

УДК 541.64:542.954

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИНАФТОИЛЕНИМИДОБЕНЗИМИДАЗОЛА И ПОЛИХИНАЗОЛОБЕНЗИМИДАЗОЛА

© 1993 г. О. Г. Никольский*, И. И. Пономарев**, Н. С. Перов*, В. А. Мартиросов*,
В. П. Жуков*, Е. С. Оболонкова*, А. Ф. Булкин*, А. В. Захаров*,
Н. А. Скуратова**, А. Л. Рusanov**

*Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

**Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 06.01.93 г.

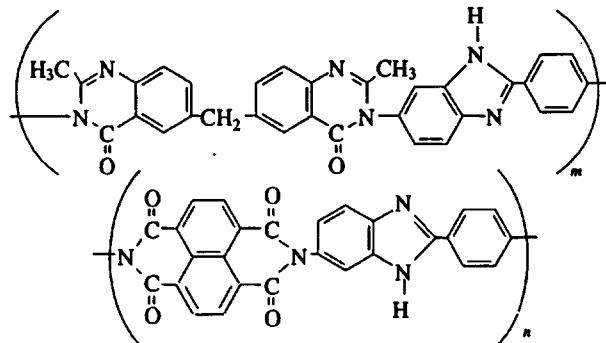
Методами световой и электронной микроскопии, а также рентгенографического анализа исследована структура полинафтоиленимидобензимидазола и полихиназолонобензимидазола, их блок-сополимеров и механической смеси на их основе. Рассматриваемый ряд характеризуется наличием гетерогенной структуры с однородным распределением анизотропных образований. Совместный анализ данных по механической и диэлектрической релаксации исходных, и термообработанных пленок гомополимеров и блок-сополимеров показывает, что присутствующие в полимерах полярные низкомолекулярные примеси существенно влияют на протекание релаксационных процессов, при этом наблюдается высокий уровень молекулярной подвижности как при низких, так и при высоких температурах. Высказано предположение о возможности проявления крупномасштабной молекулярной подвижности в широкой температурной области β -релаксации. Исследуемые пленки характеризуются чрезвычайно высокой устойчивостью в условиях термомеханических испытаний. Показано, что путем варьирования длии блоков возможно получение материалов с высокими деформационно-прочностными и упругими характеристиками.

Получение многокомпонентных полимерных композиций, в которых за счет направленного сочетания компонентов реализуется возможность получения требуемого комплекса свойств, является одной из важнейших задач полимерной науки и технологии. Однако ее решение сталкивается с серьезными трудностями, главная из которых термодинамическая несовместимость большинства полимеров. Естественно, что показатели механических свойств таких материалов невысоки и не представляют практического интереса. Существует целый ряд подходов, позволяющих преодолеть трудности, связанные с термодинамической несовместимостью полимеров. Как правило, все эти подходы основаны на изменении параметров взаимодействия на границах раздела отдельных фаз и (или) создания топологических ограничений процессу расслаивания системы. Одним из эффективных путей решения таких задач в применении к полигетераариленам является использование их блок-сополимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили блок-сополимеры на основе полинафтоиленимидобензимидазола (ПНИБ) и полихиназолонобен-

зимидазола (ПХБ) следующего химического строения:



Выбор в качестве основного объекта исследования ряда блок-сополимеров с варьируемыми длинами блоков и одним и тем же диаминным фрагментом в разных блоках позволял, с нашей точки зрения, наиболее полно реализовать возможности, заложенные в блок-сополимерах, поскольку создавал предпосылки не только для регулирования размеров доменов и уровня взаимодействий на их границах через задаваемые длины блоков и устойчивые химические связи между ними, но и для проявления специфических взаимодействий между разнородными блоками, например, путем образования диполь-дипольных и во-

дородных связей между полярными группами. Наличие в разных блоках сополимеров на основе ПНИБ и ПХБ одинакового диаминного фрагмента, выступающего по сути в роли своеобразного агента совмещения, создавало возможность для дополнительного регулирования уровня гетерогенности системы. Кроме того, выбор в качестве одного из блоков ПХБ позволял существенно улучшить условия синтеза [1] и растворимость блок-сополимеров [2].

