

УДК 541.64:539.2

## ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДА И НАЙЛОНА-6

© 2000 г. В. М. Неверов\*, С. Н. Чвалун\*, J. Blackwell\*\*,  
F. W. Harris\*\*\*, S. Z. D. Cheng\*\*\*

\*Государственный научный центр Российской Федерации

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

103064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

\*\*Department of Macromolecular Science, Case Western Reserve University  
Cleveland, OH 44106-7202, USA

\*\*\*Department of Polymer Science, University of Akron,  
Akron, OH 44325-3909, USA

Поступила в редакцию 13.04.99 г.

Принята в печать 15.06.99 г.

Образцы тройного блок-сополимера нейлон-6–полииimid–нейлон-6 с содержанием полииимида 5 и 15% исследовали методами рентгеновской дифракции в больших и малых углах и дифференциальной сканирующей калориметрии. Было обнаружено, что кристаллические области в изученных блок-сополимерах представляют собой небольшие кристаллиты полииамида нейлон-6, преимущественно в  $\alpha$ -модификации, и влияние на них жестких имидных блоков, которые выталкиваются в аморфную фазу, незначительно. В образцах сополимера с содержанием полииимида 15% наблюдали небольшую долю кристаллической фазы  $\gamma^*$ -формы нейлона-6 вследствие затрудненной кристаллизации полииimidных цепей в присутствии полииимида. Малоугловые рентгеновские исследования показали, что двухфазная модель (кристаллическая фаза – нейлон-6, аморфная фаза – изотропная смесь полииамидных и полииimidных цепей) наиболее адекватно описывает внутреннее строение исследуемых образцов. Наблюданное улучшение механических и тепловых свойств сополимеров, повышение их влагостойкости может быть объяснено с точки зрения концепции молекулярных композитов, в которых в гибкую полииамидную матрицу введены усиливающие жесткие полииimidные фрагменты.

### ВВЕДЕНИЕ

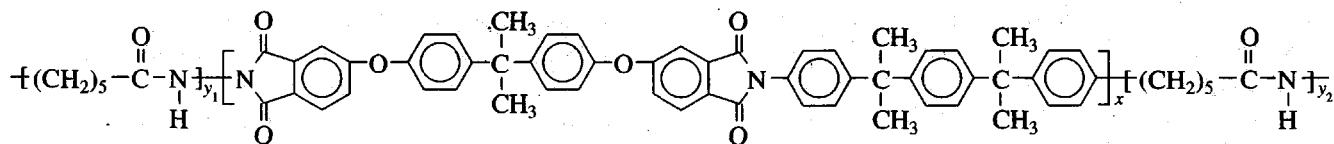
Одним из наиболее эффективных способов модификации свойств полимерных материалов является введение в него различных добавок и наполнителей. При этом в отличие от наполненных полимерных систем, в которых роль наполнителя сводится лишь к снижению стоимости конечного продукта, современные композиционные материалы демонстрируют значительное повышение удельных (нормированных на плотность) механических свойств. Композиционные материалы различаются по типу матрицы, по типу усиливающих элементов (волокна, пленки) с различным отношением длины к сечению (усиливающий эффект), их ориентации (изотропная, одноосно ориентирован-

ная), по их непрерывности и т.д. [1–3]. При рассмотрении композиционных материалов обычно речь идет о микронных и субмикронных размерах фаз. Наблюдаемая тенденция к улучшению свойств усиливающего элемента при уменьшении его размеров обусловлены понижением его макроскопической дефектности. Однако в целом, физические свойства конечного композита не могут превосходить свойств чистых компонентов. Другого эффекта, а именно синергетического, можно ожидать при переходе к нанокомпозитам или молекулярным композитам.

