

УДК 541.64:539.199.542.954

НОВЫЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ЖЕСТКО- И ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ¹

© 2004 г. О. Г. Никольский*, И. И. Пономарев**, Н. С. Перов*, В. А. Мартirosов*,
Е. С. Оболонкова*, Ю. А. Волкова**, А. Л. Русанов**, С. В. Виноградова**

*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

**Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмиянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 15.09.2003 г.
Принята в печать 10.12.2003 г.

Методами релаксационной спектрометрии совместно со структурно-морфологическим и термогравиметрическим анализом исследованы структура и механизм фазового разделения в механической смеси жесткоцепного полинафтоиленимидобензимидазола и гибкоцепного полифенилхиноксалина и в ряду новых растворимых блок-сополимеров на их основе. Установлено, что в отличие от полностью не совместимой механической смеси для сополимеров в зависимости от соотношения и размера блоков имеет место частичное или полное совмещение компонентов, обусловленное главным образом эффектом сополимеризации. Для частично совместимых сополимеров определен состав смешанных фаз и показана возможность формирования анизометрических частиц. На основе блок-сополимеров получены теплостойкие пленочные материалы с высокими механическими характеристиками.

ВВЕДЕНИЕ

Начатые сравнительно недавно исследования смесей полигетероариленов с различающейся жесткостью макроцепей показали возможность получения на их основе “молекулярных композитов”, характеризующихся чрезвычайно высоким уровнем физико-механических свойств [1–3]. Однако серьезные затруднения, связанные с ограниченными возможностями переработки жесткоцепных полимеров, а также трудности совмещения компонентов смеси осложняют развитие работ в этом направлении.

Представляется весьма перспективным целенаправленный поиск новых подобных систем на основе растворимых блок-сополимеров, что позволяет не только значительно улучшить условия переработки, но и создает возможность для более тонкого регулирования их фазового состава, морфологии и свойств.

Выбор в качестве объектов настоящего исследования блок-сополимеров на основе полинафтоиленимидобензимидазола (**ПНИБ**) и полифенилхиноксалина (**ПФХ**) обусловлен тем, что ПНИБ – это новый жесткоцепной высокомолекулярный полимер (сегмент Куна ~18 звеньев [4]), который был использован для получения высокопрочных и высокомодульных пленок “ИПЛОН” с рекордными физико-механическими показателями [5–7], а ПФХ – хорошо известный гетероциклический полимер (сегмент Куна ~2 звена [8]), растворимый в ряде обычных органических растворителей и образующий прочные пленки с высокой деформируемостью [9].

Предварительная оценка совместимости компонентов смеси, основанная на рассмотрении параметров растворимости гомополимеров [10], показала, что в широком интервале составов и молекулярных масс ПНИБ и ПФХ должны быть несовместимы вследствие различия в параметрах растворимости ПНИБ ($\delta = 25.3 \times 10^{-3}$) и ПФХ ($\delta = 20.6 \times 10^{-3}$ Дж^{1/2}/м^{3/2}). (Параметры растворимости были рассчитаны на основе химического строения повторяющегося звена полимера по методу, предложенному в работе [11].) Естественно, по-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-02-16762).

E-mail: gagapon@ineos.ac.ru (Пономарев Игорь Игоревич).

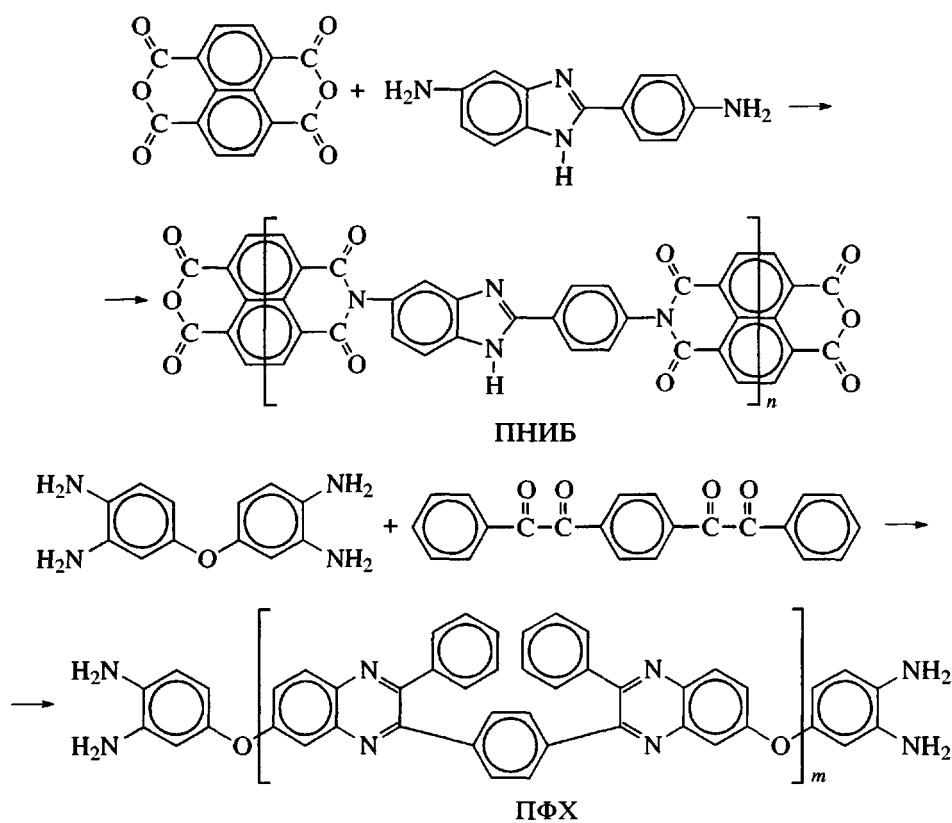
добное предсказание носит условный характер и не учитывает ни предысторию получения образца, ни возможность проявления сильных межмолекулярных взаимодействий между макромолекулами ПНИБ и ПФХ. В случае блок-сополимеров само наличие химических связей между блоками наряду с особенностью химического строения соединительного звена может оказывать заметное влияние на степень совместимости компонентов.