Механические испытания полученных пленок в режиме растяжения со скоростью 1×10^{-4} м/с проводили на разрывной машине 2166 Р-5. Динамические механические исследования выполняли в режиме резонансных колебаний при 200 - 80 Гц в токе аргона в интервале температур 80 - 800 К на образцах размером $24 \times 2 \times 0.05$ мм. Диэлектрические измерения проводили с использованием многочастотного (5×10^1 - 1×10^5 Гц) моста Р-5083 в интервале 80 - 800 К в воздушной среде на образцах диаметром 25 и толщиной 0.05 мм. Структурные исследования проводили на поляризационном микроскопе "Boetius" с помощью растровой и просвечивающей электронной микроскопии и на дифрактометре ДРОН-3 (съемка на "отражение") с $\text{Cu}K\alpha$ -излучением. Кривые ТГА и ДТА снимали на дериватографе.

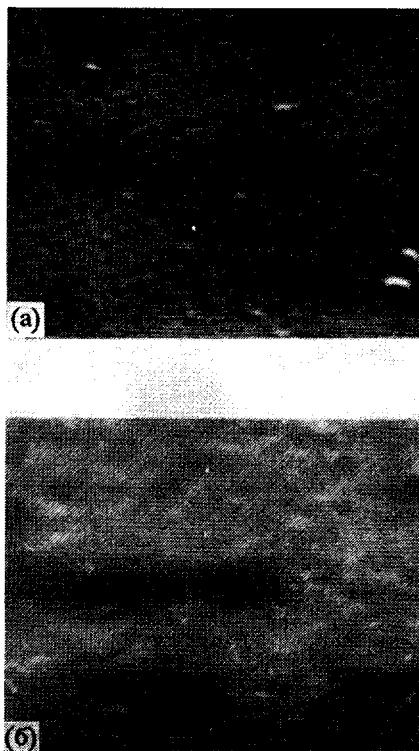


Рис. 1. Микрофотографии поверхности пленок: а – блок-сополимер ПНИБ : ПХБ = 50 : 50 с длинами блоков 10 : 5. $\times 10000$; б – механическая смесь ПНИБ : ПХБ состава 50 : 50. $\times 2000$.

Морфология исходных гомополимеров ПНИБ и ПХБ, их механической смеси и блок-сополимеров равномолярного состава была исследована с помощью световой и электронной микроскопии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ микрофотографий показал, что исходные гомополимеры характеризуются глобуллярной структурой ($d \sim 40$ - 100 нм), типичной для большинства аморфных полимеров. Структура механической смеси и блок-сополимера (рис. 1) гетерогенна и характеризуется однородным распределением анизотропных образований, по-видимому, типа цилиндрических структур [3]. Такая морфология является обычной для блок-сополимеров, но редко встречается для механических смесей полимеров. В отличие от механической смеси, для которой уровень микрогетерогенности находится в области ~1 - 3 мкм, блок-сополимеры характеризуются более тонким распределением фаз с размерами доменов порядка ~100 - 300 нм.

Для более тонкого анализа структуры блок-сополимеров и механической смеси на основе ПНИБ и ПХБ рассмотрим их динамические механические и диэлектрические свойства.

