

УДК 534.222

АКУСТИЧЕСКИЕ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВОГО ЖЕСТКОЦЕПНОГО ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНА

© 2003 г. О. Г. Никольский, И. И. Пономарев*, Н. С. Перов, В. А. Мартиросов

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

117393 Москва, ул. Профсоюзная 70

E-mail: mart@ispm.ru

**Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН*

117813 Москва, ул. Вавилова 28

Поступила в редакцию 28.10.2002 г.

Исследованы структурно-релаксационные и упруго-прочностные свойства жесткоцепных полигетероариленов, содержащих в макроцепях высокополярные функциональные группы, которые способны образовывать сильные межмолекулярные связи, в том числе с полярными низкомолекулярными веществами (остаточный растворитель, вода). Использованы методы акустической и диэлектрической спектроскопии. Детально изучены свойства недавно полученного полигетероарилена – полинафтоиленимидобензимидазола. Показано, что для таких жесткоцепных полимеров сохраняется возможность проявления локальных и крупномасштабных молекулярных перегруппировок при температурах значительно ниже температуры стеклования. Получена температурно-частотная диаграмма релаксационных переходов, определены их энергии активации. Рассмотрены возможные механизмы молекулярной динамики.

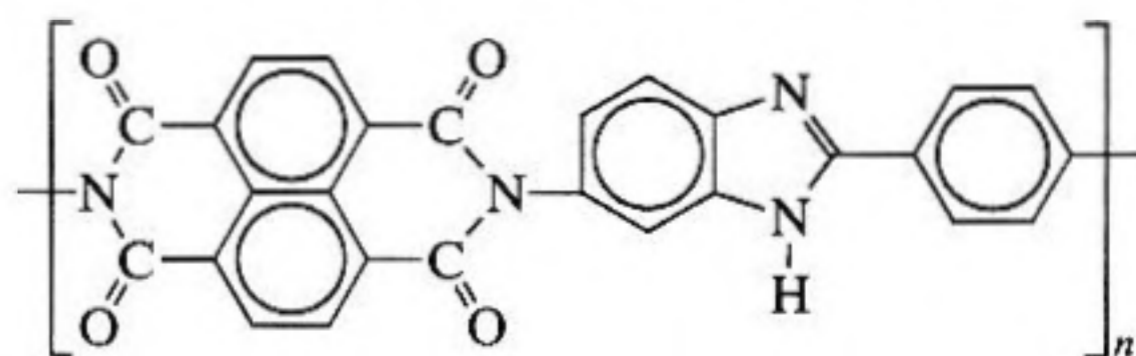
В настоящее время большой интерес привлекают исследования структуры и физических свойств теплостойких полигетероариленов (ПГА), обладающих чрезвычайно высоким комплексом физико-механических характеристик как при повышенных (до 673 К), так и при весьма низких (гелиевых) температурах. Помимо уникальных механических свойств, таким материалам присущи предельные для полимеров термо-, тепло-, свето-, радиационная и химическая стойкость. Однако существовавшие до сих пор жесткоцепные полимеры были нерастворимыми, что затрудняло их переработку. Лишь недавно были синтезированы растворимые жесткоцепные ПГА. При этом в литературе [1, 2] практически отсутствуют данные о структуре, молекулярной динамике и макросвойствах таких полимеров. Остается невыясненной связь измеряемых параметров с химическим строением этих полимеров, несмотря на постоянный интерес к физическим и конкретно акустическим исследованиям различных полимерных систем [3–6].

Изучение уникальных физических свойств ПГА необходимо с целью определения областей их первоочередного использования в промышленности и технологиях. Акустические методы исследования структуры и свойств ПГА обещают быть весьма эффективными, однако работ с их применением до сих пор не проводилось.

Важной особенностью химического строения полинафтоиленимидов является наличие в их

структуре сильнополярных групп, приводящих не только к усилению внутри- и межмолекулярного взаимодействия, но и способных удерживать значительное количество полярных низкомолекулярных веществ (НМВ), в том числе воду и остаточный растворитель. Активно взаимодействуя с функциональными группами полимера, НМВ могут оказывать влияние на систему межмолекулярных связей в полимере, а значит, на его структуру и макросвойства.

Основной целью настоящей работы является получение экспериментальных данных, необходимых для установления связи между микроструктурой, молекулярной динамикой новых полимерных материалов и их деформационно-прочностными, диэлектрическими, иными макроскопическими свойствами. Данная программа реализована на примере нового растворимого жесткоцепного ПГА – полинафтоиленимидобензимидазола (ПНИБ) общей формулы:



Полимер получен посредством высокотемпературной поликонденсации в органических растворителях [7]. Величина сегмента Куна согласно [7] составляет 32 ± 1 нм, его молекулярная масса превышает 10^5 .

Предполагалось, что комплексное исследование структурных, релаксационных и механических свойств позволит, во-первых, определить условия и особенности возникновения в жесткоцепных ПГА интенсивного молекулярного движения в стеклообразном состоянии (когда для обычных жесткоцепных полимеров молекулярная подвижность вырождена). Во-вторых, получить экспериментальные данные, необходимые для анализа механизма молекулярной динамики как в отсутствие, так и при наличии в объеме полимера полярных низкомолекулярных веществ, а также механизма формирования избыточного свободного объема при удалении НМВ без потери уникально высокого комплекса физико-механических свойств ПГА.

Пленки для исследования были получены поливом реакционного раствора на стеклянную подложку с последующей сушкой при 393–413 К в течение 10–12 ч в вакууме (~1.33 Па) с остаточным содержанием по данным термогравиметрического анализа до 15–18 мас. % фенола.

Некоторые из исходных пленок экстрагировали в смеси ацетон – метиловый спирт с последующей сушкой в вакууме в приведенных выше условиях с остаточным содержанием фенола менее 1 мас. % (экстрагированные пленки).

Механические испытания пленок ПНИБ в режиме растяжения со скоростью $v = 10^{-4}$ м/с проводили на разрывной машине марки 2166 Р-5.

Диэлектрические измерения были проведены с использованием многочастотного (50 Гц–100 кГц) моста Р-5083 (“Точэлектроприбор”, г. Киев) в интервале температур 80–800 К в воздушной среде и в вакууме (1.33 Па) на образцах диаметром 25 и толщиной 0.05 мм.

Рентгенографические исследования проводили по отражению на дифрактометре ДРОН-3 и на просвет на дифрактометре ДРОН-1 при температурах 193–600 К. Для определения плоскостной ориентации получали фоторентгенограммы в плоско-кассетной камере на установке УРС-55. Во всех случаях использовали CuK_α -излучение.