Цель настоящей работы – исследование влияния соотношения компонентов, протяженности блоков и предыстории получения на процессы микрофазового разделения, морфологию и физико-механические свойства блок-сополимеров на основе ПНИБ и ПФХ. При этом можно было ожидать, что пленочные материалы на основе та-

ких сополимеров будут сочетать высокие прочностные и упругие показатели с повышенными деформируемостью и растворимостью, сохраняя высокую тепло- и термостойкость.

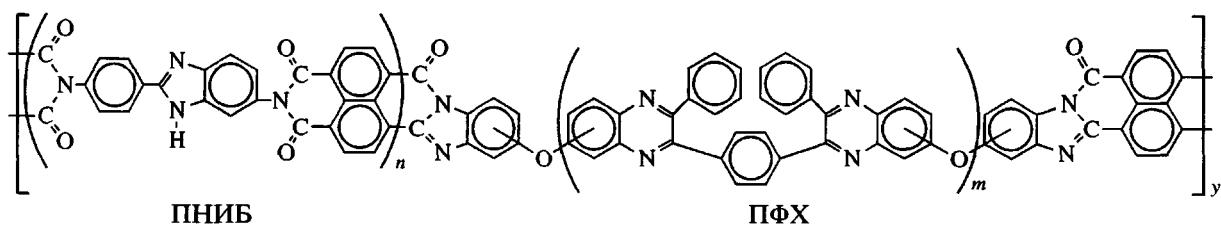
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Высокомолекулярные ($[\eta] = 1.5\text{--}6.0 \text{ дL/g}$ в концентрированной H_2SO_4) блок-сополимеры на основе ПНИБ и ПФХ синтезировали методом высокотемпературной поликонденсации в среде фенолов, которую осуществляли в два этапа. Вначале проводили синтез блоков ПНИБ с концевыми ангидридными группами и блоков ПФХ с концевыми *o*-фенилендиаминными группами:



Загрузку мономеров (диангидрида 1,4,5,8-нафтоилентетракарбоновой кислоты и 5,(6)-амино-2-(*p*-аминофенил)бензимидазола рассчитывали на длину блока $n = 10\text{--}40$. Реакцию вели при 343 К в течение 1.5 ч и при 373 К в течение 4–5 ч в присутствии в качестве катализатора бензойной кислоты.

Олигомеры ПФХ ($m = 5\text{--}40$) синтезировали отдельно, постепенно добавляя раствор 1,4-бис-фенилглиоксалилбензола в хлороформе к раствору 3,3,4,4-тетрааминодифенилового эфира в смеси фенол-*p*-хлорфенол [12]. Затем растворы олигомеровсливали и проводили поликонденсацию при 423 К до образования ярко-красного вязкого раствора сополимера



При этом вследствие химического взаимодействия концевых групп разнородных блоков образовывались нафтоиленбензимидазольные фрагменты.

Пленки ПНИБ и блок-сополимеров ПНИБ–ПФХ отливали из реакционного раствора (пленки смесей полимеров отливали из совместного раствора в смеси фенол : хлороформ (3 : 1 по объему)) на стеклянной подложке и сушили при 373 К и 6–8 ч при 410–420 К в вакууме (“исходные” пленки). Исследовали как исходные пленки, так и образцы, термообработанные при 673 К в течение 1–3 мин в токе аргона.

Механические испытания полученных пленок в режиме растяжения проводили при растяжении со скоростью 1×10^{-4} м/с на разрывной машине 2166Р-5 ("Точприбор", Иваново). Динамические механические исследования выполняли в режиме резонансных колебаний при 200–80 Гц в токе аргона в интервале 80–800 К на образцах размером $24 \times 2 \times 0.05$ мм³. Диэлектрические измерения осуществляли с использованием многочастотного ($50\text{--}1 \times 10^5$ Гц) моста Р5083 ("Точэлектроприбор", Киев) в интервале 80–800 К в воздушной среде и в вакууме (1.33 Па) на образцах диаметром 25 и толщиной 0.05 мм. Структурные исследования проводили на поляризационном микроскопе "Boetius", с помощью растровой и просвещающей электронной микроскопии и на дифрактометре ДРОН-3 (съемка "на отражение"), используя CuK_α -излучение. ТГА выполняли на приборе "Derivatograph-C". Плотность образцов измеряли флотационным методом в смеси толуол– CCl_4 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные рентгенографические исследования исходных гомополимеров ПНИБ и ПФХ, их механической смеси и ряда сополимеров, различающихся соотношением и длинами блоков,

показали, что все исследованные материалы являлись аморфными.