Концепция молекулярных композитов была предложена в конце 70-х годов [4–7]. Молекулярные композиты – это материалы, где усиливающий

элемент вводится в матрицу не в виде макроскопических волокон или зерен, а в виде жестких длинных молекул, равномерно распределенных в объеме матрицы, т.е. материал представляет собой молекулярный раствор усиливающих элементов в гибкой матрице. Преимущества молекулярных композитов по сравнению с традиционными композиционными материалами определяются следующими факторами: во-первых, большим усиливающим эффектом за счет высокого отношения длины жесткоцепного сегмента к его сечению, во-вторых, отсутствием внутренних дефектов в усиливающих элементах, характерных для обычного материала, высокой адгезией между матрицей и волокном, высокой разрывной и ударной прочностью и другими факторами. При этом можно ожидать проявления синергетического эффекта не только в механических, но и в тепловых свойствах. Добавление небольшого количества жесткоцепных молекул (до 5–15 об. %) должно приводить к существенному росту соответствующих характеристик при сохранении перерабатываемости материала, что чрезвычайно важно.

Однако существенным препятствием на пути создания таких материалов является термодинамическая несовместимость жестких стержней и гибкой матрицы из-за неблагоприятной энтропии их смешения. Как было показано Flory [8], объемная доля изотропной фазы резко уменьшается по мере увеличения длины и (или) содержания жестких сегментов (рис. 1). Это означает, что жесткие фрагменты будут образовывать отдельную фазу и их усиливающий эффект будет значительно меньше, чем в системах со статистическим расположением их по всему объему. Именно с таким эффектом столкнулись при первых попытках создания молекулярных композитов на основе тройных систем – растворов смесей жестко- и гибкоцепных полимеров, например, раствор полибензобистиазола и полибензоимидазола в метансульфоновой кислоте или смеси полиамидиомида и полизифиримида в DMAA [9–11].



Полиимидный компонент приготовлен из 4,4'-[2,2'-бис-(*n*-фениленокси)пропан]бисфталевого ангидрида и 1,4-бис-[2-(*n*-аминофенил)изопропил]бензола. Синтез сополимера детально описан в работах [15, 16]. Выбор в качестве гибкой матрицы найлона-6 был обусловлен тем, что синтезиро-

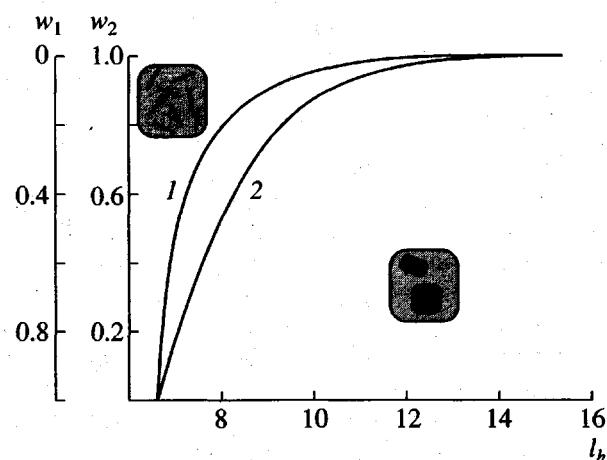


Рис. 1. Фазовая диаграмма смеси гибких цепей и жестких сегментов в зависимости от их длины  $l_h$  при длине гибких цепей, равной  $l_h$  (1), и при бесконечной длине гибких цепей (2).  $w_1$  соответствует доле изотропной смеси,  $w_2$  – доле анизотропной фазы [8].

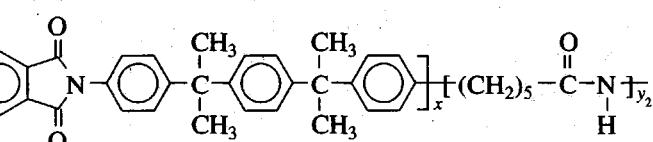
Для подавления фазового разделения в таких системах было предложено несколько подходов.

1. Включение гибких боковых групп в жесткоцепную молекулу, часто дополняющих по химической структуре функциональные группы в гибком клубке, что обеспечивает специфическое взаимодействие (водородные связи) между жесткими и гибкими сегментами [12, 13].

