

УДК 541.64:536.7

## ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОЛИБЛОЧНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИАРИЛЕНСУЛЬФОНОКСИДА И ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА

*Годовский Ю. К., Волегова И. А., Аксенов А. И.,  
Сторожук И. П., Коршак В. В.*

Методом сканирующей калориметрии изучены температурные переходы в трех рядах полиблочных блок-сополимеров полиариленсульфоноксида и полиэтиленоксида, полученных с использованием различных методик синтеза. Построены диаграммы состояния и проведен анализ фазового состава. Фазовый состав исследованных блок-сополимеров практически не зависит от условий синтеза и химической природы удлинителя цепи. Диаграммы состояния качественно аналогичны другим блок-сополимерам с близким соотношением параметров растворимости компонентов: в зависимости от состава наблюдается образование однофазных растворов, аморфно-аморфное и аморфно-кристаллическое расслоение. Обсуждены зависимости скорости кристаллизации и температуры плавления от состава. Рассмотрена зависимость морфологии и поведения при одноосном растяжении от состава.

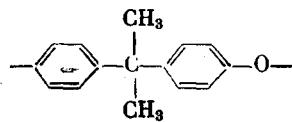
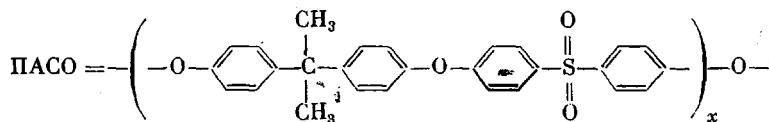
Известно, что присутствие в блок-сополимерах компонентов, способных к кристаллизации, значительно усложняет зависимость фазового состава от состава блок-сополимера [1–3]. Это особенно характерно для блок-сополимеров полиблочного строения вследствие увеличения числа блоков в макромолекуле и небольшой их длины. Ранее [4–6] на примере сравнительного анализа фазового состава блок-сополимеров полиарилата (ПА) с полиэтиленоксидом (ПЭО) и полидиметилсилоксаном (ПДМС), в которых блоки ПЭО и ПДМС способны к кристаллизации, было установлено влияние термодинамического средства компонентов, их ММ, состава блок-сополимера и температуры на фазовый состав и показано, что резкое различие в поведении этих систем связано прежде всего с разными параметрами растворимости. Параметры растворимости ПА ( $21,9 \text{ (Дж/см}^3)^{1/2}$ ) и ПДМС ( $13,5 \text{ (Дж/см}^3)^{1/2}$ ) сильно различаются, чем и обусловлена нерастворимость компонентов даже при очень малых значениях ММ. Напротив, соотношение параметров растворимости ПА и ПЭО ( $21,3$ ) обеспечивает возможность растворения в широком интервале соотношений ММ компонентов.

Представляло интерес выяснить, в какой мере закономерности, установленные для блок-сополимера с близкими параметрами растворимости компонентов, характерны и для других пар полимеров. Полиариленсульфоноксид (ПАСО) отличается от химического строения ПА, но характеризуется близким к нему параметром растворимости ( $21,7 \text{ (Дж/см}^3)^{1/2}$ ). Таким образом, соотношения параметров растворимости пары ПАСО – ПЭО практически такое же, как и ПА – ПЭО. В связи с этим основной задачей исследования явилось изучение фазового состава блок-сополимеров ПАСО – ПЭО и его влияния на морфологию и некоторые свойства. Одновременно предполагалось выяснить роль условий синтеза и химической природы удлинителя цепи в фазовом разделении блок-сополимеров, который в работах [4–6] не рассматривался.

Объектами исследования служили полиблочные блок-сополимеры ПАСО – ПЭО регулярного и нерегулярного (статистического) строения.

В качестве исходных соединений при синтезе указанных блок-сополимеров использовали олигоариленсульфоноксиды с концевыми фенольными

и спиртовыми группами общей формулы  $R - \text{ПАСО} - R$ , где



( $x=3, 10, 30$ ),  $R=-\text{H}$  или  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ , олигоэтиленоксиды общей формулы  $\text{HO}-(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_y-\text{H}$  ( $y=9, 23, 45, 68, 90, 136, 340, 454, 910$  дихлорангидрид терефталевой кислоты и 1,6-гексаметилендиизоцианат.

