24h 后并未发现微区尺寸扩大。Akita 等人报道了用 PBZT 的前体与各种基体聚合物混合,然后通过将 PBZT 前体热转变成含有 PBZT 的分子复合材料^[124],以及由 PBZT 与芳香聚酰胺、热塑性聚酰胺制备的纳米复合材料^[125, 126], Pradas 等人^[27]制得 PMMA/PPA 微观复合材料并用 SEM、TGA、动态力学谱等手段进行了表征。用控制柔性高分子玻璃化转变温度的方法可以制得稳定相容的刚性-柔性高分子共混物, Jenekhe 等人制得了 PBZT 与“柔性”基体准梯形高分子 BBB(如图 12)^[128]的分子复合材料,其热稳定性可达 300℃。

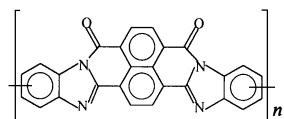


图 12 准梯形高分子 BBB

4.2 改善苯并呋类聚合物纤维表面粘附性的研究

改善 PBO 纤维的表面粘接性能是使其与其他聚合物相容性提高的一种途径^[129]。一种方法是利用反应性等离子或氧等离子进行表面处理,另一种方法是用同等基团在纤维与基体表面形成化学键以提高表面剪切强度。Yalvac 和 So 等人^[130]将他们合成的 2,6-二-3,4-苯并环丁烯苯并[1,2-d:5,4-d']二恶唑^[122]加入 PBO 中,从而使得 PBO 与其他聚合物的表面粘接性能得以改善,也有用等离子体对 PBZT 纤维进行表面处理从而提高其与双酚 A 树脂粘接性能的报道^[131],也可以用有机金属对 PBZT 和 PBO 有序聚合物薄膜进行表面处理^[132],使其表面附着极性羧基,从而增加其与复合材料基体的表面相互作用。

4.3 分子间相互作用及相行为的研究

Huh 和 Lee 等人^[133]研究了刚性棒状/柔性线团/溶剂三元体系中的由刚棒-线团相互作用所产生的相行为。他们发现 PBZT/Nylon/MSA 三元相图很好地遵循 Flory 对于刚性棒状/柔性线团/溶剂

三元体系的预测,而磺化聚合物(如 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸钠聚合物 NaAMPS)或 PPTA-PS (PPTA 与丙烷磺酸化 PPTA 的共聚物)在三元体系中代替 Nylon,其相行为偏离 Flory 理论,是因为 Flory 理论假设刚性棒与线团间无相互作用。在 PBZT/Nylon/MSA 体系中, x_3 值与柔性线团分子的轮廓尺寸保持一致这一点与 Flory 理论预测的一样。而 PBZT/HAMPS 单体 MSA 和 PBZT/NaAMPS 聚合物/MSA 体系具有相同的 x_3 值,PPTA-PS 体系的三元相图显示 x_3 值处于 1 到 5 之间。这些说明刚性棒与线团之间的分子有相互作用,对决定刚性棒状/柔性线团/溶剂三元体系的相行为具有重要影响。PBZT/PPA/H₂O 体系的相图可通过 DSC、光学显微镜和³¹P NMR 谱进行研究^[134],发现此体系与 PPA 的缩合度无关,均在相图中高温部分出现包晶线,在低温部分出现共晶线。相图中不同相区的相转变强烈依赖于溶剂的缩合度,而且这些相转变是完全可逆的。晶体溶合物相的形成与体系中含水量的多少即 PPA 的缩合度密切相关。

吴平等^[135]用稀溶液粘度法测定了此类高分子与 Nylon66 在 MSA 中的相互作用,认为在 PBO、PBZT、ABPBO、ABPBT 四种聚合物中,PBO 与 Nylon66 的分子间相互作用最强,实验数据对于解释 PBO、PBZT、ABPBO、ABPBT 与 Nylon66 分子复合材料的性能具有参考意义。以上这些方法对于 PBZ、ABPBZ 与柔性高分子复合的理论研究大有裨益,结合分子模拟方法,将理论及参数测定研究贯穿于实验工作中,有希望得出高分子刚柔性对复合结构、性能影响的规律。