Плотность образцов была измерена флотационным методом в смеси толуол–четырехлористый углерод.

Акустические измерения были выполнены на низких звуковых частотах 100–200 Гц в воздушной среде и в потоке инертного газа (аргона) в интервале температур 80–800 К на образцах размером $24 \times 2 \times 0.05$ мм³.

Для проведения этих измерений нами создан новый автоматизированный акустический стенд, позволяющий исследовать свойства полимерных материалов в режиме резонансных колебаний в широком интервале температур, статических и динамических механических нагрузок. Колеба-

ния растяжения – сжатия происходили при наложении контролируемых статических нагрузок.

Функциональная схема акустического стенда приведена на рис. 1а. В состав стенда входят следующие узловые элементы: задающий колебательный контур, измерительный колебательный контур, динамометрический узел, узел регулирования и задания температуры.

Принципиальные отличия настоящей методики от известных у нас в стране и за рубежом:

1) сочетание дилатометрической и резонансной методик позволило существенно повысить точность измерений;

2) варьирование статической и динамической механической нагрузки с одновременной записью коэффициента линейного термического расширения создало возможность более точно идентифицировать природу молекулярных движений и их связь со структурой и физико-механическими свойствами материала;

3) реализована возможность исследования акустических свойств непосредственно в процессе деформирования полимерного материала.

Акустическая часть стенда моделировалась простейшей системой с двумя степенями свободы, изображенной на рис. 1б. Уравнения движения для нее записываются следующим образом:

$$\begin{aligned} m_1 \ddot{x}_1 + (k_1^* + k_0^*)x_1 - k_0^* x_2 &= F_1(t), \\ m_2 \ddot{x}_2 + (k_b^* + k_0^*)x_2 - k_0^* x_1 &= 0, \end{aligned} \quad (1)$$

где m_1 – масса всех подвижных частей между образцом и вибратором (нижний зажим, два штока с системой их крепления к мембранам вибратора и сами мембраны), m_2 – масса всех подвижных частей между образцом и тензометрической балкой (верхний зажим, шток и сама балка), x_1 и x_2 – смещения относительно положения равновесия масс m_1 и m_2 соответственно, k_1 , k_0 и k_b – коэффициенты упругости мембран вибратора, образца и тензометрической балки соответственно, $F_1(t)$ – приложенная внешняя сила. В дальнейшем ограничимся анализом гармонических колебаний. Чтобы учесть диссипативные процессы, будем считать все коэффициенты упругости комплексными и пометим их звездочкой.

Анализ модели (1) проводится ниже для того, чтобы получить выражения для компонент комплексного модуля упругости.

Очевидно, что колебания в системе будут состоять из собственных и вынужденных. Ищем частное решение уравнений (1) в виде:

$$\begin{aligned} x_1 &= X_1 \exp(i\omega t), \quad x_2 = X_2 \exp(i\omega t), \\ F_1(t) &= F_1 \exp(i\omega t), \end{aligned}$$

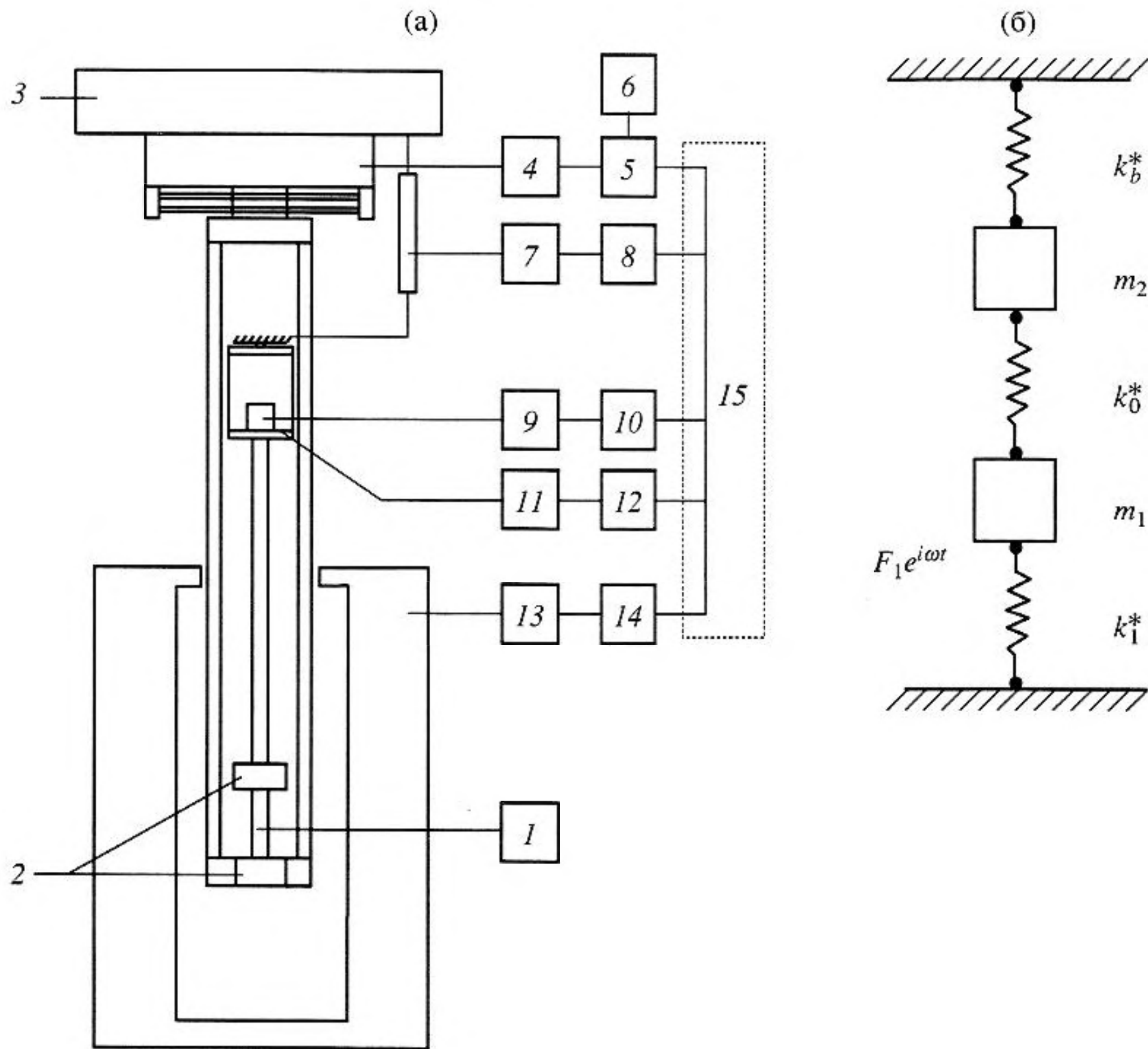


Рис. 1. а – функциональная схема акустического стенда: 1 – образец, 2 – зажимы, 3 – подвижная траверса, 4–6 – динамометрическая система задания гармонических колебаний, 7–8 – система измерения смещений, 9–10 – система регистрации гармонических колебаний, 11–12 – тензометрическая система контроля и регулирования статической нагрузки, 13–14 – система контроля и регулирования температуры, 15 – система управления и обработки информации; б – эквивалентная схема акустического стенда.