На рис. 2 представлены температурные зависимости динамического модуля упругости E' и тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ исходных и термообработанных при 700 К пленок гомополимеров ПНИБ и ПХБ, их механической смеси и блок-сополимеров с различными длинами блоков состава 50 : 50 мол. %. Как видно из рис. 2а, все исходные пленки характеризуются непрерывным спектром интенсивных переходов во всем исследованном температурном интервале от 90 до 740 К. В области наиболее низких температур имеет место размораживание молекулярной подвижности, обозначаемой нами как β -релаксационный переход. (Здесь и далее обозначение переходов произвольно.) Этот переход находит свое выражение в виде β -пика потерь на зависимости $\tan \delta$ с максимумом при 210 - 225 К, которому отвечает перегиб на температурной зависимости E' . Размораживание подвижности в области β -перехода сопровождается снижением E' . Выше 273 К наблюдается промежуточный переход с максимумом пика $\tan \delta$ вблизи 340 - 350 К на фоне широкой области дисперсии механической энергии протяженностью более 300 К с условным максимумом при 500 - 550 К. Обращает на себя внимание сложный немонотонный характер изменения E' в областях промежуточного и следующего за ним β' -перехода, что подразумевает наличие нескольких механизмов движения, ответственных за эти области релаксации. Анализ приведенных на рис. 3 спектров диэлектрической релаксации и исходного и термообработанного при 673 К образца ПХБ, а также одного из блок-сополимеров обнаруживает, что в молекулярном движении

в областях промежуточного и β' -переходов значительную роль играют низкомолекулярные полярные примеси (вода, остаточный растворитель, катализатор и мономеры). Об этом свидетельствуют очень высокие значения диэлектрической проницаемости ϵ' и тангенса угла диэлектрических потерь.

Анализ динамических механических и диэлектрических спектров термообработанных образцов (см. рис. 2 и 3) показывает, что прогревание при температурах порядка 673 - 700 К способствует удалению из объема полимера большей части низкомолекулярных примесей, что проявляется в резком понижении интенсивности β' -перехода. Однако если интенсивность промежуточного перехода в динамических механических спектрах термообработанных пленок заметно уменьшается, то в диэлектрических измерениях, напротив, существенно возрастает, например для ϵ' с 2.7 до 12. Столь различное поведение механических и диэлектрических характеристик в области промежуточного перехода однозначно указывает на участие в данном переходе молекул воды, сорбированных полимером из атмосферы воздуха. Кроме того, изменение характера промежуточного перехода в механических и диэлектрических исследованиях свидетельствует о качественных изменениях и в самом полимере. При этом речь идет не только об увеличении числа доступных для воды мест в полимере за счет удаления значительной части остаточного растворителя и других полярных примесей, но и об изменениях в самом полимере, например, путем его химического структурирования.

Сопоставление величин E' до и после термообработки при 700 К для исходных гомополимеров ПНИБ и ПХБ, их механической смеси и блок-сополимеров показывает, что наиболее значительные изменения имеют место для пленки ПХБ, причем в сторону роста E' (рис. 2). Эти данные, а также характер температурных зависимостей E' , $\text{tg } \delta$ и термомеханических кривых (рис. 4) свидетельствуют о протекании выше 673 К процессов структурирования (рост E' , понижение уровня молекулярной подвижности и усадка).

Термообработка при 700 К пленок исходных гомополимеров ПНИБ и ПХБ, их механической смеси и блок-сополимеров заметно влияет и на низкотемпературные β -переходы, выравнивая их интенсивности, расширяя и смещаая β -пика в сторону более низких температур. При такой термообработке интенсивность низкотемпературных переходов ПНИБ и блок-сополимеров с соотношением длин блоков n (ПНИБ)/ m (ПХБ) = 10/5 резко возрастает (более чем в 2 раза), а высота β -пика ПХБ понижается; интенсивности β -переходов механической смеси и блок-сополимеров с соотношением длин блоков n (ПНИБ)/ m (ПХБ) = 40 : 40 незначительно растут.