4.4 基于共聚物意义上的分子复合材料

一部分分子复合材料体系是基于嵌段共聚物上的,这是一种解决与相分离有关的问题的最吸引人的途径之一。在嵌段共聚物中,刚性棒状高分子成分与柔性线团基体进行化学键合,而在物理共混的复合材料,增强刚性棒状高分子仅是物理上混于基体中。由此,嵌段共聚物中的刚性棒状高分子在应力迁移上比物理共混更有效。Tsai 等人^[136]对 PBT 与 ABPBI 的嵌段共聚物进行了力学性能的研究,发现得到的嵌段共聚物性能比原来制得的 PBT-ABPBI 分子复合材料要好得多。前文提及 Jenekhe 等人的研究^[96]也是这个方面的探索。

综上所述, π 共轭高分子 PBZ 系列由于其 π 共轭刚性链结构,在很多方面有着独特而优异的特性,尤其在高分子凝聚态物理的光、电、光电、非线性光学方面将具有非常广泛的研究潜力和应用前景,而不断涌现的新型苯并唑类聚合物将在多方面拓宽此类高分子的研究。

致谢 目前在英国 Leeds 大学工作的陆志豹博士在文献资料上给予了热情的帮助。

参考文献:

- [51] 吴平平,韩哲文,鄢鸣镝,等. 功能高分子学报,1988,1(1):61~66.
- [52] 吴平平,孙福革,廖兵,等. 高分子学报,1992,2:136~341.
- [53] 丁建东,胡宇红,杨玉良. 高等学校化学学报,1996,17(6):996~997.
- [54] Fischer H, Miles M J, Odell J A. *Macromol Rapid Commun*, 1994, 15(11):815~821.
- [55] Song H H, Wang C S. *Polymer*, 1993, 34(22):4793~4795.
- [56] Song H H, Hong S K. *Polymer*, 1997, 38(16):4241~4245.
- [57] Cohen Y, Buchner S, Zachmann H G, et al. *Polymer*, 1992, 33(18):3811~3817.
- [58] Cohen Y, Adams W W. *Polymer*, 1996, 37(13):2767~2774.
- [59] Cohen Y, Cohen E. *Macromolecules*, 1995, 28(10):3631~3636.
- [60] Zhang R, Mattice W L. *Macromolecules*, 1992, 25(19):4937~4941.
- [61] Roitman D B, McAdon M. *Macromolecules*, 1993, 26(16):4381~4383.