Метод динамического механического анализа позволяет провести более тонкий анализ фазового разделения компонентов в системах с аморфной структурой. Для оценки совместимости компонентов полимерной системы используют температурное положение и ширину пика основного α -релаксационного перехода, определяющего область стеклования каждого компонента. При этом обычно T_c оценивают по температурному положению максимума пика на температурных зависимостях тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta$ или модуля потерь E'' . Узкий температурный интервал стеклования, характерный для гомополимеров, и совпадение температур α -переходов в системе с T_c исходных полимеров свидетельствуют о полном разделении фаз. При увеличении степени взаимодействия компонентов, как правило, наблюдаются расширение температурного интервала стеклования каждого компонента и сближение их T_c . Для состояния, очень близкого к совмещению компонентов, характерно наличие одного, но более широкого, чем у соответствующих гомополимеров, α -пика. Система, однородная на микроскопическом уровне, характеризуется узким α -пиком, температурное положение которого зависит от соотношения компонентов.

На рис. 1 и 2 представлены данные динамических механических и диэлектрических измерений, а также термомеханического анализа для исходных и термообработанных при 673 К пленок ПФХ. Как видно, термообработанная при 673 К пленка ПФХ на температурных зависимостях $\lg \tan \delta$ и $\lg E''$ характеризуется узким интенсивным максимумом потерь при 623 и 608 К соответственно. При этом на температурной зависимости динамического модуля E' наблюдается его резкое понижение (на ~2 порядка), что позволяет отнести рассматриваемый переход к основному α -ре-

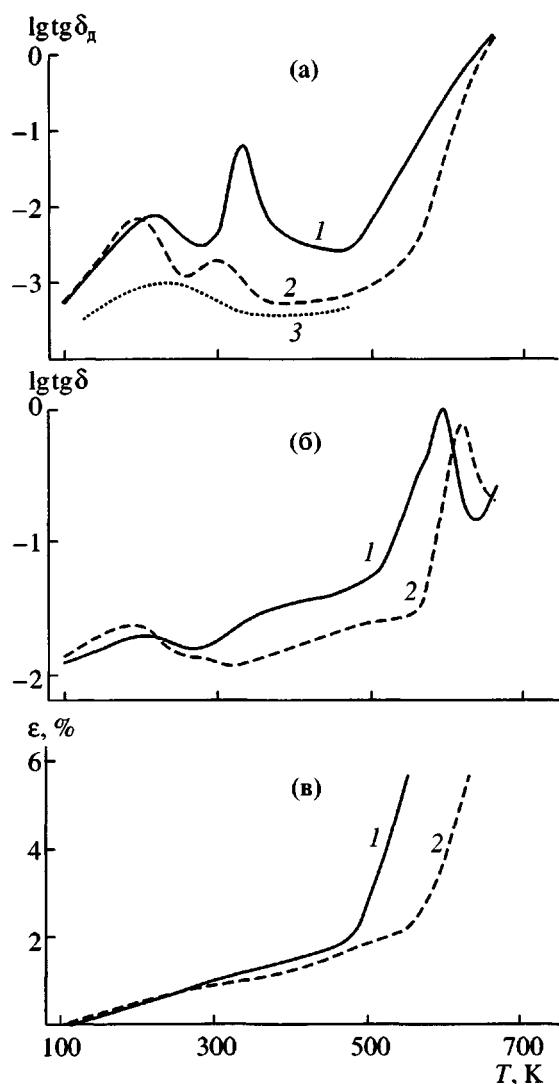


Рис. 1. Температурные зависимости логарифма тангенса угла диэлектрических потерь $\lg \operatorname{tg} \delta_d$ (а), логарифма тангенса угла механических потерь $\lg \operatorname{tg} \delta$ (б) и изменения относительного удлинения ε (в) исходного (1) и термообработанного при 673 К (2, 3) образцов ПФХ. Зависимости 1 и 2 получены в токе аргона и на воздухе соответственно, 3 – в вакууме (1.33 Па).

лаксационному переходу, определяющему область стеклования полимера.

Присутствие в исходных пленках ПФХ остаточного растворителя (согласно данным ТГА, в исходных пленках ПФХ содержится до 12 мас. % низкомолекулярных веществ), который является пластификатором полимера, понижает температуру основного перехода на 35–40 К, что следует из сравнения температурных зависимостей $\lg E''$