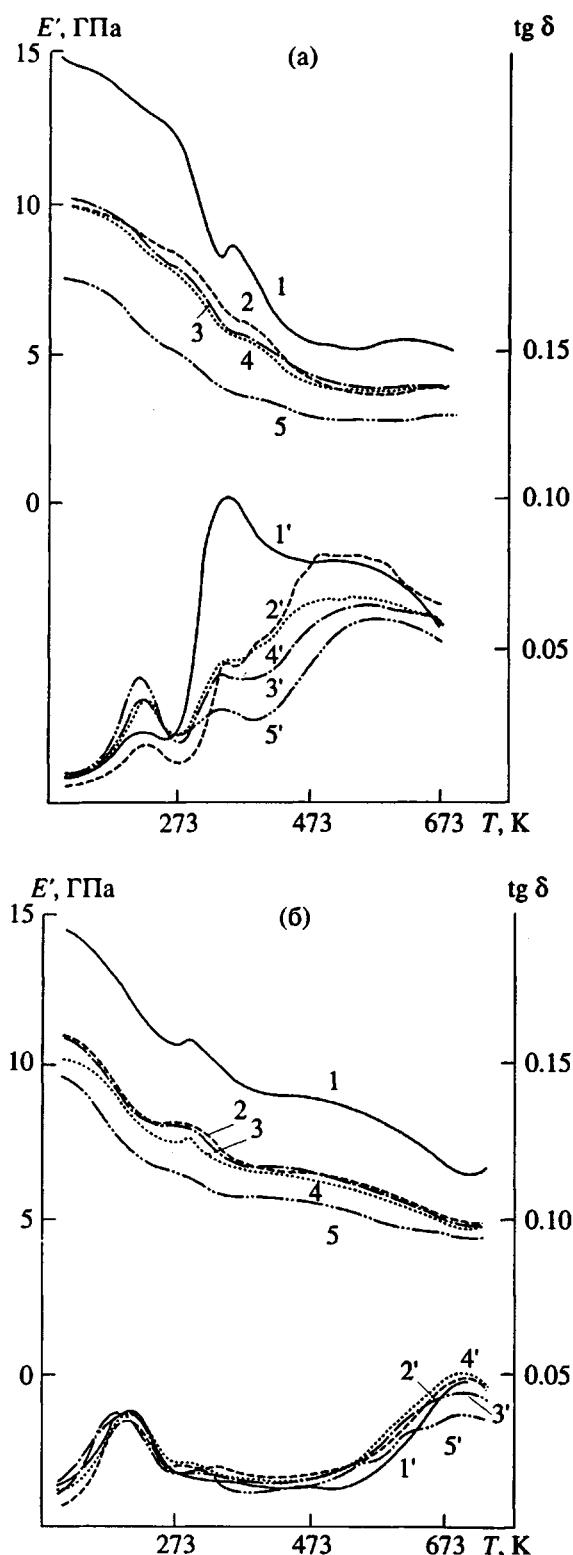


Рис. 2. Температурные зависимости динамического модуля упругости E' (1-5) и тангенса угла механических потерь $\text{tg } \delta$ (1'-5'). а - исходные образцы, б - образцы, термообработанные до 700 К. 1, 1' - ПНИБ; 2, 2', 3, 3' - блок-сополимер ПНИБ : ПХБ = 50 : 50 с длиной блоков 10 : 5 (2, 2') и 40 : 40 (3, 3'); 4, 4' - механическая смесь ПНИБ : ПХБ = 50 : 50; 5, 5' - ПХБ.

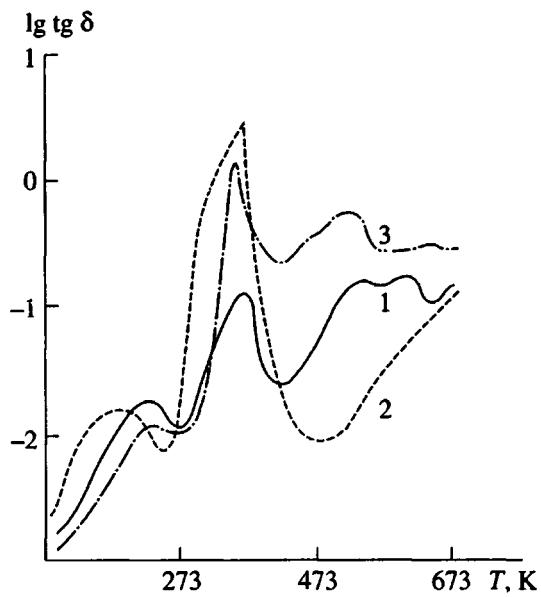


Рис. 3. Температурные зависимости логарифма тангенса угла диэлектрических потерь $\lg \delta$: 1 – ПХБ исходный; 2 – ПХБ, термообработанный до 700 К; 3 – исходный блок-сополимер ПНИБ : ПХБ = 50 : 50 с длиной блоков 20 : 10.