где X_1 и X_2 – комплексные амплитуды смещения масс m_1 и m_2 соответственно. Из системы (1) получаем пару алгебраических уравнений:

$$(k_1^* + k_0^* - \omega^2 m_1)X_1 - k_0^* X_2 = F_1,$$

$$-k_0^* X_1 + (k_b^* + k_0^* - \omega^2 m_2)X_2 = 0.$$

Уравнение для определения собственных частот ω_1 и ω_2 запишется следующим образом:

$$\begin{vmatrix} k_1^* + k_0^* - \omega^2 m_1 & -k_0^* \\ -k_0^* & k_b^* + k_0^* - \omega^2 m_2 \end{vmatrix} = 0.$$

При этом члены уравнения (1) $k_0^* x_2$ и $k_0^* x_1$ характеризуют упругую связь между парциальными си-

стемами, поэтому можно ввести безразмерный коэффициент упругой связи:

$$\gamma = \frac{k_0^{*2}}{(k_1^* + k_0^*)(k_b^* + k_0^*)},$$

который характеризует отношение средней энергии связи к средней энергии в парциальных системах. Формально два контура всегда связаны друг с другом. Но если в системе имеется связь одного вида (как в нашем случае), то можно установить условия, при которых связь не влияет существенно на колебания в отдельных парциальных системах. Для систем с упругой связью это будет при таких значениях γ , которые удовлетворяют условию

$$(n_1^2 - n_2^2)^2 \gg 4\gamma n_1^2 n_2^2,$$

где n_1 и n_2 – парциальные частоты системы.

Л.И. Мандельштам, анализируя этот вопрос [8], ввел понятие связанности систем и предложил ввести следующую величину – коэффициент связанности:

$$\sigma = \gamma \frac{2n_1 n_2}{|n_1^2 - n_2^2|}.$$

Смысл введения коэффициента связанности заключается в том, что не только величина сил связи (γ) существенно определяет характер взаимодействия между системами, но и близость парциальных частот друг к другу. Следовательно, колебания можно считать разделенными, если связанность (но не связь) очень мала, то есть $\sigma \rightarrow 0$.

Подбирая параметры системы таким образом, чтобы

$$(k_1^* + k_0^*)(k_b^* + k_0^*) \gg k_0^{*2}$$

и, соответственно, $n_1 = 60$ и $n_2 = 500$ Гц, получаем $\sigma < 0.65 \times 10^{-3}$.

Столь малая величина коэффициента связанности позволяет колебательный процесс в каждом контуре рассматривать как в изолированной системе с одной степенью свободы. В этом случае выражение для комплексной амплитуды ускорения применительно к m_2 таково:

$$\bar{a} = \bar{X}_2 = \frac{-F_1 \omega^2}{-\omega^2 + \frac{k_b^* + k_0^*}{m_2}}. \quad (2)$$

Раскрываем $k_b^* = k_b(1 - itg \delta_b)$ и $k_0^* = k_0(1 - itg \delta_0)$ и подставляем в (2).

В результате получим

$$a = -\frac{\omega^2 F_1}{\sqrt{(\omega_2^2 - \omega^2)^2 + (\omega_0^2 tg \delta_0 + \omega_b^2 tg \delta_b)^2}},$$

где $\omega_2^2 = (k_0 + k_b)/m_2$; $\omega_0^2 = k_0/m_2$; $\omega_b^2 = k_b/m_2$.

Учитывая, что при резонансе [8] $\omega \equiv \omega_2$ и

$$a_{res} = -\omega_2^2 F_1 / \alpha, \quad (3)$$

где $\alpha = \omega_0^2 tg \delta_0 + \omega_b^2 tg \delta_b$, а при расстройке $a_{res} / \sqrt{2}$, обозначив $p = \omega^2$, получим обычное квадратное уравнение относительно p :

$$(2\alpha^2 - \omega_2^4)p^2 + 2\omega_2^6 p + \omega_2^4(\omega_2^4 + \alpha^2) = 0.$$

Решив его и обозначив $p_1^2 - p_2^2 = 2\Delta\omega\omega_2$, с учетом $\omega_2^4 \gg 2\alpha^2$, получим выражение для тангенса угла механических потерь:

$$tg \delta = tg \delta_0 = \frac{\omega_2 \Delta\omega}{\omega_0^2} - \frac{\omega_b^2}{\omega_0^2} tg \delta_b, \quad (4)$$

а поскольку $\omega_0^2 = \omega_2^2 - \omega_b^2$, отсюда имеем:

$$tg \delta = \frac{\omega_2 \Delta\omega}{\omega_2^2 - \omega_b^2} - \frac{\omega_b^2}{\omega_b^2} tg \delta_b. \quad (5)$$

Динамический модуль упругости образца $E' = k_0 l / S$, где l – длина образца, S – площадь его поперечного сечения, находится из связи:

$$\frac{k_0 + k_b}{m_2} = \omega_2^2 \text{ или } k_0 = m_2(\omega_2^2 - \omega_b^2).$$

В итоге получим

$$E' = \frac{l}{S}(\omega_2^2 - \omega_b^2)m_2$$

и, измерив плотность образца ρ , выражение для продольной (“стержневой”) скорости звука $c = \sqrt{E'/\rho}$.