Таблица 1

Некоторые характеристики исследованных блок-сополимеров

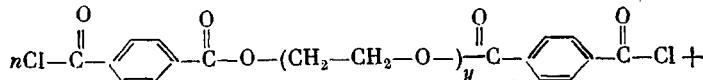
Блок-сополимер	Значение $y^*$ для ПЭО-блока	Значение $x^*$ для ПАСО-блока	Содержание ПЭО, вес. %	$\eta_{\text{пр}}^{**} \cdot 10^{-1}, \text{м}^3/\text{кг}$
I	9 ( $0,4 \cdot 10^3$ )	10 (4700)	7	0,60
	23 ( $1 \cdot 10^3$ )	10 (4700)	17	0,58
	45 ( $2 \cdot 10^3$ )	10 (4700)	28	0,60
	68 ( $3 \cdot 10^3$ )	10 (4700)	37	0,68
	90 ( $4 \cdot 10^3$ )	10 (4700)	44	0,60
	136 ( $6 \cdot 10^3$ )	10 (4700)	54	1,00
	340 ( $1,5 \cdot 10^4$ )	10 (4700)	75	0,88
II	9 ( $0,4 \cdot 10^3$ )	10 (4700)	7	0,42
	23 ( $1 \cdot 10^3$ )	10 (4700)	17	0,72
	45 ( $2 \cdot 10^3$ )	10 (4700)	28	0,59
	68 ( $3 \cdot 10^3$ )	10 (4700)	37	0,64
	90 ( $4 \cdot 10^3$ )	10 (4700)	44	0,70
	136 ( $6 \cdot 10^3$ )	10 (4700)	54	1,42
	340 ( $1,5 \cdot 10^4$ )	10 (4700)	75	0,90
III	454 ( $2 \cdot 10^4$ )	10 (4700)	89	1,88
	910 ( $4 \cdot 10^4$ )	10 (4700)	80	1,08
	9 ( $0,4 \cdot 10^3$ )	3 (1600)	17	0,39
	23 ( $1 \cdot 10^3$ )	3 (1600)	34	0,93
	45 ( $2 \cdot 10^3$ )	3 (1600)	51	1,60
	68 ( $3 \cdot 10^3$ )	3 (1600)	61	1,43
	90 ( $4 \cdot 10^3$ )	3 (1600)	67	0,99
	136 ( $6 \cdot 10^3$ )	3 (1600)	76	1,48
	340 ( $1,5 \cdot 10^4$ )	3 (1600)	89	1,60
	454 ( $2 \cdot 10^4$ )	3 (1600)	90	2,21
	910 ( $4 \cdot 10^4$ )	3 (1600)	95	3,72
	45 ( $2 \cdot 10^3$ )	10 (4700)	28	0,76
	90 ( $4 \cdot 10^3$ )	10 (4700)	44	0,98
	136 ( $6 \cdot 10^3$ )	10 (4700)	54	1,20
	340 ( $1,5 \cdot 10^4$ )	10 (4700)	75	1,22
	45 ( $2 \cdot 10^3$ )	30 (13 500)	13	0,48
	90 ( $4 \cdot 10^3$ )	30 (13 500)	22	0,66
	136 ( $6 \cdot 10^3$ )	30 (13 500)	30	1,40
	340 ( $1,5 \cdot 10^4$ )	30 (13 500)	52	0,96
	910 ( $4 \cdot 10^4$ )	30 (13 500)	74	2,28

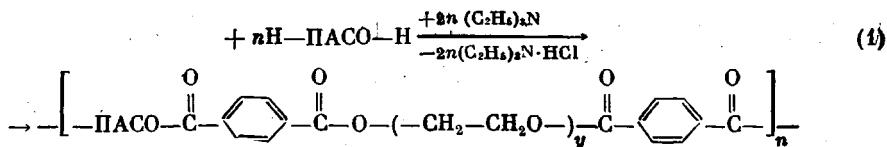
\* В скобках указана ММ блока.

\*\* Для 0,5%-ного раствора в хлороформе при 298 К.

Синтез блок-сополимеров ПАСО – ПЭО различного строения с различными удлинителями цепи осуществляли тремя способами.