- [62] Zhang R, Mattice W L. *Macromolecules*, 1993, 26(16): 4384~4385.
- [63] Liu, Y, Yang X. *Chin Chem Lett*, 1993, 4(9): 779~782.
- [64] 刘跃, 杨小震. *化学通报*, 1996, (4): 32~34.
- [65] Yang X, Liu Y, Hsu S L. *Chin J Polym Sci*, 1997, 15(4): 295~304.
- [66] Farmer B L, Wierschke S G, Adams W W. *Polymer*, 1990, 31(9): 1637~1648.
- [67] Famer B L, Dudis D S, Adams W W. *Polymer*, 1994, 35(17): 3745~3751.
- [68] Trohalaki S, Chabinye M L, Resch T J, et al. *Chem Mater*, 1996, 8(3): 714~720.
- [69] Trohalaki S, Dudis D S. *Polymer*, 1995, 36(5): 911~914.
- [70] Trohalaki S, Dudis D S. *Polym Prep*, 1992, 33(1): 704~705.
- [71] Song H H. *J Polym Sci; Part B: Polym Phys*, 1999, 37: 661~666.
- [72] Sherman B J, Sen S, Galiatsatys V. *Polymer*, 1996, 37(10): 1759~1764.
- [73] Kuzmany H, Mehring M, Roth S, ed. *Electronic Properties of Conjugated Polymers*. Berlin: Springer-Verlag, 1987.
- [74] Kiess H, ed. *Conjugated conducting polymers*. Berlin: Springer-Verlag, 1992.
- [75] Ulrich D R. In: Prasad P N, Ulrich D R, eds. *Nonlinear Optical and Electroactive Polymers*. New York: Plenum Press, 1988. 1.
- [76] Rao D N, Swiatkiewicz J, Chopra P, et al. *Appl Phys Lett*, 1986, 48(18): 1187~1189.
- [77] Wolfe J F, Loo B H, Sanderson R A, et al. *Mat Res Soc Symp Proc*, 1988, 109: 291~300.
- [78] Vanherzele H, Meth J S, Jenekhe S A, et al. *Appl Phys Lett*, 1991, 58(7): 663~665.
- [79] Bai S J, Spry R J, Zelmon D E, et al. *J Polym Sci; Part B: Polym Phys*, 1992, 30(12): 1507~1514.
- [80] Wang L, Wada T, Yuba T, et al. *J Appl Phys*, 1996, 69(12): 9321~9325.
- [81] Gehr R J, Fischer G L, Boyd R W, et al. *Phys Rev A; at Mol Opt Phys*, 1996, 53(4): 2792~2798.
- [82] Boyd R W, Fischer G L, Gehr R J, et al. *Polym Mater Sci Eng*, 1995, 73: 214~215.
- [83] Kim O-K. *J Polym Sci; Polym Lett Ed*, 1982, 20(12): 663~666.
- [84] Burns A, Wang Z H, Du G, et al. *Mater Res Soc Symp Proc*, 1992, 247: 735~740.
- [85] Osaheni J A, Jenekhe S A, Burns A, et al. *Macromolecules*, 1992, 25: 5828~5835.
- [86] Wang C S, Burkett J, Lee C Y C, et al. *J Polym Sci; Part B: Polym Phys*, 1993, 31(12): 1799~1807.
- [87] 王山峰, 吴平平, 韩哲文. *Polymer*, to be published.
- [88] So Y-H, Zaleski J M, Murlick C, et al. *Macromolecules*, 1996, 29(8): 2783.
- [89] Osaheni J A, Jenekhe S A. *Macromolecules*, 1994, 27: 739~742.
- [90] Jenekhe S A. *Adv Mater*, 1995, 7(3): 309~311.
- [91] Osaheni J A, Jenekhe S A, Perlstein J. *J Phys Chem*, 1994, 98(48): 12727~12736.
- [92] Osaheni J A, Jenekhe S A, Perlstein J. *Appl Phys Lett*, 1994, 64(23): 3112~3114.
- [93] Osaheni J A, Jenekhe S A. *Macromolecules*, 1993, 26: 4726~4728.
- [94] Jenekhe S A, Osaheni J A. *Chem Mater*, 1994, 6: 1906~1909.
- [95] Osaheni J A, Jenekhe S A. *Chem Mater*, 1992, 4(6): 1282~1290.
- [96] Osaheni J A, Jenekhe S A. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 7389~7398.
- [97] Jenekhe S A, Osaheni J A. *Science*, 1994, 265: 765~768.
- [98] 王山峰. 苯并唑类聚合物链结构对凝聚态物理性质的影响及其与尼龙 66 的分子间相互作用. 上海: 华东理工大学硕士学位论文, 2000.
- [99] Ruckh R, Sigmund E, Kollmar C, et al. *J Phys Chem*, 1986, 85(5): 2797~7801.
- [100] So F F, Forrest S R. *Phys Rev Lett*, 1991, 66(20): 2649~2652.
- [101] Meyers F, Heeger A J, Bredas J L. *J Chem Phys*, 1992, 97(4): 2750~2758.
- [102] Piaggi A, Tubino R, Borghesi A, et al. *Phys Lett*, 1994, A185: 431~434.
- [103] Chen X L, Jenekhe S A. *Macromolecules*, 1996, 29(19): 6189~6192.
- [104] Chen X L, Jenekhe S A. *Appl Phys Lett*, 1997, 70(4): 487~489.
- [105] Chen X L, Jenekhe S A. *Synt Met*, 1997, 85: 1431~1434.
- [106] Shaffer H, E O, Carriere C J, Bubeck R A. *J Polym Sci; Part A: Polym Phys*, 1992, 30: 259~264.