Значения k_b , m_2 и $tg \delta$ определяли при тарировке. При этом для определения k_b и m_2 получали зависимость $1/\omega_2^2 = f(\Delta m)$, где Δm – дополнительная масса к m_2 . Выбирая низкоимпедансный образец и тем самым обеспечивая условие $k_b \gg k_0$, находим искомые значения k_b и m_2 из тангенса угла наклона и значения отрезка, отсекаемого на оси ординат соответственно. Для определения $tg \delta_2$ использовали образцы в виде стальных пружин с частотными характеристиками, лежащими в рабочем диапазоне 100–200 Гц.

Дифрактограммы ПНИБ характеризуются слабо выраженными аморфными гало с $d_1 \sim 0.73$, $d_2 \sim 0.5$ и $d_3 \sim 0.35$ нм. При повышении температуры до 600 К наблюдаемые гало постепенно размываются. Последующее охлаждение до 193 К не приводит к изменению дифракционной картины. Рентгенографический анализ пленок “в лоб” и “в бок” показал, что они изотропны и имеют слабую плоскостную ориентацию.

На рис. 2 представлены кривые растяжения исходных пленок ПНИБ, полученные в широком температурном интервале, а на рис. 3 – температурные зависимости разрывной прочности, относительного удлинения при разрыве и модуля Юнга. Из рассмотрения этих данных видно, во-первых, что исследуемые пленки обладают весьма высокими прочностными свойствами и, во-вторых, что эти свойства сохраняются в широком ин-

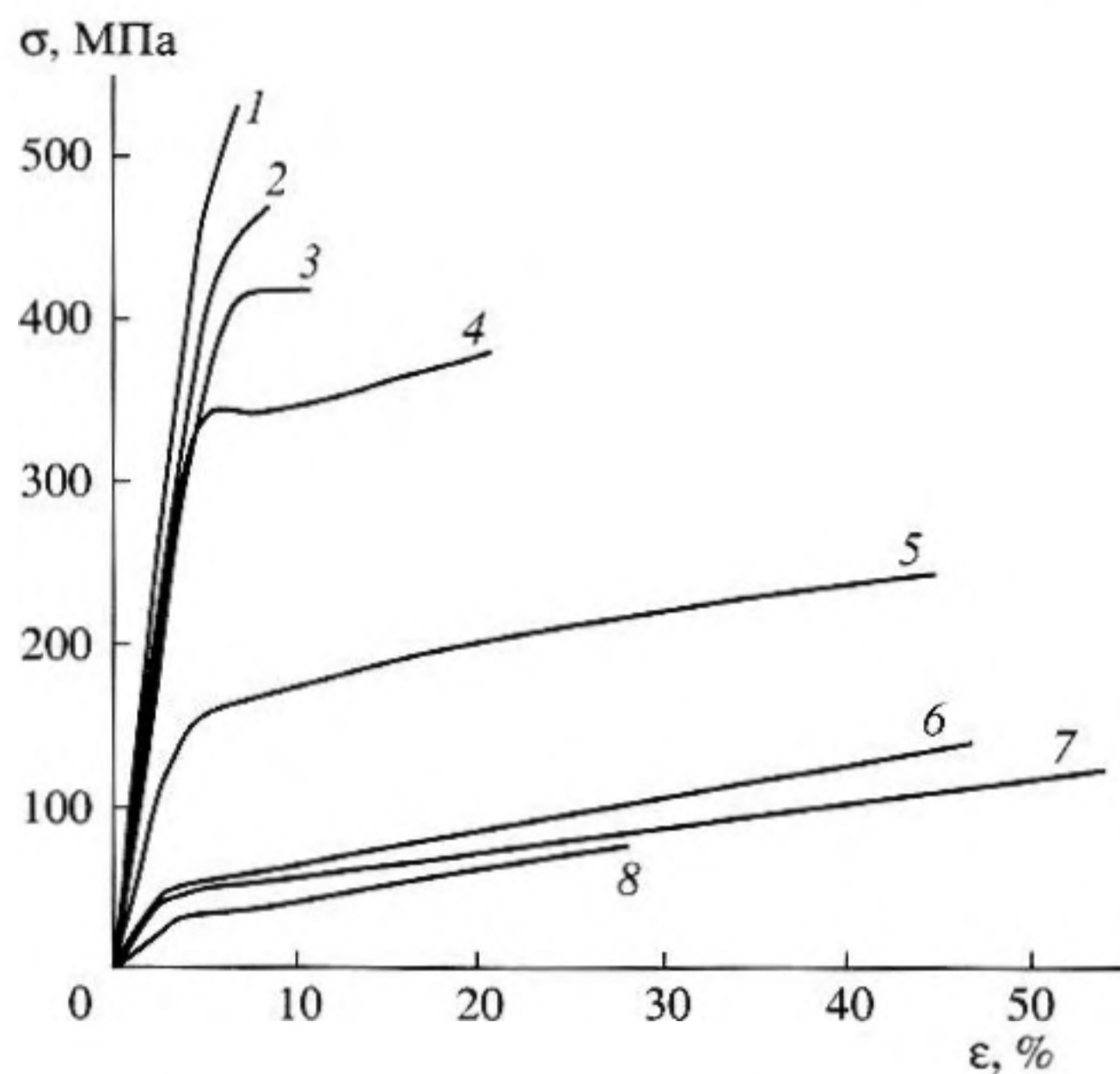


Рис. 2. Кривые растяжения пленки ПНИБ, полученные при температурах: 1 – 173, 2 – 223, 3 – 253, 4 – 293, 5 – 373, 6 – 473, 7 – 573, 8 – 673 К.

тервале температур (пленки сохраняют свою работоспособность до температур порядка 650–670 К).

Такие высокие механические свойства изучаемых пленок и сохранение их работоспособности в широком интервале температур могут определяться структурой и характером развития молекулярной подвижности в ПНИБ.

С целью установления связи молекулярной динамики с макросвойствами пленок методами акустической и диэлектрической релаксации проведено детальное исследование температурных зависимостей параметров, описывающих релаксационный спектр этого полимера в зависимости от предистории получения пленки.