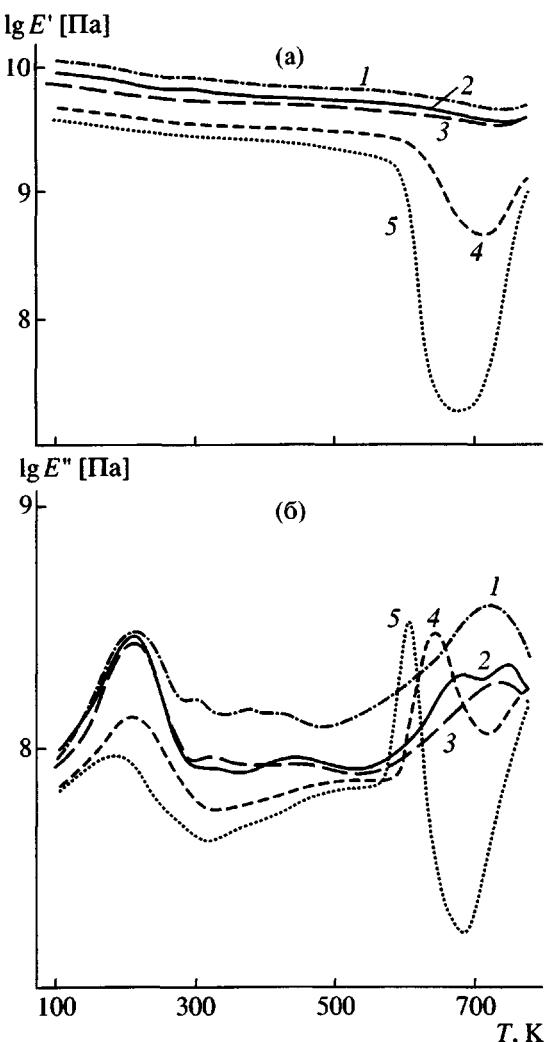


Рис. 2. Температурные зависимости логарифма динамического модуля упругости $\lg E'$ (а) и логарифма модуля потерь $\lg E''$ (б), термообработанных при 673 К пленок ПНИБ (1), ПФХ (5) и блок-сополимеров ПНИБ–ПФХ с соотношением длин блоков 30 : 10 (2), 15 : 5 (3) и 10 : 40 (4).

(рис. 2) и термомеханических кривых (рис. 1) исходного и термообработанного образцов ПФХ. На температурной зависимости $\lg \operatorname{tg} \delta$ виден сложный мультиплетный характер α -перехода (рис. 1) исходного образца ПФХ, что, вероятно, связано с возможностью десорбции остаточного растворителя из объема образца в процессе размораживания молекулярной подвижности пластифицированного полимера и осуществления молекулярных перегруппировок участков цепей в областях полимера, из которых остаточный растворитель десорбировал.

Кроме основного α -перехода для термообработанных пленок ПФХ наблюдаются два вторичных релаксационных перехода. Один из них в виде широкого пика на зависимости $\text{tg } \delta$ с максимумом вблизи 200 К имеет общий характер для всего класса полигетероариленов. Этот переход характеризуется энергией активации ~ 45 кДж/моль и относится к локальному виду молекулярной подвижности. На его температурное положение и интенсивность заметно влияют присутствующие в полимере полярные низкомолекулярные вещества, включая сорбированную влагу воздуха и остаточный растворитель. Вода, как правило, оказывает пластифицирующее влияние на β -переход, что проявляется в смещении максимума β -пика в сторону более низких температур. Данный эффект для ПФХ хорошо виден при сравнении температурных зависимостей логарифма тангенса угла диэлектрических потерь $\lg \text{tg } \delta_d$, полученных в вакууме и на воздухе (рис. 1). Кроме того, вода является причиной появления дополнительных переходов в температурной области ~ 273 – 430 К, а их механизм определяется как возможностью реализации различных состояний сорбированной воды, так и взаимопревращениями между различными типами воды и условиями их десорбции из объема образца в процессе сканирования по температуре.

Другой вторичный переход ПФХ наблюдается вблизи 520 К в виде низкотемпературного плеча к α -пiku (рис. 1 и 2). Его интенсивность и характер проявления на температурной зависимости $\text{tg } \delta$ зависят от предыстории получения образца. С ростом температуры отжига от 420 до 673 К его интенсивность понижается. В отличие от пленок, полученных из фенольных растворителей, исходные пленки ПФХ, отлитые из хлороформа, характеризуются вторичным переходом при 520 К в виде отчетливого максимума потерь. В процессе термообработки до 673 К интенсивность пика при 520 К понижается, и он превращается в плечо к α -пiku ПФХ. Такой характер изменения вторичных переходов от условий получения и термической предыстории образца может свидетельствовать об их связи со структурой ПФХ. Чтобы исключить возможное влияние предыстории получения на температуры переходов, последующие релаксационные измерения были выполнены на образцах, термообработанных при 673 К.

ПНИБ и полинафтоиленбензимидазол (ПНБИ), фрагменты монозвена которого образуют связь между блоками ПНИБ и ПФХ в сополимерах, характеризуются отсутствием четко определенной температуры стеклования. Из рис. 2 на примере ПНИБ видно, что для таких полимеров (в отличие, например, от ПФХ) молекулярная подвижность в области главного релаксационного перехода проявляется в весьма широком интервале температур и имеет ограниченный характер. При этом наблюдается резкое понижение интенсивности перехода с одновременным его расширением и смещением максимума пика в сторону более высоких температур, приходящихся на область начала интенсивной термоокислительной деструкции. Последнее обстоятельство как раз и не позволяет дать точную оценку температуры α -перехода ПНИБ. Можно только предположить, что она будет выше температуры максимума потерь, наблюдавшегося при ~ 720 К. Для оценки температур стеклования высокотеплостойких полимеров можно использовать расчетные схемы. В работе [13] приведены расчетные значения T_c ряда ПНБИ, которые находились в хорошем соответствии с экстраполированными к нулевой механической нагрузке данными квазистатических измерений, проведенными в режиме релаксации напряжения при разных механических нагрузках. Для ПНБИ с кислородным “шарнирным” атомом между гетероциклами было получено значение $T_c = 746$ К. Выполненный в настоящей работе расчет T_c ПНИБ с использованием аналогичной методики расчета [11] дал значение 760 К. Необходимо отметить, что полученное ориентировочное значение T_c ПНИБ, во-первых, относится к квазистатическому режиму испытаний, а, во-вторых, заметно превышает температуру начала его интенсивной термодеструкции [14]. Ниже, анализируя релаксационные данные для сополимеров ПНИБ–ПФХ, мы вернемся к оценке T_c ПНИБ, но уже с помощью динамических механических измерений.