- [107] Immaneni A, Mchugh A J. *J Polym Sci; Part B: Polym Phys*, 1998, 36, 181~190.
- [108] 黄俐研, 史翀, 金熹高等. *高分子学报*, 1999, 3, 338~345.
- [109] So Y-H, Froelicher S W, Kaliszewski B, et al. *Macromolecules*, 1999, 32(20), 6565~6569.
- [110] Hunsaker M E, Price G E, Bai S J. *Polymer*, 1992, 33(10), 2128~2135.
- [111] Bai S J, Price G E. *Polymer*, 1992, 33(10), 2136~2142.
- [112] Cohen Y, Gartstein E, Arndt K-F, et al. *Polym Eng Sci*, 1996, 36(10), 1355~1359.
- [113] 吴平平, 鄢鸣镝, 韩哲文, 等. *分析化学*, 1989, 17(2), 1081~1084.
- [114] 吴平平, 鄢鸣镝, 黄海滨, 等. *高分子学报*, 1990, 1, 81~86.
- [115] 吴平平, 陆志豹, 钟华, 等. *功能高分子学报*, 1997, 10(4), 480~484.
- [116] 王山峰, 鲍高斌, 陆志豹, 吴平平, 韩哲文. *J Mater Sci*, to be published.
- [117] Kitagawa T, Murase H, Yabuki K. *J Polym Sci; Part B: Polym Phys* 1998, 36, 39~48.
- [118] 韩哲文, 陆志豹, 吴平平. *高分子通报*, 1993, 4, 210~216.
- [119] Takayanagi M, Goto K. *J Appl Polym Sci*, 1984, 29, 2547~2559.
- [120] Hwang W F, Wiff D, et al. *J Macro Sci-Phys*, 1983, B22, 231~257.
- [121] Krouse S J, Haddock T, Price G E, et al. *J Polym Sci; Part B: Polym Phys*, 1986, 24, 1991~2016.
- [122] So Y-H, Sen A, Kim P, et al. *J Polym Sci; Part A: Polym Chem*, 1995, 33, 2893~2899.
- [123] Tan Loon Seng, Venkatasubramanian N. *US Patent*, 5, 514, 769, 1996
- [124] Akita H, Hattori T. *J Polym Sci; Part B: Polym Phys*, 1999, 37(3), 189~197.
- [125] Akita H, Kobayashi H, Hattori T, et al. *J Polym Sci; Part B: Polym Phys*, 1999, 37(3), 199~207.
- [126] Akita H, Kobayashi J. *J Polym Sci; Part B: Polym Phys*, 1999, 37(3), 209~218.
- [127] Pradas M M, Schaber G, Ribelles J L G, et al. *Macromolecules*, 1997, 30(12), 3612~3619.
- [128] Roberts M F, Jenekhe S A. *J Polym Sci; Part B: Polym Phys*, 1995, 33(4), 577~580.
- [129] Lietzau C, Farris R J. *Mater Res Soc Symp Proc*, 1993, 305, 141~146.
- [130] Yalvac S, Jakubowski J, So Y-H, et al. *Polymer*, 1996, 37(20), 4657~4659.
- [131] Qiu Y, Deflon S, Schwartz P. *J Adhes Sci Tech*, 1993, 7(10), 1041~1049.
- [132] Kovar R F. *J Plast Film Sheeting*, 1995, 11(4), 290~297.
- [133] Huh W, Lee Y C, Bai S J. *Polymer*, 1992, 33(4), 789~794.
- [134] Fischer H, Odell J A, Keller A, et al. *J Mater Sci*, 1994, 29(4), 1025~1030.
- [135] 王山峰, 鲍高斌, 吴平平, 韩哲文. *Eur Polym J*, 2000, 36(9), 1843~1852.
- [136] Tsai T T, Arnold F E, Hwang W F. *J Polym Sci; Part A: Polym Chem*, 1989, 27, 2839~2848.

Recent Studies on Poly (benzazole) Family (2)

WANG Shan-feng, WU Ping-ping, HAN Zhe-wen

(Department of Polymer Science and Engineering, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Polybenzazoles (PBZs) stand for a series of aromatic stiff chain polymers, which have outstanding properties characterized as high-strength, high-modulus, high thermal resistance and good environment stability. In this part, the recent studies on such polymers were reviewed as to such aspects: molecular simulation, physical properties and application in molecular composites.

Key words: Poly (benzazole); π -conjugated polymer; Lyotropic liquid crystalline polymer; Molecular simulation; Molecular composites