На рис. 4 приведены температурные зависимости “стержневой” скорости звука c и тангенса угла механических потерь $\text{tg} \delta$ для экстрагированных пленок. Видно, что при увеличении температуры вблизи 80 К начинается размораживание молекулярной подвижности, которую мы определили как β -релаксационный переход. (Отметим, что принятая нами номенклатура переходов относит к группе β -релаксационных переходов молекулярную подвижность, связанную с различными модами движения основных цепей макромолекул.) Наблюдаемый β -переход проявляется как перегиб на температурной зависимости c , а также в виде широкого отчетливого пика с максимумом при ~ 193 К на температурной зависимости $\text{tg} \delta$. Вблизи 273 К β -релаксационный процесс прерывается интенсивной областью по-

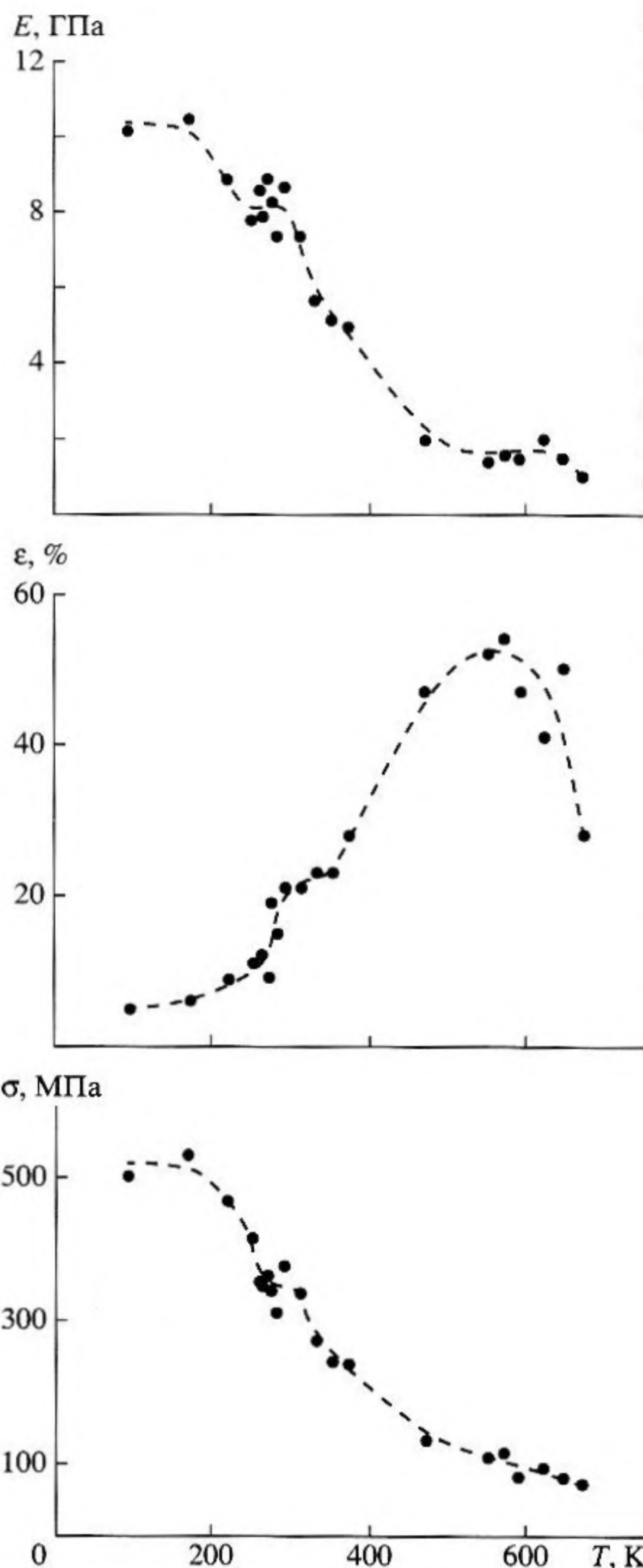


Рис. 3. Температурные зависимости разрывной прочности (σ), относительного удлинения при разрыве (ϵ) и модуля Юнга (E) пленки ПНИБ.

терь механической энергии. Эта область, назовем ее промежуточной областью потерь, не является релаксационной, так как при диэлектрических измерениях (рис. 5) не проявляет частотной зависимости, а поскольку в релаксационном спектре ПНИБ, снятом в режиме охлаждения, этот переход не наблюдается, то его можно отнести к де-