На рис. 3 представлены температурные зависимости $\lg E'$, $\lg E''$ и $\text{tg } \delta$ для ряда сополимеров ПНИБ–ПФХ с эквимольным отношением звеньев, но с различной длиной блоков, и данные для механической смеси с аналогичным мольным отношением ПНИБ : ПФХ. Видно, что как для сополимеров, так и для механической смеси ПНИБ + + ПФХ наблюдаются в каждом случае два основ-

ных перехода, соответствующих их двухфазной структуре. Однако существует принципиальное различие в характере фазового разделения механической смеси и блок-сополимеров на основе ПНИБ и ПФХ. Для механической смеси температуры максимумов α -пиков потерь практически совпадают с соответствующими температурами α -переходов гомополимеров ПНИБ и ПФХ (здесь и далее для оценки T_c будем использовать температуру максимума α -пика на кривой $\lg E''$), что позволяет сделать вывод о полной несовместности ее компонентов. Такой вывод находится в соответствии с результатами предварительно выполненного теоретического анализа для механической смеси ПНИБ и ПФХ. Для блок-сополимеров ПНИБ–ПФХ эквимольного состава характерно смещение T_c ПФХ-фазы в сторону более высоких температур, что позволяет отнести их к системам с частичной совместимостью компонентов. Из рис. 3 видно, что понижение длины блока с 40 до 20 и 10 звеньев ведет к повышению T_c ПФХ-фазы (относительно ПФХ) на 7, 29 и 57 К с одновременным расширением интервала стеклования ПФХ-фазы, оцениваемым по полуширине α -пика потерь. Так, если для ПФХ этот интервал составляет ~ 30 К, то для сополимеров ПНИБ–ПФХ с длиной блоков по 40 и 20 звеньев он увеличивается до ~ 40 и 60 К соответственно.

Тенденция к сближению температур и расширению температурных интервалов основных переходов с уменьшением длины блоков в ряду сополимеров ПНИБ–ПФХ эквимольного состава в случае сополимера ПНИБ–ПФХ с 10 звеньями в каждом блоке приводит к частичному перекрыванию α -пиков с образованием фактически одной широкой области стеклования в виде асимметричного пика потерь, полуширина которого составляет ~ 90 К. На кривой температурной зависимости $\lg E''$ (рис. 3) видно, что асимметрия этого пика связана с наличием у него высокотемпературного плеча, расположенного в области стеклования ПНИБ. Несмотря на то, что сополимер с наиболее короткими блоками (сополимер ПНИБ–ПФХ с 10 звеньями в каждом блоке) по существу имеет только одну, но весьма широкую температурную область стеклования, что свидетельствует о близости его компонентов к совмещению, а значительная протяженность по темпе-

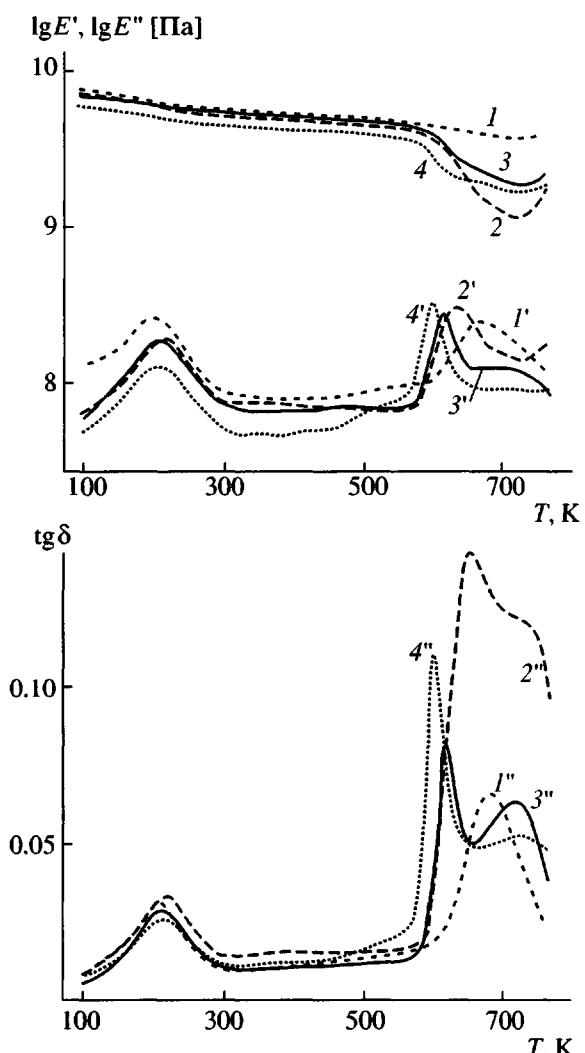


Рис. 3. Температурные зависимости логарифма динамического модуля упругости $\lg E'$ (1–4), логарифма модуля потерь $\lg E''$ (1'-4') и тангенса угла механических потерь $\tg \delta$ (1''–4''), термообработанных при 673 К пленок блок-сополимеров ПНИБ–ПФХ с соотношением длины блоков 10 : 10 (1), 20 : 20 (2), 40 : 40 (3) и механической равномольной смеси ПНИБ + ПФХ (4).