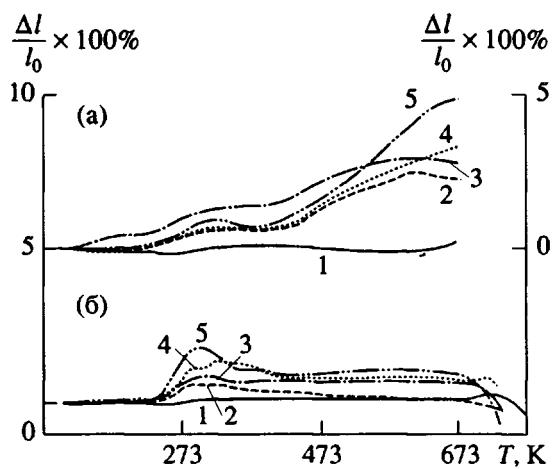


Рис. 4. Температурные зависимости относительного удлинения $\Delta l/l_0$ исходных (а) и термообработанных до 700 К (б) образцов: 1 – ПНИБ; 2, 3 – блок-сополимер ПНИБ : ПХБ = 50 : 50 с длиной блоков 10 : 5 (2) и 40 : 40 (3); 4 – механическая смесь ПНИБ : ПХБ = 50 : 50; 5 – ПХБ.

Для исследования механизма молекулярной подвижности в области β' -перехода важное значение имеет следующая закономерность в поведении низкотемпературного и β' -переходов, установленная при анализе механических релаксационных спектров исходных пленок (рис. 2а): с увеличением интенсивности β -максимума $\lg \delta$ в ряду ПХБ < блок-сополимер ($n : m = 40 : 40$) < механическая смесь < ПНИБ < блок-сополимер ($n : m =$

= 10 : 5) последовательно понижается интенсивность низкотемпературного β -процесса и растет температура его максимума T_{β} .

Согласно результатам ТГА (рис. 5), в исследованных пленочных образцах содержится до 20 вес. % низкомолекулярных веществ; из них на долю воды приходится ~2.6 вес. %. Высокотемпературное прогревание исходных пленок способствует удалению значительного количества полярных примесей и, вероятно, устраниению части дополнительных межмолекулярных ограничений (диполь-дипольные взаимодействия и водородные связи между полимером и полярной примесью). Небольшое понижение при термообработке интенсивности β -пика $\lg \delta$ для ПХБ возможно связано с более глубокими изменениями в нем при структурировании, что было отмечено выше. По-видимому, в формировании механизма молекулярной подвижности β' -перехода определенную роль играет вода, о чем сообщалось во многих работах (см., например [4 - 6]), но скорее всего она лишь косвенно влияет на этот переход, о чем свидетельствуют сравнительные данные по механической и диэлектрической релаксации исходных и термообработанных пленок гомополимеров. В то время как в области промежуточного перехода, непосредственно определяемого молекулами сорбированной воды, термообработанные пленки ПНИБ и ПХБ по отношению к исходным характеризуются существенно более высокими значениями ϵ' и $\lg \delta_{\text{диэл}}$, интенсивности диэлектрического β -процесса исходной и термообработанной пленок практически одинаковы, хотя вода и является эффективной диэлектрической меткой.

Как можно видеть из рис. 2 - 4, высокотемпературное прогревание при 700 К оказывает наибольшее влияние на β' -переход. С ростом температуры и продолжительности термообработки наблюдается последовательное смещение области β' -релаксации к более высоким температурам.