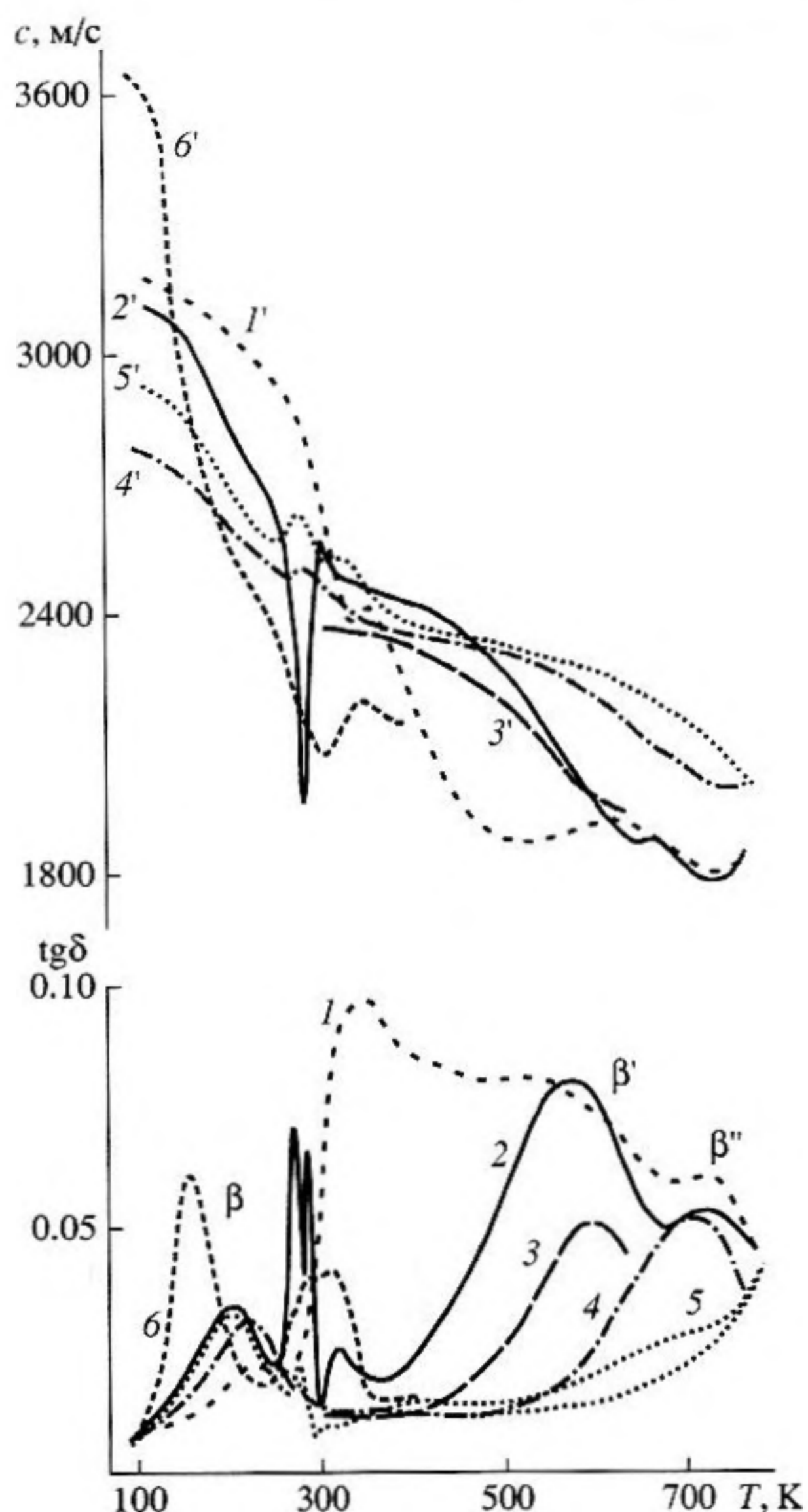


Рис. 4. Температурные зависимости “стержневой” скорости звука c и тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ пленок ПНИБ с различной предысторией получения: 1, 1' – исходная пленка; 2, 2' – пленка, экстрагированная от НМВ; 3, 3' – пленка, экстрагированная от НМВ с последующим отжигом при 573 К; 4, 4' – она же после отжига при 623 К, 5, 5' – она же после отжига при 773 К (приведены кривые нагревания и охлаждения); 6, 6' – пленка после отжига при 623 К и выдержки в воде 1 сутки.

сорбции воды из объема образца. Выше ~ 373 К промежуточная область потерь переходит в широкий β' -пик с максимумом при ~ 560 К, которому отвечает монотонное снижение c . Наиболее высокотемпературный β'' -переход характеризуется максимумом $\text{tg}\delta$ вблизи 730 К.

Поскольку температура стеклования (T_g) ПНИБ лежит выше температуры начала интенсивных химических процессов в полимере (термоокислительная деструкция), мы провели ориенти-

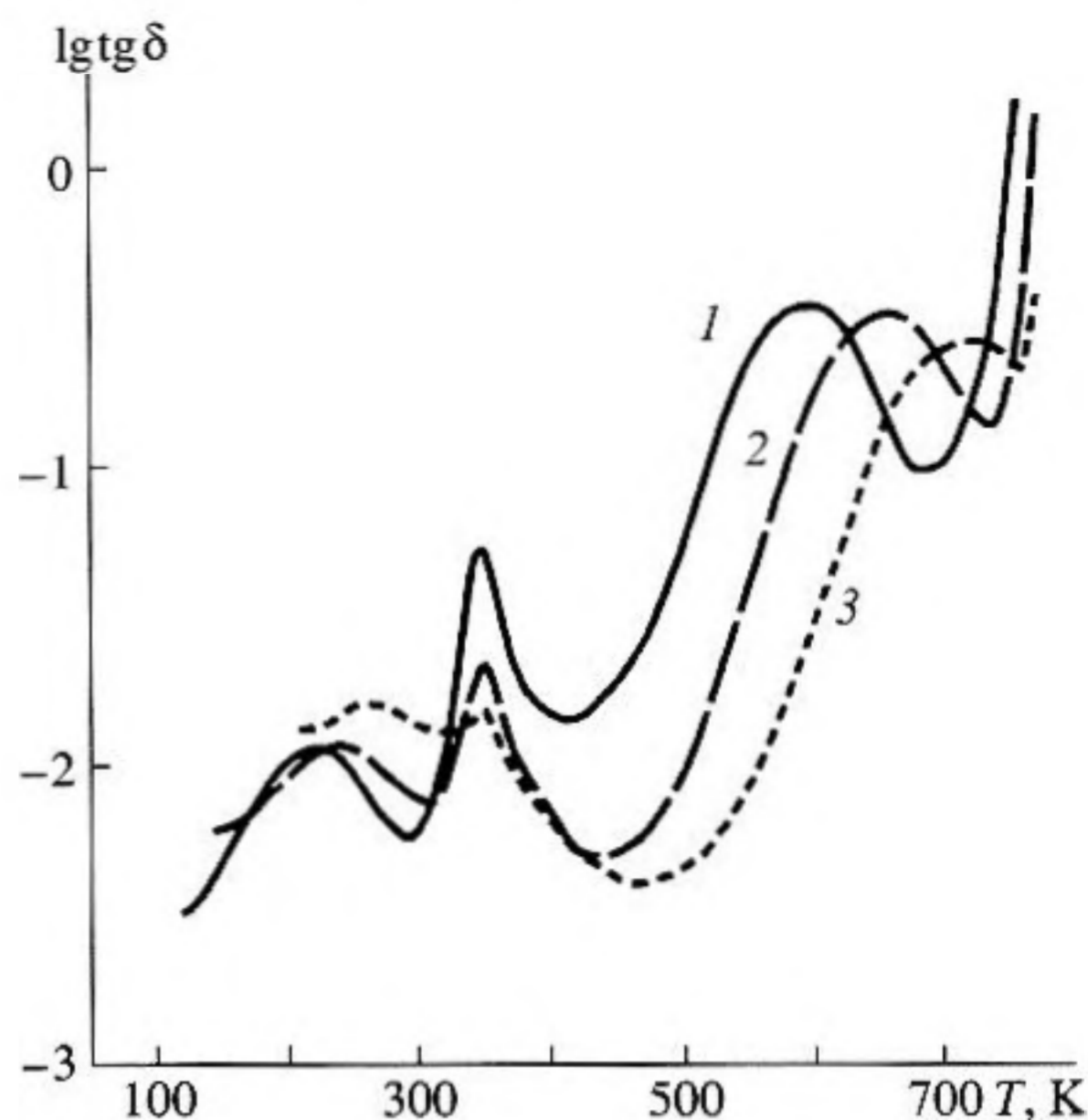


Рис. 5. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ термообработанной при 673 К пленки ПНИБ, полученные при частотах: 1 – 1, 2 – 10, 3 – 100 кГц.