Регулярные блок-сополимеры с использованием дихлорангидрида терефталевой кислоты в качестве удлинителя цепи (I) получали в две стадии в 1,2-дихлорэтане при 293 К в присутствии триэтиламина при взаимодействии заранее полученного в аналогичных условиях макродихлорангидрида олигоэтиленоксида и олигоариленсульфоноксида с концевыми фенольными группами [7]





Регулярные блок-сополимеры с использованием в качестве удлинителей цепи гексаметилендиизоцианата (II) получали в две стадии в хлорбензоле при 353 К в присутствии 0,01% диэтилдикарбоната олова при взаимодействии заранее получен-

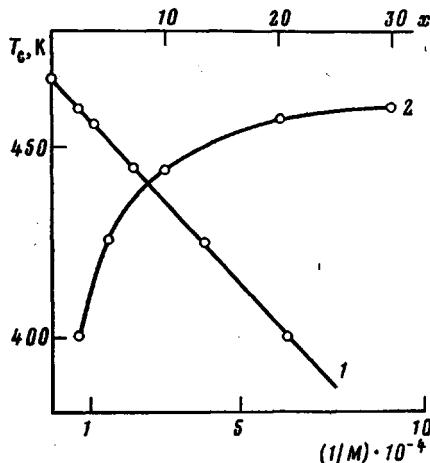


Рис. 1. Зависимость температуры стеклования ПАСО от  $1/M$  (1) и от степени поликонденсации  $x$  (2)

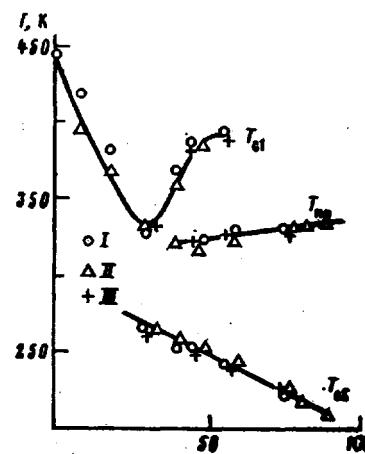
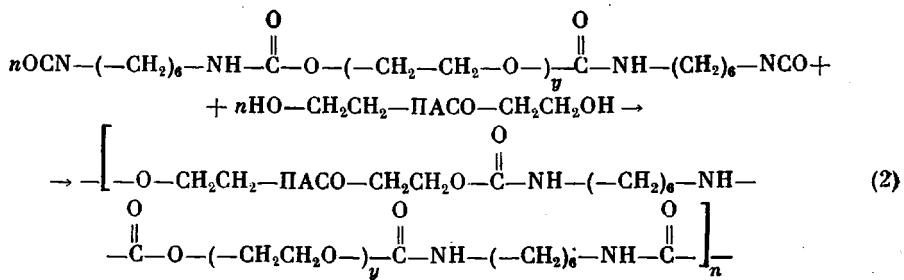
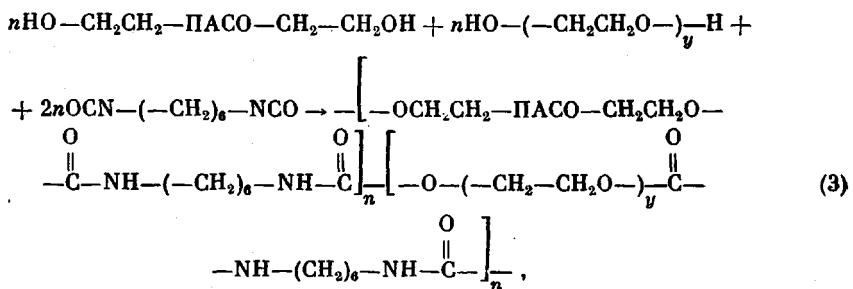


Рис. 2. Обобщенная диаграмма состояния блок-сополимеров I–III на основе ПАСО ( $M=4700$ ), полученных различными способами

ного в аналогичных условиях макродиизоцианата олигоэтиленоксида и олигоариленсульфоноксида с концевыми спиртовыми группами [7]



Нерегулярные блок-сополимеры с использованием в качестве удлинителя цепи гексаметилендиизоцианата (III) получали в одну стадию в хлорбензоле при 353 К в присутствии 0,01% диэтилдикарбоната олова при взаимодействии олигоариленсульфоноксида с концевыми спиртовыми группами, олигоэтиленоксида и гексаметилендиизоцианата [7]



где  $n$  – обозначение, соответствующее нерегулярному (статистическому) распределению блоков по цепи.

Как видно из табл. 1, изменение состава блок-сополимера при постоянной молекулярной массе ПАСО-блока достигалось изменением молекулярной массы ПЭО-блока. Число блоков  $n$  в макромолекуле составляло 6–10.