ратуре и бимодальный характер основного перехода (максимум при 670 К и плечо в области ~ 720 К) указывают на присутствие двух аморфных микрофаз. Поскольку сополимер ПНИБ–ПФХ с $n : m = 10 : 10$ содержит жесткие блоки ПНИБ, размер которых существенно меньше величины сегмента Куна ПНИБ (~ 18 звеньев), кинетические условия для его микрофазового разделения определяются главным образом гибкостью ПФХ-блока (сегмент Куна ПФХ включает ~ 2 звена). В этом случае возможно образование двух микрофаз смешанного состава. По крайней

мере, наблюдаемое для сополимера ПНИБ–ПФХ с $n : m = 10 : 10$ высокое значение T_c низкотемпературной ПФХ-фазы, превышающее на ~60 К T_c чистого ПФХ, предполагает включение в ее состав значительного числа звеньев ПНИБ.

Как видно из рис. 2, где приведены температурные зависимости $\lg E'$, $\lg E''$ и $\text{tg}\delta$ для сополимера ПНИБ–ПФХ с $n : m = 10 : 40$, понижение концентрации жесткого блока до ~24 мас. % ведет к формированию только одного основного релаксационного перехода в виде почти симметричного интенсивного пика $\lg E''$ с максимумом при 639 К, полуширина которого (~44 К) не сильно отличается от соответствующей величины для гомополимера. На кривой $\lg E'$ в области основного перехода этого сополимера с повышением температуры вначале резко понижается величина $\lg E'$, затем темп ее уменьшения замедляется и выше 700 К (точка минимума) значения $\lg E'$ расстут. Увеличение $\lg E'$ выше 700 К связано с началом интенсивной термоокислительной деструкции сополимера ПНИБ–ПФХ с $n : m = 10 : 40$ и его структурированием.

Наличие для сополимера ПНИБ–ПФХ с $n : m = 10 : 40$, в котором концентрация жестких блоков относительно невелика (~24 мас. %), только одного главного релаксационного перехода при 639 К свидетельствует о его практически однофазной структуре. Поскольку увеличение длины ПФХ-блока от 10 до 40 звеньев не вносит принципиального изменения в его гибкость (сегмент Куна ПФХ состоит из ~2 звеньев, что существенно меньше длины блоков сополимеров ПНИБ–ПФХ), можно предположить, что переход от микрогетерогенной системы ($n : m = 10 : 10$) к практически гомогенной ($n : m = 10 : 40$), связан главным образом с уменьшением концентрации жесткого блока от ~55 до ~24 мас. %.

На рис. 2 представлены температурные зависимости $\lg E'$ и $\lg E''$ двух, различающихся по длине блоков, сополимеров ПНИБ–ПФХ с более высоким содержанием жестких блоков (~78 мас. %). Видно, что характер области основной релаксации для сополимеров ПНИБ–ПФХ с $n : m = 30 : 10$ и

15 : 5 различен. Для первого можно выделить два основных перехода, которые на температурной зависимости $\lg E''$ наблюдаются в виде двух отчетливых максимумов при 673 и ~720–730 К. Такое поведение характерно для систем с микрогетерогенной структурой. Присутствие на температурной зависимости $\lg E''$ сополимера с $n : m = 15 : 5$ только одного основного пика потерю при ~730 К свидетельствует об его однофазности.

Для однофазных систем (типа совместимых полимерных смесей и статистических сополимеров), в которых роль сильных специфических межмолекулярных взаимодействий относительно невелика, зависимость T_c системы от состава обычно достаточно хорошо описывается уравнениями типа Фокса [10, 15]: $1/T_c = w_1/T_{c1} + w_2/T_{c2}$, где w_1 и w_2 – массовая доля компонентов, а T_{c1} и T_{c2} – их температура стеклования.

Такого же типа уравнения можно использовать и для ориентированного анализа состава фаз в частично совместимых системах. Имея точные значения T_c ПФХ и сополимера ПНИБ–ПФХ с $n : m = 10 : 40$, а также T_c сополимера ПНИБ–ПФХ с $n : m = 15 : 5$, можно по уравнению Фокса приближенно рассчитать T_c ПНИБ. Были получены близкие значения T_c ПНИБ, равные 775 и 770 К соответственно.

Поскольку последнее значение T_c ПНИБ вследствие высокой температуры основного перехода сополимера ПНИБ–ПФХ с $n : m = 15 : 5$ ($T_c \sim 728$ К) и возможного влияния на ее значение процессов термодеструкции может быть недостаточно точным, в дальнейших расчетах мы будем использовать T_c ПНИБ, равную 775 К.

В таблице приведены результаты приближенного расчета состава ПФХ-фазы в ряду сополимеров ПНИБ–ПФХ. Из данных таблицы следует, что для сополимеров с эквимольным соотношением ПНИБ : ПФХ с уменьшением числа звеньев в гибком блоке от 40 до 20 и 10 возрастает концентрация жестких звеньев, включенных в состав ПФХ-фазы, от 5 до 21 и 39 мас. %. Для сополимера ПНИБ–ПФХ с $n : m = 30 : 10$ эта величина достигает 46 мас. %.