2. Повышение энтропии смешения за счет использования в смесях близких по химической структуре компонентов [14].

3. Создание материалов, в которых жесткие сегменты и гибкая матрица химически связаны.

Используя предложенный подход, в лаборатории проф. Ф. Харриса (Университет г. Акрон, США) был синтезирован тройной блок-сополимер на основе полиимида и полиамида найлона-6. Химическая структура сополимера представлена ниже.



ванный блок-сополимер должен обладать не только лучшими механическими свойствами, как при комнатной, так и повышенной температуре, но и лучшей влагостойкостью, чем чистый полiamид, сохраняя в то же время способность к переработке. Действительно, синтезированный трой-

ной блок-сополимер характеризовался двукратным повышением механических характеристик при содержании жесткого блока уже 5%. Заметно улучшалась и влагостойкость сополимера.

Проведенные исследования структуры, механических и теплофизических свойств сополимера и смесевых пленок, кинетики их кристаллизации [17, 18] показали, что в тройном сополимере при небольшом содержании жесткого блока амидные и имидные компоненты смешиваются в аморфной фазе, а в смесевых пленках, приготовленных из раствора или полимеризацией *in situ*, компоненты не смешиваются и образуют отдельные фазы в аморфной области сополимера или сегрегируют после термообработки.

Для подтверждения сделанных ранее выводов о фазовом составе синтезированных тройных блок-сополимеров и проверки концепции молекулярных композитов представлялось весьма полезным использование прямых структурных методов для изучения ориентированных волокон сополимеров, полученных из расплава. Для сравнения исследовали также образцы гомополимера найлон-6.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Материалы и образцы*

Использовали тройной сополимер на основе найлона-6 и жесткого ароматического полииамида с содержанием последнего 5 и 15 мас. %. Длину полиимидного блока контролировали в процессе синтеза; она составляла 12000, что соответствует длине цепи в наиболее выпрямленной конформации около 300 Å. ММ концевых блоков полииамида составляла  $\sim 2 \times 10^5$ . Детали синтеза даны в работах [15, 16]. Наряду с волокнами сополимера исследовали ориентированную пленку гомополимера найлон-6 с  $M \sim 6 \times 10^4$ .

Ориентированные волокна сополимера были спрядены из расплава. Пленку гомополимера найлон-6 вытягивали при 160°C на воздухе до кратности вытяжки 3.5. Для учета различной термической предыстории образцов наряду с исходными исследовали также отожженные образцы. Отжиг проводили в вакууме в течение 1 ч в изометрических условиях при 200°C, затем образцы медленно охлаждали до комнатной температуры.

### *Оборудование и техника эксперимента*

Температуру  $T_m$  и энталпию плавления  $\Delta H_m$  определяли методом ДСК из кривых нагревания на приборе DSC-7 "Perkin-Elmer". Навески образцов составляли 0.1–0.5 мг, скорость нагревания –

40 град/мин. ДСК-кривые записывали в температурном диапазоне  $-40\ldots+280^\circ\text{C}$ .

Макроскопическую плотность образцов измеряли флотационным методом с использованием четыреххлористого углерода и толуола. Ошибка измерений плотности не превышала  $\pm 0.003 \text{ г}/\text{см}^3$ .

Анализ картины рентгеновской дифракции в больших углах проводили на двухкоординатном детекторе HiStar® (Siemens) с использованием монохроматического излучения  $\text{Cu}K_\alpha$ ,  $\lambda = 1.5408 \text{ \AA}$ , монохроматор – плоский графитовый кристалл, а также фотографическим способом. Профили кристаллографических рефлексов определяли на дифрактометре ДРОН-3, схема съемки на просвет ( $\text{Cu}K_\alpha$ -излучение, монохроматизированное с помощью изогнутого монокристалла кварца). Угловой шаг в дифрактометрических измерениях составлял 0.05°. Из межплоскостных расстояний, определенных из рентгенограмм, данных двухкоординатного детектора и дифрактометрических измерений, вычисляли параметры элементарной ячейки и плотность кристаллической фазы найлона-6. Средний эффективный продольный и перечный размер кристаллитов определяли из интегральной полуширины рефлексов 0140, 200 и 002, с учетом инструментального уширения [19]. Погрешность измерений размера кристаллита составляла около 5%.