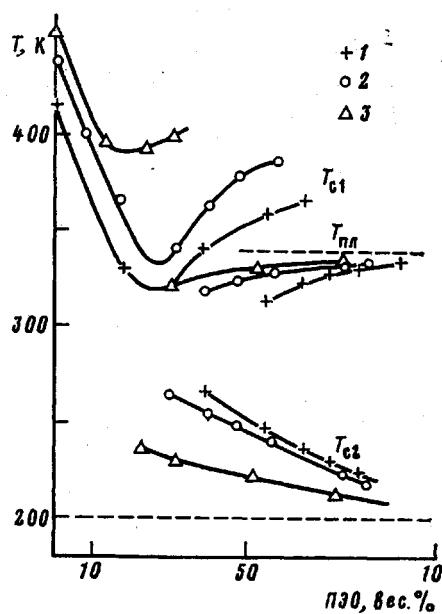


Рис. 3

Рис. 3. Диаграммы состояния блок-сополимеров ПАСО – ПЭО при  $x=3$  (1), 10 (2) и 30 (3). Штриховые линии –  $T_{\text{пп}}$  и  $T_c$  чистого ПЭО большой ММ

Рис. 4. Зависимости  $Q_{\text{пп}}$  и степени кристалличности  $\alpha$  исследованных блок-сополимеров от содержания ПЭО при  $x=3$  (1), 10 (2) и 30 (3)

Рис. 5. Зависимость  $T_{\text{пп}}$  исследованных блок-сополимеров от молекулярной массы ПЭО-блока при  $x=3$  (1), 10 (2) и 30 (3). Штриховая линия – зависимость  $T_{\text{пп}}$  чистого ПЭО от ММ

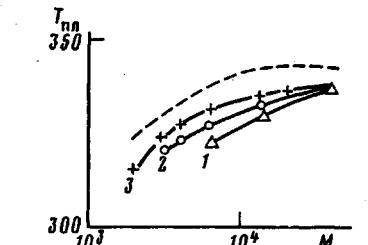


Рис. 4

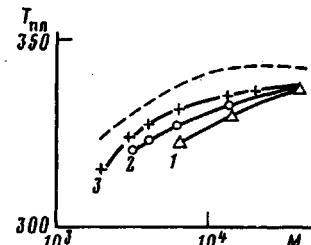


Рис. 5

Фазовое строение блок-сополимеров оценивали по температурам переходов, определение которых проводили с помощью дифференционального сканирующего калориметра ДСК-2 («Перкин – Эльмер») при скорости сканирования 10–40 град/мин.

Структуру образцов изучали на поляризационном микроскопе МИН-8, механические свойства – на динамометре для одноосного растяжения. Исследовали пленки, полученные из 1%-ного раствора в хлороформе.

Изучение фазового состояния блок-сополимеров ПАСО – ПЭО было начато с определения  $T_c$  олигоариленсульфоноксидов (литературные данные для которых отсутствуют) с целью установления зависимости  $T_c$  от значений их ММ. Полученные данные представлены на рис. 1 и являются типичными зависимостями  $T_c$  аморфных полимеров от ММ (степени поликонденсации  $x$ ). С увеличением степени поликонденсации  $x$  температура стеклования ПАСО повышается сначала быстро, затем медленнее, стремясь к постоянному значению, равному  $T_c$  полимера с бесконечно большой длиной цепи. Экстраполяция зависимости  $T_c=f(1/M)$  на бесконечно большое значение ММ приводит к температуре 467 К, хорошо согласующейся с  $T_c$  полимера высокой степени поликонденсации. Значения температур стеклования ПАСО различной ММ были использованы для построения диаграмм состояния (зависимостей температур переходов от состава) для различных серий блок-сополимеров.

С целью выяснения влияния условий синтеза и химической природы удлинителей цепи на фазовое состояние были рассмотрены диаграммы состояния блок-сополимеров на основе ПАСО с  $M=4700$ , полученных в различных условиях с использованием различных удлинителей цепи (рис. 2). Как следует из рис. 2, фазовое состояние исследованных блок-сополимеров при постоянной молекулярной массе ПАСО-блока определяется содержанием ПЭО-блока и практически не зависит от условий синтеза, а также от природы удлинителя цепи. Таким образом, замена двухстадийного способа синтеза полиблочных блок-сополимеров такого типа на более удобный одностадийный не вызывает заметных изменений в их фазовом состоянии, что позволяет проводить дальнейшее изучение закономерностей фазового

Таблица 2

## Критические составы исследованных блок-сополимеров

Значения $x$ для ПАСО-блока *	Критические составы, при которых появляются переходы	
	$T_{c2}$	$T_{пл}$
3 (1600)	30	55
10 (4700)	30	40
30 (13 500)	20	30

\* В скобках указана ММ блока.