Можно предположить, что для исходных нетермообработанных пленок, содержащих относительно большое количество низкомолекулярных веществ, играющих роль активного пластификатора (что следует из анализа температурных зависимостей E' исходных и термообработанных пленок), такое прогревание способствует удалению примесей, совершенствованию упаковки макроцепей и смещению β' -перехода к более высоким температурам. Однако специально проведенные эксперименты на пленках ПНИБ, в которых растворитель был удален путем длительной экстракции в смеси ацетон-метиловый спирт, показали наличие интенсивной, но менее широкой области β' -релаксации, с такой же, как и в случае исходной неэкстрагированной пленки, тенденцией к смещению перехода при высокотемпературной термообработке. Приведенные данные позволяют предположить, что причиной

такого смещения β' -перехода при термообработке могут быть как процессы химического структурирования, так и молекулярные процессы, связанные с совершенствованием упаковки участка макроцепей. Для уточнения этого вопроса проанализируем данные рентгенографических исследований и дериватограммы исходных и термообработанных пленок.

На широкоугловых дифрактограммах гомополимеров ПНИБ и ПХБ (рис. 6а), их механической смеси и блок-сополимеров (рис. 6б) кривые рассеяния характеризуются наличием широкого диффузного гало, состоящего из нескольких слабо выраженных максимумов. Термообработка до 543 К не оказывает заметного влияния на их аморфную структуру. Однако термообработанные при 573 - 623 К пленки блок-сополимеров характеризуются ростом интенсивности первого рефлекса, что может свидетельствовать о дополнительном упорядочении их структуры. Следует также отметить что исходные блок-сополимеры характеризуются кривой рассеяния, мало чем отличающейся от кривой рассеяния механической смеси, что может подтвердить их блочное строение, так как именно в этом случае реализуется возможность независимой (как в механической смеси) упаковки фрагментов полимерной цепи.

В то же время, как показывает анализ кривых ТГА и ДТА (рис. 5), заметные химические превращения для всех исследованных образцов наблюдаются при температурах выше 673 К.

Таким образом, основной вклад в смещение β' -перехода при проведении термообработки пленочных образцов в интервале 573 - 673 К определяется возможностью дополнительного совершенствования молекулярной упаковки.

Установленная нами ранее [7] связь между уровнем молекулярной подвижности и деформационно-прочностными свойствами пленок ПНИБ, в том числе в области β' -релаксации, предполагает возможность участия в механизме β' -процесса крупномасштабных молекулярных движений.

Обращают на себя внимание весьма низкие температуры начала релаксации и большая протяженность рассматриваемой области релаксации, а также постепенный характер ее развития. Можно предположить, что для полигетероариленов, сочетающих высокую кинетическую жесткость макромолекул с высоким уровнем межмолекулярных взаимодействий, возможна реализация широкого распределения разноупакованных структурных ансамблей участков макроцепей, возможно, из-за тенденции к взаимному упорядочению плоских циклических фрагментов, составляющих молекулярную цепь [8].

Наличие различных мод движения определяет непрерывный характер спектров релаксационных переходов во всех исследованных в настоящей работе пленках, что является причиной их

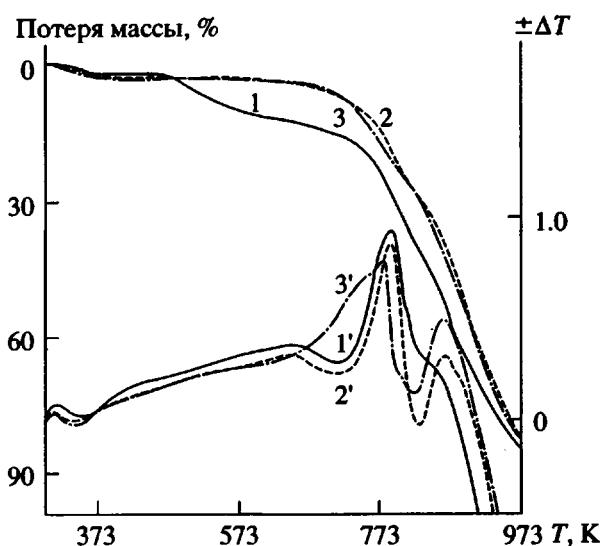


Рис. 5. Кривые ТГА (1 - 3) и ДТА (1' - 3') блок-сополимера ПНИБ : ПХБ = 50 : 50 (длина блоков 20 : 10) с различной термической предысторией: 1 – исходный; 2 – термообработанный до 573 К; 3 – термообработанный до 673 К.