ровочную оценку T_g (при частотах порядка 100 Гц), исходя из экспериментальных значений T_{max} α -пиков для ряда сополимеров ПНИБ с полифенилхиноксалином (ПФХ) и чистого ПФХ, по известному уравнению Фокса. Полученное значение $T_g = 775$ К находится с учетом частотного фактора в хорошем согласии с расчетным квазистатическим $T_g = 760$ К, вычисленным по известному методу [9].

Рассмотрение полученных температурных зависимостей c и $\text{tg}\delta$ для ПНИБ позволяет заключить, что в стеклообразном состоянии такие жесткоцепные полимеры могут проявлять значительную молекулярную подвижность.

Представленные на рис. 4 данные по термодетектированию исходных пленок ПНИБ, дополненные значениями плотности и коэффициентами молекулярной упаковки k (таблица), позволяют более тонко идентифицировать различные стадии наблюдаемых при термообработке изменений в спектрах исходных пленок. Видно, что в первых двух циклах ($T_{\text{max}} = 440$ и 520 К) происходит десорбция основной массы НМВ и температурная зависимость $\text{tg}\delta$, наблюдаемая при последующем нагреве, практически совпадает с кривой $\text{tg}\delta$ экстрагированного образца ПНИБ. Однако в последующих циклах термообработки ($T_{\text{max}} = 570$ и 620 К) наблюдается смещение β' -пика в сторону более высоких температур и его слияние с областью β'' -потерь. Увеличение T_{max} до 670 К не приводит к изменению температурного положения

Плотность ρ и коэффициент молекулярной упаковки k пленок ПНИБ с различной предысторией получения

Образец	Условия термической обработки					
	410 К, 12 ч		570 К, 15 мин		670 К, 15 мин	
	ρ , г/см ³	k	ρ , г/см ³	k	ρ , г/см ³	k
Исходный	1.409	0.6868	1.432	0.6979	1.442	0.7028
Экстрагированный от низкомолекулярных веществ	1.429	0.6965	1.431	0.6974	1.441	0.7023

β'' -максимума, которое, однако, необратимо изменяется при прогреве до 770 К, вследствие ограничений, накладываемых на молекулярную подвижность процессами химического структурирования (сшивания).

Анализ релаксационных данных и полученных значений плотности пленочных образцов ПНИБ позволил выявить важную роль полярных низкомолекулярных веществ в формировании механизма вторичных релаксационных переходов в жесткоцепных полигетероариленах с высокополярными группами в макроцепи.

Кроме того, из сравнения температурных зависимостей относительного удлинения при разрыве (рис. 3) и $\text{tg } \delta$ (рис. 4) для исходного образца становится очевидной связь молекулярных процессов с деформационными свойствами пленок ПНИБ. Отметим также заметное влияние молекулярной подвижности на характер температурной зависимости разрывной прочности и статического модуля упругости пленок (рис. 3).

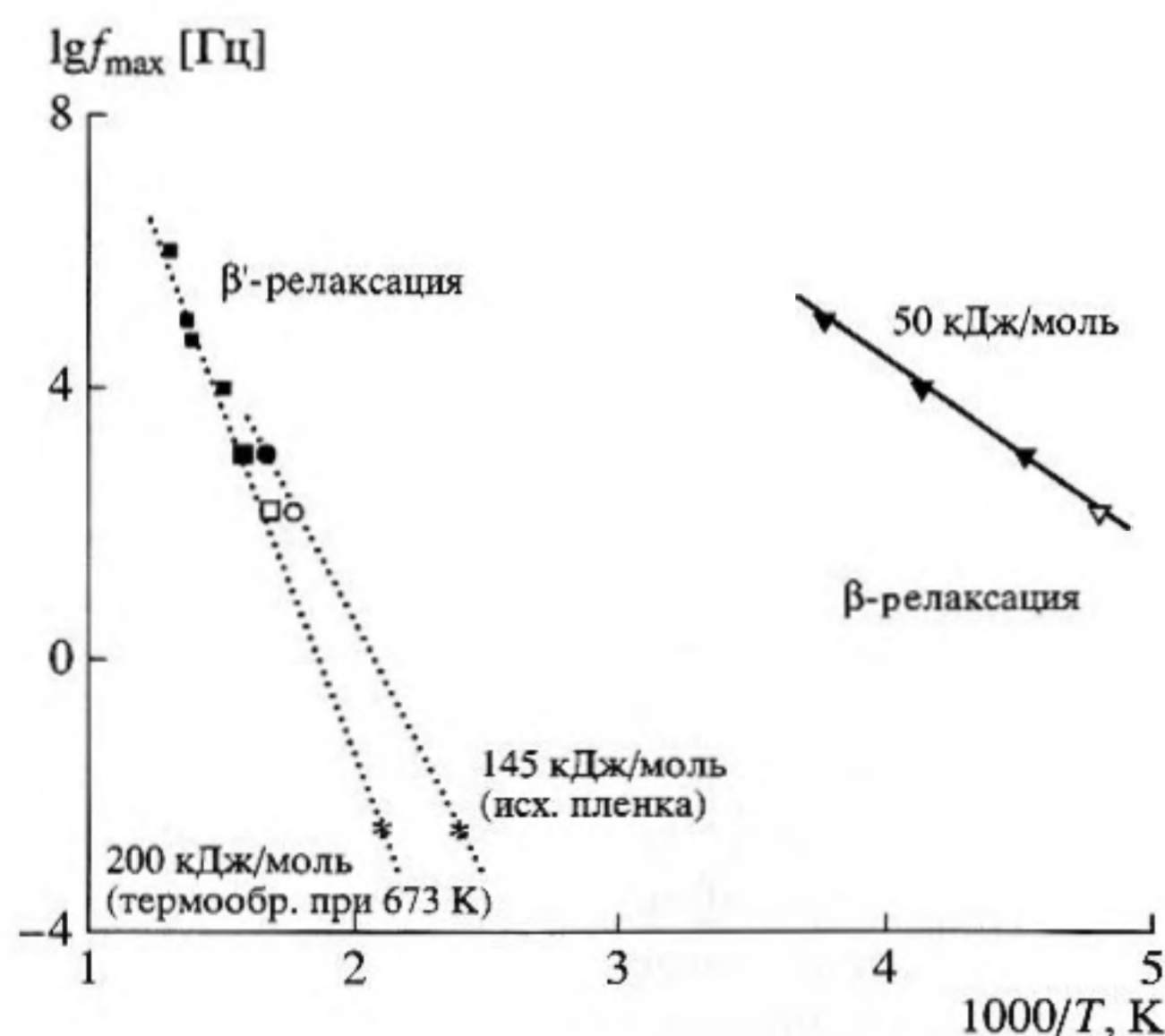


Рис. 6. Температурно-частотная диаграмма релаксационных переходов в ПНИБ (\square , \circ , ∇ – акустические измерения; \blacksquare , \bullet , \blacktriangledown – диэлектрические измерения; * – электропроводность).