состава, используя только блок-сополимеры III, полученные одностадийным способом.

На рис. 3 приведены диаграммы состояния трех блок-сополимеров типа III на основе ПАСО различной ММ, сравнительное рассмотрение которых позволяет отметить следующее. При небольших содержаниях ПЭО в каждом ряду блок-сополимеров наблюдается лишь одна температура стеклования  $T_{c1}$ , отличная от температуры стеклования исходного ПАСО и резко снижающаяся при увеличении количества ПЭО. При некотором содержании ПЭО  $T_{c2}$  перестает снижаться и наряду с ней появляется еще одна температура стеклования  $T_{c2}$ , существенно отличная от  $T_c$  чистого ПЭО. Так же как и в случае блок-сополимеров ПА – ПЭО,  $T_{c2}$  относится к стеклование раствора жесткого блока (ПАСО) в ПЭО. Зависимости  $T_{c2}$  от состава для разных рядов блок-сополимеров различны, но их экстраполяция на 100%-ное содержание ПЭО во всех случаях дает  $T_c$  чистого ПЭО большой ММ (~200 К) [8]. Дальнейшее увеличение содержания ПЭО сопровождается выделением кристаллической фазы ПЭО, характеризующейся температурой  $T_{пл}$  и теплотой плавления  $Q_{пл}$  (рис. 4). Зависимости  $T_{пл}$  от состава для разных рядов блок-сополимеров различны: чем меньше молекулярная масса ПАСО-блока, тем больше их наклон. Так, в ряд блок-сополимера на основе ПАСО ( $M=13\,500$ ) максимальное снижение  $T_{пл}$  ПЭО-блока при уменьшении его количества составляет ~12 К, в то время как в ряду блок-сополимеров на основе ПАСО ( $M=1600$ ) это снижение достигает ~20 К.

Как известно [8], понижение температуры плавления кристаллизующегося компонента в бинарной полимер-полимерной системе обусловлено по меньшей мере двумя факторами: наличием второго (способного к растворению) компонента и изменением размеров кристаллитов. При анализе понижения  $T_{пл}$  необходимо, естественно, учитывать и собственную зависимость  $T_{пл}$  кристаллизующегося компонента от ММ. На рис. 5 приведена наглядная зависимость  $T_{пл}$  от молекулярной массы ПЭО-блока для трех рядов блок-сополимеров. Здесь же для сравнения представлены  $T_{пл}$  чистого ПЭО различной ММ [9]. Как следует из рисунка,  $T_{пл}$  ПЭО-блока одной и той же ММ имеет различные значения для разных рядов блок-сополимеров, что свидетельствует о зависимости  $T_{пл}$  ПЭО-блока не только от его ММ, но и от содержания в системе. С другой стороны, как это было показано для блок-сополимеров ПА – ПЭО [5], содержание ПЭО определяет морфологию блок-сополимеров. С момента начала аморфного микрофазового разделения с увеличением количества ПЭО размеры дисперсной фазы (обогащенной ПЭО), из которой происходит его кристаллизация, увеличиваются. При дальнейшем увеличении содержания кристаллического ПЭО он становится матрицей, а фазой являются аморфные области, обогащенные ПАСО. Улучшение условий кристаллизации ПЭО по мере увеличения его количества в блок-сополимерах приводит к увеличению размеров кристаллитов и, следовательно, их  $T_{пл}$ . Заметные различия в значениях  $T_{пл}$  в разных рядах блок-сополимеров при малых концентрациях ПЭО сглаживаются в области больших содержаний, и экстраполяция этих зависимостей на 100%-ное содержание ПЭО приводит к температуре плавления чистого ПЭО большой ММ (343 К) [10]. Соотношение термодинамического и морфологического факторов, оказывающих влияние на пони-