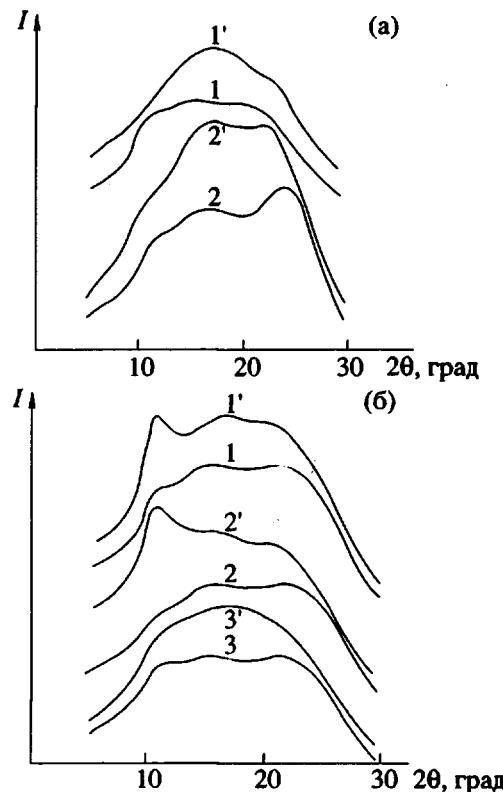


Рис. 6. Дифрактограммы образцов ПХБ и ПНИБ (а) и блок-сополимера ПНИБ : ПХБ (б). а: 1 – ПХБ исходный; 1' – ПХБ, термообработанный до 573 К; 2 – ПНИБ исходный, 2' – ПНИБ, термообработанный до 573 К; б: 1, 1', 2, 2' – блок-сополимер ПНИБ : ПХБ = 50 : 50 с длиной блоков 40 : 40 (1, 1') и 20 : 10 (2, 2'); 3, 3' – механическая смесь ПНИБ : ПХБ = 50 : 50. 1 - 3 – исходные образцы, 1' - 3' – образцы, термообработанные до 573 - 623 К (1', 3') и до 573 К (2').

Таблица 1. Механические свойства, термообработанных при 523 К в течение 1.5 ч пленок ПНИБ, ПХБ, их механической смеси и блок-сополимера состава 50 : 50 (моли)

Образец	Предел прочности при растяжении σ , МПа	Относительное удлинение при разрыве ϵ , %	Модуль Юнга E , ГПа
ПНИБ	355 (30)	27 (5)	5.0 (0.3)
ПХБ	140 (3)	22 (5)	3.4 (0.3)
Механическая смесь	176 (6)	10 (3)	4.9 (0.3)
Блок-сополимер $n = 40, m = 40$	205 (6)	25 (3)	4.6 (0.5)
$n = 20, m = 10$	229 (5)	26 (5)	4.6 (0.3)
$n = 10, m = 5$	237 (5)	27 (2)	5.5 (0.2)

Примечание. В скобках приведены значения среднеквадратичного отклонения. n и m – число монозвеньев в блоках на основе ПНИБ и ПХБ соответственно; температура испытаний 293 К, скорость растяжения 1×10^{-4} м/с.

значительной деформации. При этом роль низкомолекулярных примесей состоит не только в непосредственном участии в формировании дополнительных механизмов рассеяния энергии, но и подразумевает возможность их участия в реализации широкого распределения разноупакованных структурных ансамблей участков макроцепей. Возможность развития деформации при высоком модуле упругости обусловливает высокие значения разрывной прочности (табл. 1).