На основе данных акустических исследований и частотных зависимостей, полученных диэлектрической релаксацией (рис. 5), а также квазистатических измерений темновой электропроводности построена температурно-частотная диаграмма релаксационных переходов и определены их энергии активации (рис. 6). Видно, что β -релаксационный процесс описывается практически линейной зависимостью, экстраполяция которой в область высоких температур ($1/T = 0$) дает значение предэкспоненциального множителя порядка 10^{13} Гц в соотношении

$$f = f_0 \exp(E_{\text{акт}}/RT), \quad (6)$$

где f – частота, а T – температура перехода, $E_{\text{акт}}$ – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная. Это позволяет, наряду с относительно низким значением энергии активации $E_{\text{акт}} = 50$ кДж/моль, отнести данный переход к локальному типу молекулярной динамики участков цепей. Однако β' -релаксационный переход, хотя и лежит ниже T_c , не описывается аррениусовой зависимостью, так как зависимость $\lg f(1/T)$ при $1/T \rightarrow 0$ экстраполируется к $f = 10^{18} - 10^{20}$ Гц. Можно предположить, что для β' -перехода, как и для процесса стеклования, энергия активации является кажущейся, а переход отвечает кооперативным движениям и не подчиняется уравнению (6). Поскольку для β' -перехода значения $E_{\text{акт}} = 200$ кДж/моль и $f_0 = 10^{18} - 10^{20}$ Гц ниже соответствующих значений, характерных для основного релаксационного перехода, связанного с процессом стеклования, можно предположить, что β' -переход отвечает менее кооперированным, чем при стекловании, движениям участков макроцепей.

Проведенные исследования показали, что такие факторы, как циклоцепное строение жесткоцепных ПГА; впервые полученные для растворимых ПГА высокие молекулярные массы; возможность одновременной реализации плотной молекулярной упаковки макромолекул, сильных межмолекулярных взаимодействий (водородные связи и диполь-дипольные взаимодействия) и гибкости макромолекул, достигаемой оптимальной концентрацией циклических фрагментов с жестким изгибом цепи, определяют специфику и не-

обходимость нового понимания структурной организации, молекулярной динамики и чрезвычайно высокого комплекса физико-механических свойств жесткоцепных ПГА.

На основе данных акустических исследований, дополненных результатами диэлектрических, деформационно-прочностных и других исследований, предлагается структурный подход к описанию молекулярной динамики и объяснению уникальных физико-механических свойств новых полимерных материалов на основе жесткоцепных ПГА. Он основан на рассмотрении таких материалов в виде структурно-неоднородной системы полимер-НМВ, которая характеризуется наличием разноупорядоченных (разноупакованных) областей флуктуационной природы. Эти области формируются при переходе системы из раствора в стеклообразное состояние в присутствии значительных количеств остаточных полярных НМВ, которые связаны сильными межмолекулярными взаимодействиями с высокополярными группами ПГА. В этом случае сохраняется возможность осуществления локальных и даже крупномасштабных молекулярных перегруппировок при температурах значительно ниже температуры стеклования системы. Такой подход позволяет не только объяснить причины возникновения в стеклообразном состоянии у жесткоцепных ПГА значительной молекулярной подвижности и повышенной деформируемости их пленок в сочетании с уникальной высокими прочностными и упругими свойствами, но и обосновать возможность и механизм формирования избыточного свободного объема в таких полимерах при удалении НМВ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 01-02-16762).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ying-Hung So*. Rigid-rod polymers with enhanced lateral interactions // *Prog. Polym. Sci.* 2000. V. 25. № 2. P. 137.
2. *Jones D.J., Roziere J.* Recent advances in the functionalisation of polybenzimidazole and polyetherketone for fuel cell applications // *J. Memb. Sci.* 2001. V. 185. № 1. P. 41.
3. *Буссе Г., Солодов И.Ю., Шютс Ю.* Акустическая анизотропия и двулучепреломление в упрочненных стекловолокном композитных материалах // *Акуст. журн.* 2002. Т. 48. № 1. С. 22.
4. *Зайцев В.Ю., Назаров В.Е., Шульга А.Е.* О диссипативных и дисперсионных свойствах микронеоднородных сред // *Акуст. журн.* 2000. Т. 46. № 3. С. 348.
5. *Бадмаев Б.Б., Будаев О.Р., Дембелова Т.С.* Распространение сдвиговых волн в полимерных жидкостях // *Акуст. журн.* 1999. Т. 45. № 5. С. 610.
6. *Бордюк Я.А., Гусаковский С.М., Иванищук С.Н., Колупаев Б.С.* Исследование акустических свойств смесей полимеров // *Акуст. журн.* 1998. Т. 44. № 1. С. 21.
7. *Погодина Н.В., Евлампиева Н.П., Цветков В.Н., Коршак В.В., Виноградова С.В., Русанов А.Л., Пonomарев И.И.* Двойное лучепреломление в потоке полинафтоиленимидобензимидазола // *ДАН СССР.* 1988. Т. 301. № 4. С. 905.
8. *Стрелков С.П.* Введение в теорию колебаний. М.-Л.: ГТТИ, 1950. 344 с.
9. *Аскадский А.А., Матвеев Ю.И.* Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Мир, 1976. 248 с.

Acoustic, Dielectric, and Mechanical Properties of a New Rigid-Rod Poly(heteroarylene)

O. G. Nikol'skii, I. I. Ponomarev, N. S. Perov, and V. A. Martirosov

The structural, relaxational, and stress-strain properties of rigid-rod poly(heteroarylene)s containing high-polarity functional groups in macrochains are studied. The groups are capable of forming strong intermolecular bonds, including those with polar low-molecular substances (residual solvent or water). The acoustic and dielectric spectroscopy methods are used. The properties of recently obtained poly(heteroarylene)—poly(naphthoyleimido benzimidazole)—are studied in detail. It is shown that these rigid-rod polymers can exhibit local and large-scale molecular rearrangements at temperatures considerably lower than the vitrification temperature. The frequency vs. temperature diagram of relaxation transitions is obtained, and the activation energies for these processes are determined. The possible molecular dynamics mechanisms are discussed.