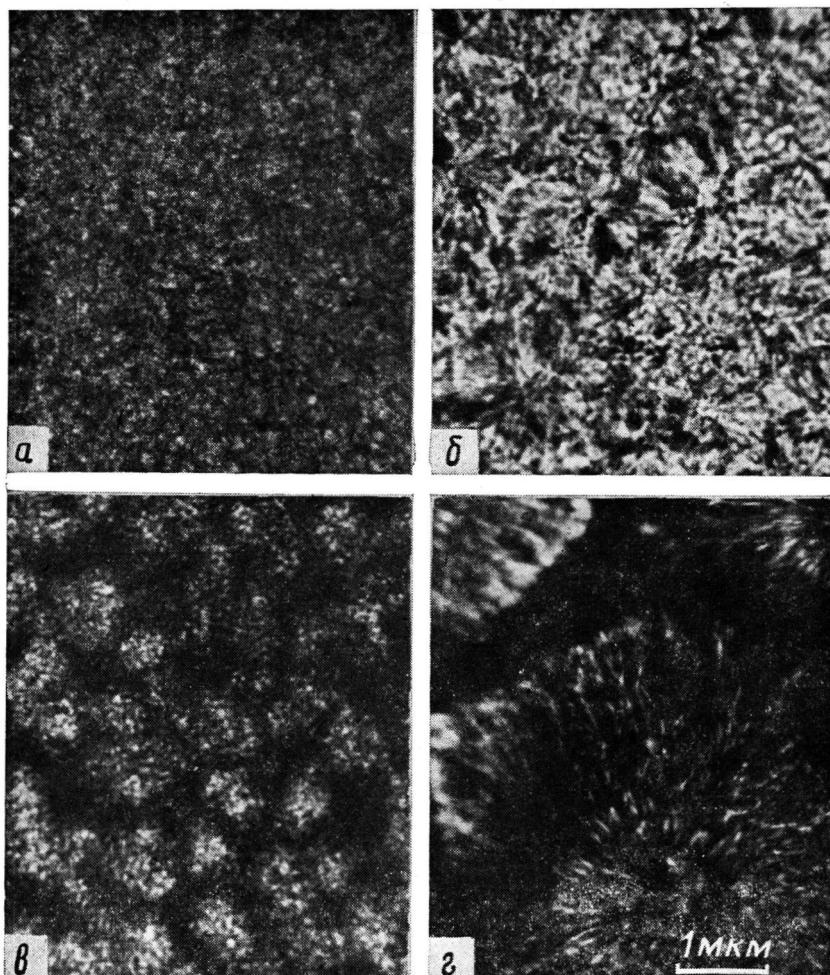


Рис. 6. Микрофотографии пленок блок-сополимеров на основе ПАСО ( $M=4700$ ,  $x=10$ ), содержащих 37 (а), 44 (б), 54 (в) и 75% ПЭО (г)

жение  $T_{\text{пл}}$  блок-сополимеров ПАСО – ПЭО, является предметом проводимых в настоящее время исследований.

Критические составы начала выделения кристаллической фазы ПЭО для каждого ряда блок-сополимеров приведены в табл. 2. С увеличением молекулярной массы ПАСО-блока они сдвигаются в сторону меньшего содержания ПЭО.

Калориметрические данные хорошо согласуются с оптико-микроскопическими наблюдениями. Во всех рядах блок-сополимеров с момента начала кристаллизации ПЭО вместо однородного прозрачного поля появляется мелкозернистая структура (рис. 6, а), которая при увеличении содержания ПЭО трансформируется в хорошо выраженные сферолиты (рис. 6, г). Чем больше молекулярная масса ПАСО-блока, тем значительнее границы структурных превращений сдвинуты в область меньшего содержания ПЭО.

Влияние ПАСО на кристаллизацию ПЭО проявляется не только в наличии критических составов, начиная с которых происходит выделение кристаллической фазы, и в зависимости  $T_{\text{пл}}$  (рис. 3), степени кристалличности  $\alpha$  (рис. 4), а также скорости кристаллизации ПЭО от состава блок-сополимеров. На рис. 7 представлена зависимость скорости роста сферолитов ПЭО от температуры кристаллизации для блок-сополимеров различного состава. Из рисунка видно, что с увеличением доли ПАСО скорость кристаллизации ПЭО резко уменьшается. Следует отметить происходящие при этом изменения формы и размеров сферолитов. При высоком содержании ПЭО большое число растущих сферолитов не позволяет им достичь больших размеров и иметь правильную форму. Уменьшение количества