Состав блок-сополимеров ПНИБ–ПФХ, их характеристическая вязкость, температура стеклования $T_c^{\text{ПФХ}}$ ($T_{\max}^{E''}$) и состав ПФХ-микрофазы

Соотношение для длины блоков ПНИБ–ПФХ $n : m$	Содержание ПФХ, мас. %	Характеристическая вязкость в концентрированной H_2SO_4 при 298 К и концентрации раствора 0.2–0.5 мас. %, дL/g	Температура стеклования ПФХ-фазы, К	Содержание ПНИБ в микрофазе ПФХ, мас. %
40 : 40	46.2	6.0	615	5
20 : 20	45.7	3.3	635	21
10 : 10	44.6	2.6	660	39
30 : 10	22.1	5.7	670	46
ПФХ	100	1.2	605	0
ПНИБ	0	7.0	775*	—

* Температура стеклования ПНИБ, полученная из уравнения Фокса для сополимера ПНИБ–ПФХ с $n : m = 10 : 40$.

Известно [10], что для многокомпонентных систем с частичной или полной совместимостью компонентов при анализе зависимости изменения плотности от состава превышение значений плотности над аддитивными величинами указывает на возможность проявления сильных межмолекулярных взаимодействий, способствующих лучшей упаковке макромолекул. Из рис. 4 видно, что плотности блок-сополимеров ПНИБ–ПФХ близки к аддитивным значениям, что может свидетельствовать о преобладающем вкладе в наблюдаемую частичную или полную совместимость блоков ПНИБ и ПФХ не сильных межмолекулярных взаимодействий, а химических связей между разнородными блоками.

Для многокомпонентных материалов, находящихся в переходной области от блок-сополимеров к статистическим сополимерам и близких к совмещению, встречается выражение, что они находятся “на краю совместимости” [16]. Именно для таких материалов предполагается возможность реализации высоких физико-механических свойств главным образом вследствие морфологических особенностей системы [16, 17]. Как показывают результаты электронно-микроскопического исследования, морфология блок-сополимеров на основе ПНИБ и ПФХ в отличие от их механической смеси характеризуется наличием анизометрических частиц с поперечным размером 70–100 нм. На рис. 5 представлены данные, характеризующие влияние состава и протяженности блоков на механические свойства термообработанных при 673 К пленок сополимеров ПНИБ–

ПФХ. Видно, что сополимеры, содержащие до 50 мас. % ПФХ, имеют высокие деформационно-прочностные свойства: разрывную прочность 240–330 МПа, относительное удлинение 30–42% и модуль Юнга 3–5 ГПа. При этом необходимо от-

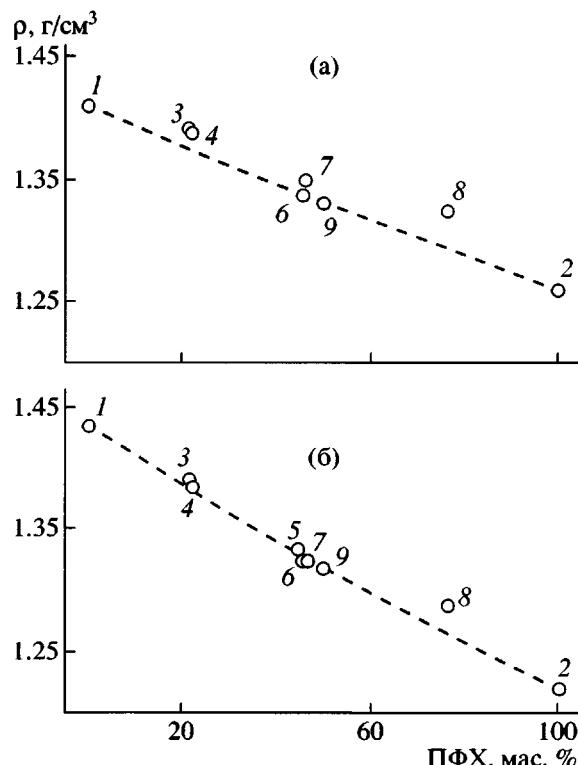


Рис. 4. Зависимость плотности ρ исходных (а) и термообработанных при 673 К (б) пленок от состава и соотношения длины блоков. Здесь и на рис. 5: 1 – ПНИБ, 2 – ПФХ, 3–8 – сополимеры ПНИБ–ПФХ с $n : m = 15 : 5$ (3), 30 : 10 (4), 10 : 10 (5), 20 : 20 (6), 40 : 40 (7) и 10 : 40 (8); 9 – механическая смесь ПНИБ + ПФХ.