Как следует из табл. 1, пленки блок-сополимеров характеризуются высоким уровнем деформационно-прочностных и упругих свойств, превышающих соответствующие значения для механической смеси аналогичного состава, а по отдельным параметрам и свойства исходных гомополимеров. Необходимо отметить, что даже термообработанные при высоких температурах (порядка 700 К) пленки сохраняют достаточно высокий уровень молекулярной подвижности как при очень низких, так и при высоких температурах и характеризуются чрезвычайно высокой устойчивостью в условиях термомеханических испытаний (рис. 4), что выгодно отличает их от большинства традиционных полимеров.

Таким образом, важной особенностью исследованных нами пленочных материалов на основе ПНИБ и ПХБ является то, что в отличие от большинства традиционных полимерных материалов они представляют собой сложную систему, включающую полимер и низкомолекулярные вещества.

Принципиальное отличие такой системы от обычных пластифицированных полимеров заклю-

чается в том, что в ней высокий уровень молекулярной подвижности сочетается с существованием сильных межмолекулярных взаимодействий. Подобные системы, как нами установлено, характеризуются близостью релаксационных параметров и отсутствием таких характерных температурных переходов, как четко выраженное стеклование, что затрудняет анализ механизма их фазового разделения релаксационными методами.

Однако проведенный динамический механический и диэлектрический анализ позволил более четко идентифицировать механизм молекулярной подвижности и роль низкомолекулярных полярных примесей в формировании непрерывного спектра переходов, определяющего чрезвычайно высокий уровень их физико-механических свойств.

Кроме того, как становится очевидным из анализа морфологии и данных по механическим свойствам, блок-сополимерная структура в отличие от механической смеси создает возможность для тонкого регулирования как уровня гетерогенности, так и деформационно-прочностных и упругих свойств пленочных материалов на основе ПНИБ и ПХБ, что открывает путь к получению перерабатываемых из раствора высокотеплостойких полимерных материалов с уникально высоким набором физико-механических характеристик.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Пономарев И.И., Скуратова Н.А., Рusanov A.L., Виноградова С.Р., Никольский О.Г. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 10. С. 11.
- Fukami A., Iisaka K., Rubota S., Etoh S. // J. Appl. Polym. Sci. 1991. V. 42. No. 11. P. 3065.
- Manson J.A., Sperling L.H. Polymer Blends and Composites. New York: Plenum Press, 1976: Менсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979.
- McCrum N.G., Read B.E., Williams G. Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids. New York: Wiley, 1967.
- Krig R.R., Gillham J.K. // J. Appl. Polym. Sci. 1973. V. 17. P. 2089.
- Lim T., Frosini V., Zaleckas V., Sauer I.A. // Polym. Eng. Sci. 1973. V. 13. No. 1. P. 51.
- Никольский О.Г., Пономарев И.И., Мартirosов В.В., Перов Н.С., Захаров А.В., Левин В.Ю. // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Релаксационные явления и свойства полимерных материалов". Воронеж, 1990. С. 82.
- Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиамиды – класс термостойких полимеров / Под ред. Бессонова М.И. Л.: Наука, 1983.

Structure and Properties of Poly(naphtholyneimidobenzimidazole)– Poly(quinazolonobenzimidazole) Block Copolymers

O. G. Nikol'skii*, I. I. Ponomarev**, N. S. Perov*, V. A. Martirosov*,
V. P. Zhukov*, E. S. Obolonkova*, A. F. Bulkin*, A. V. Zakharov*,
N. A. Skuratova**, and A. L. Rusanov**

*Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia

**Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

Abstract – The structures of poly(naphtholyneimidobenzimidazole) and poly(quinazolonobenzimidazole) and their block copolymers and blends were studied using light and electron microscopy and X-ray scattering. These materials display heterogeneous structure and a uniform distribution of anisotropic elements. Mechanical and dielectric relaxation studies of the initial and thermally treated films of homopolymers and block copolymers reveal that the low-molecular-mass impurities significantly affect the occurrence of relaxation processes; high molecular mobility is observed both at low and high temperatures. Large-scale molecular mobility in a wide temperature range usually associated with β' -relaxation was also suggested. The films examined show very high stability in thermomechanical testing. By varying the length of the blocks, it is possible to obtain materials with high stress-strain and elastic properties.