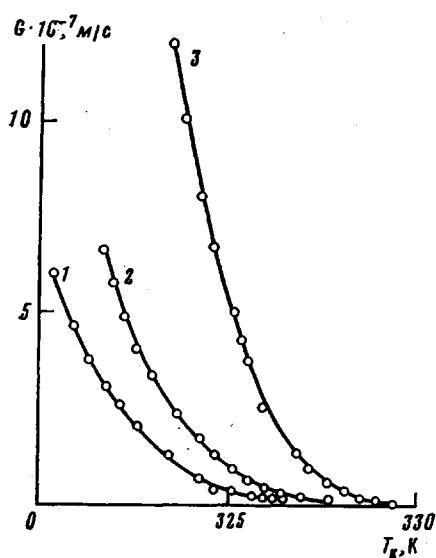


Рис. 7

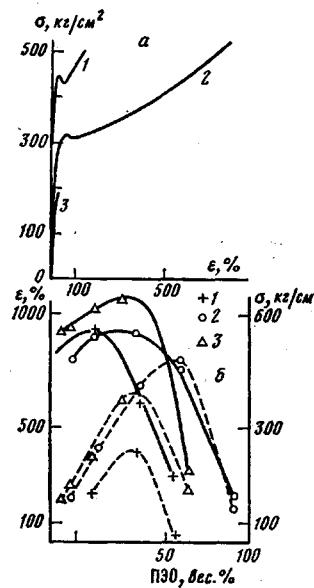


Рис. 8

Рис. 7. Зависимость скорости роста сферолитов ПЭО от температуры кристаллизации для блок-сополимеров на основе ПАСО ( $M=4700$ ,  $x=10$ ), содержащих 75 (1), 80 (2) и 89% ПЭО (3)

Рис. 8. Типичные кривые растяжения блок-сополимеров, составы которых находятся в характерных областях диаграммы состояния (а) и зависимости разрывной прочности (сплошные линии) и удлинения блок-сополимеров (штриховые) от содержания ПЭО (б). а: 1 – область малых содержаний ПЭО; 2 – до начала кристаллизации ПЭО и при небольших степенях кристалличности ( $\alpha < 50\%$ ); 3 –  $\alpha > 50\%$  ПЭО; б:  $x=3$  (1), 10 (2) и 30 (3)

ПЭО в блок-сополимерах снижает число зародышей и приводит к образованию сферолитов больших размеров более правильной формы. При дальнейшем уменьшении содержания ПЭО они исчезают, и структура становится мелкозернистой, поэтому изучение кинетики кристаллизации блок-сополимеров такого состава может быть проведено по скорости валовой кристаллизации. Детальный анализ кинетики кристаллизации в этих блок-сополимерах является предметом отдельного рассмотрения.

С целью сопоставления механических свойств блок-сополимеров различного состава были сняты кривые одноосного растяжения образцов при комнатной температуре и установлена существенная зависимость механических свойств от содержания ПЭО и степени его кристалличности  $\alpha$ . Аналогичная зависимость была получена и для блок-сополимеров ПА – ПЭО в работе [5]. На рис. 8, а приведены типичные кривые растяжения образцов, составы которых находятся в характерных областях диаграммы состояния. На рис. 8, б представлены зависимости разрывной прочности и удлинения в зависимости от состава для трех рядов блок-сополимеров. Сравнительное рассмотрение рис. 8 и рис. 4 показывает следующее. Блок-сополимеры с малым содержанием ПЭО характеризуются типичными кривыми растяжения аморфного полимера в стеклообразном состоянии (кривая 1). Блок-сополимеры с большим содержанием ПЭО имеют (кривая 1) кривую растяжения пластифицированного аморфного полимера (кривая 2), но степень кристалличности их не превышает 50%. При достижении степени кристалличности ПЭО более 50% наблюдается резкое снижение прочностных свойств образцов и их хрупкое разрушение (кривая 3). Следует отметить, что блок-сополимеры на основе ПАСО ( $M=1600$ ) обладают худшими механическими свойствами и хрупко разрушаются уже при малых значениях  $\alpha$ .

На основе полученного экспериментального материала можно составить картину фазового состояния блок-сополимеров ПАСО – ПЭО.