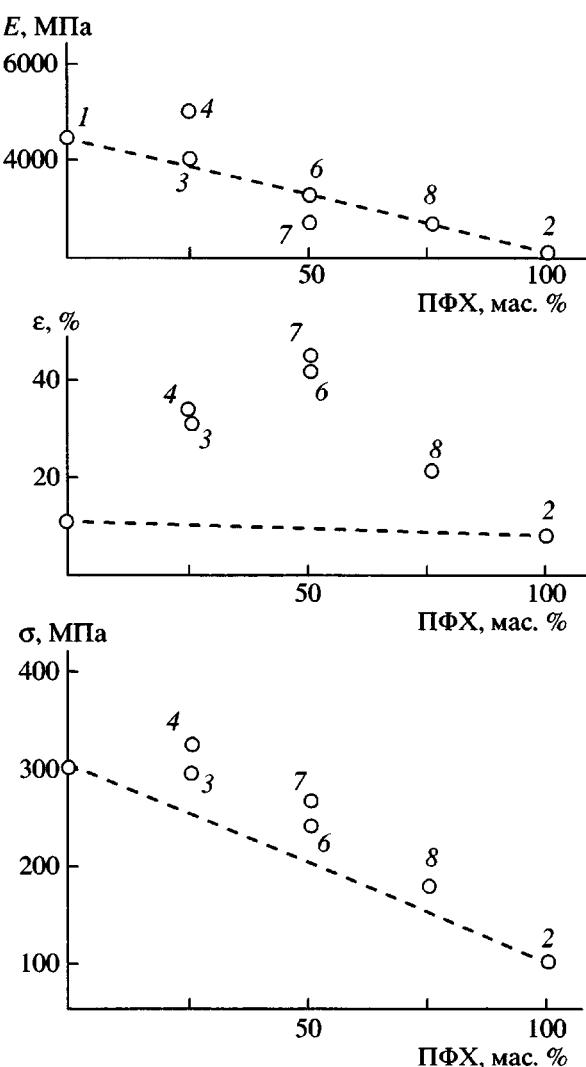


Рис. 5. Зависимости разрывной прочности σ , модуля упругости E и относительного удлинения при разрыве ϵ от состава блок-сополимеров ПНИБ-ПФХ.

метить, что для сополимеров ПНИБ-ПФХ характерно не только превышение значений разрывной прочности над аддитивными величинами, но и значительное (в 2–4 раза) увеличение их деформируемости по отношению к гомополимерам ПНИБ и ПФХ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Wiff D.R., Timms S., Helminiak T.E. // Polym. Eng Sci. 1987. V. 27. № 6. P. 424.
- Yamada K., Uchida M., Takayanagi M., Goto K. // J. Appl. Polym. Sci. 1986. V. 32. № 5. P. 5231.
- Chuah H.H., Tan L.-S., Arnold F.E. // Polym. Eng Sci. 1989. V. 29. № 2. P. 107.
- Погодина Н.В., Евлампиева Н.П., Цветков В.Н., Коршак В.В., Виноградова С.В., Русанов А.Л., Пономарев И.И. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 301. № 4. С. 905.
- Никольский О.Г., Пономарев И.И., Русанов А.Л., Виноградова С.В., Левин В.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 31. № 8. С. 636.
- Ponomarev I.I., Nikolsky O.G. // Polyimides and Other High-Temperature Polymers / Ed. by Abadie M., Sillion B. Montpellier: Elsevier, 1991. P. 207.
- Пономарев И.И., Никольский О.Г., Волкова Ю.А., Захаров А.В. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 9. С. 1429.
- Ронова И.А. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: Тверской гос. ун-т, 1995.
- Hergenrother P.M. // J. Macromol. Sci., Revs. 1979. V. 6. № 1. P. 46.
- Полимерные смеси / Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981. Т. 1. С. 549.
- Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Мир, 1976. С. 248.
- Ponomarev I.I., Nikol'skii O.G., Volkova Yu.A., Rusanov A.L., Perov N.S., Zacharov A.V. // 3 Eur. Techn. Symp. on Polyimides and High-Temperature Polymers (STEPI 3). Montpellier, 1993.
- Тодадзе Т.В., Аскадский А.А., Слонимский Г.Л., Русанов А.А., Берлин А.М., Фидлер С.Х., Лекае Т.В., Грибова И.А., Тодадзе М.С., Виноградова О.В., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 3. С. 558.
- Никольский О.Г., Пономарев И.И., Перов Н.С., Мартыров В.А., Жуков В.П., Оболонкова Е.С., Булкин А.Ф., Захаров А.В., Скуратова Н.А., Русанов А.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 9. С. 1473.
- Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978.
- Li C., Yu X., Speckhard T.A., Cooper S.L. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1988. V. 26. № 2. P. 315.
- Менсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979. С. 440.

New Block Copolymers Based on Rigid- and Flexible-Chain Polyheteroarylenes

O. G. Nikol'skii*, I. I. Ponomarev**, N. S. Perov*, V. A. Martirosov*,
E. S. Obolonkova*, Yu. A. Volkova**, A. L. Rusanov**, and S. V. Vinogradova**

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

**Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

Abstract—For the mechanical blend of a rigid-chain poly(naphthyleneimidobenzimidazole) and a flexible-chain poly(phenylquinoxaline) and a series of new soluble block copolymers based on them, the structure and mechanism of phase separation were studied by relaxation spectrometry, structural-morphological analysis, and thermogravimetry. It was shown that in the case of copolymers, in contrast to the fully incompatible mechanical blend, a partial or complete compatibility of the components exists, depending on the ratio and size of blocks, which is primarily associated with the effect of copolymerization. For partially compatible copolymers, the composition of mixed phases was determined and the possibility of formation of anisometric particles was demonstrated. Heat-resistant film materials with good mechanical characteristics were prepared based on block copolymers.