Область малых ММ (содержаний) ПЭО характеризуется образованием однофазных растворов вследствие взаимной растворимости блоков, о чем свидетельствует единственная температура стеклования  $T_{ci}$ , морфологи-

ческие наблюдения и механические свойства. Резкое снижение  $T_{c1}$  в каждом ряду блок-сополимеров объясняется увеличением пластифицирующей способности ПЭО при увеличении его содержания в системе [11].

Предел совместимости блоков определяется соотношением ММ [11], поэтому в разных рядах блок-сополимеров начало аморфного микрофазового разделения наблюдается при различных составах. При этом  $T_{c1}$  перестает уменьшаться и появляется еще одна температура стеклования  $T_{c2}$ . Значения  $T_{c1}$  и  $T_{c2}$  свидетельствуют о том, что характеризуемые ими аморфные микрофазы представляют собой соответственно раствор ПЭО в ПАСО и раствор ПАСО в ПЭО.

Дальнейшее увеличение молекулярной массы ПЭО в каждом ряду блок-сополимеров сопровождается выделением кристаллической фазы ПЭО, в результате чего система становится трехфазной (две аморфные и одна кристаллическая фаза ПЭО). По мере увеличения степени кристалличности ПЭО состав аморфных фаз в каждом ряду блок-сополимеров непрерывно меняется. Аморфная фаза, в которой преобладает ПАСО, все больше им обогащается, а содержание ПАСО во второй аморфной фазе уменьшается. При этом  $T_{c1}$  и  $T_{c2}$  стремятся к значениям  $T_c$  чистого ПАСО и ПЭО соответственно.

Таким образом, характер фазового разделения в исследованных блок-сополимерах ПАСО – ПЭО качественно подобен фазовому разделению в блок-сополимерах ПА – ПЭО, а имеющиеся некоторые количественные отличия обусловлены различной химической природой жесткого блока.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980.
2. Менсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979.
3. Калашникова В. Г. Особенности структурообразования в кристаллизующихся блок-сополимерах. Научно-технические прогнозы в области полимеров. М.: НИИТЭХИМ, 1978.
4. Годовский Ю. К., Валецкий П. М., Брауде Л. М., Левин Е. И., Шибанов Ю. Д., Виноградова С. В., Коршак В. В. Докл. АН СССР, 1979, т. 244, № 5, с. 1149.
5. Годовский Ю. К., Брауде Л. М., Шибанов Ю. Д., Левин Е. И., Валецкий П. М., Виноградова С. В., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 1, с. 127.
6. Годовский Ю. К., Дубовик И. И., Папков В. С., Валецкий П. М., Долгоносик С. Б., Слонимский Г. Л., Виноградова С. В., Коршак В. В. Докл. АН СССР, 1977, т. 232, № 1, с. 105.
7. Аксенов А. И., Аксенова Т. С., Семенкина Т. М., Перов С. Н., Сторожук И. П., Коршак В. В. Рукопись деп. в ВНИТИ. М., Деп. № 2290-81. Опубл. в РЖХим, 1981, 15, с. 396.
8. Полимерные смеси / Под ред. Поля Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981, т. 1.
9. Коэлов П. В., Папков С. П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М.: Химия, 1982.
10. Годовский Ю. К., Слонимский Г. Л., Гарбар Н. М. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 4, с. 813.
11. Кулезнев В. Н. В кн: Многокомпонентные полимерные системы / Под ред. Голда Р. Ф. М.: Химия, 1974.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
30.XI.1982

#### PHASE COMPOSITION OF POLYBLOCK BLOCK COPOLYMERS OF POLYARYLENE SULFONOXIDE AND POLYETHYLENE OXIDE

Godovskii Yu. K., Volegova I. A., Aksenov A. I.,  
Storozhuk I. P., Korshak V. V.

#### Summary

Temperature transitions in three ranges of polyblock block copolymers of polyarylene sulfonoxide and polyethylene oxide synthesized by various techniques have been studied by scanning calorimetry method. The diagrams of the state are drawn, and phase composition is analysed. The phase composition of block copolymers under study practically does not depend on conditions of synthesis and the nature of the chain extender. Diagrams of the state are qualitatively analogous to those for other block copolymers with close ratio of parameters of solubility of components. Depending on the composition the formation of one-phase solutions, amorphous-amorphous and amorphous-crystalline phase separation are observed. The dependences of the rate of crystallization and of melting point on the composition are discussed, as well as the dependence of morphology and behaviour under uniaxial stretching on the composition.