Для анализа строения аморфных областей и надмолекулярной организации исследуемых образцов использовали метод малоуглового рентгеновского рассеяния. Измерения проводили на малоугловой камере КРМ-1 с щелевой коллимацией пучка ( $\text{Cu}K_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр). Величину большого периода определяли из положения пика малоуглового рассеяния в меридиональном направлении. Форму малоугловых рефлексов анализировали из малоугловых рентгенограмм, полученных на камере с точечной коллимацией, установленной на генераторе с вращающимся анодом Elliot GX-13.

Важную информацию о внутреннем строении аморфной фазы можно получить из абсолютных измерений интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния [20]. Известно, что суммарная интенсивность малоуглового рассеяния определяется среднеквадратичной флуктуацией электронной плотности  $\langle \Delta \eta^2 \rangle$ , и в случае щелевой коллимации соотношение между ними имеет вид

$$\langle \Delta \eta^2 \rangle = 2\pi \frac{m^2 c^4}{e^4} \frac{a}{I_0 V \lambda^3 N_a^2} \int \tilde{I}_\parallel(2\theta) 2\theta d(2\theta), \quad (1)$$

где  $\tilde{I}_{\parallel}(2\theta)$  – интенсивность рассеяния,  $a$  – расстояние между образцом и детектором,  $V$  – облучаемый объем образца и  $I_0$  – интенсивность первичного пучка. Интенсивность первичного пучка определяли по методу вторичного эталона [21]. В качестве эталона использовали отожженный образец ПЭ с максимумом рассеяния на  $2\theta = 17'50''$ .

Для двухфазной системы с резкими границами средняя электронная плотность  $\bar{\eta}$  и среднеквадратичная флуктуация электронной плотности  $\langle \Delta\eta^2 \rangle$  имеют вид:

$$\begin{aligned} \bar{\eta} &= \eta_a w_a + \eta_c w_c; \\ \langle \Delta\eta^2 \rangle &= \langle (\eta - \bar{\eta})^2 \rangle = (\eta_a - \bar{\eta})^2 w_a w_c \equiv \Delta\eta^2 w_a w_c \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь  $w$  означает объемную долю фазы, а индексы  $a$  и  $c$  соответствуют аморфной и кристаллической фазе. Электронная и макроскопическая плотность связаны соотношением:

$$\eta = \frac{\sum Z_i}{\sum M_i} \rho \quad (3)$$

( $Z_i$  и  $M_i$  – заряд и масса  $i$ -го атома мономерного звена).

Таким образом, для двухфазной системы с резкими межфазными границами получим систему уравнений

$$\begin{cases} \bar{\rho} = \rho_a w_a + \rho_c w_c \\ \langle \Delta\eta^2 \rangle = (\Delta\eta)^2 w_a w_c, \end{cases} \quad (4)$$

где  $\bar{\rho}$  – макроскопическая плотность,  $\rho_a$  и  $\rho_c$  – плотности аморфной и кристаллической фаз соответственно,  $w_a$  и  $w_c$  – объемные доли фаз.

Для системы, состоящей из трех различных фаз с резкими межфазными границами, система (4) имеет вид

$$\begin{cases} \bar{\rho} = \rho_1 w_1 + \rho_2 w_2 + \rho_3 w_3 \\ \langle \Delta\eta^2 \rangle = (\Delta\eta_{12})^2 w_1 w_2 + (\Delta\eta_{13})^2 w_1 w_3 + (\Delta\eta_{23})^2 w_2 w_3 \end{cases} \quad (5)$$

( $\Delta\eta_{ij} = \eta_i - \eta_j$ ,  $\rho_i$  и  $w_i$  – соответственно плотность и объемная доля  $i$ -й фазы).

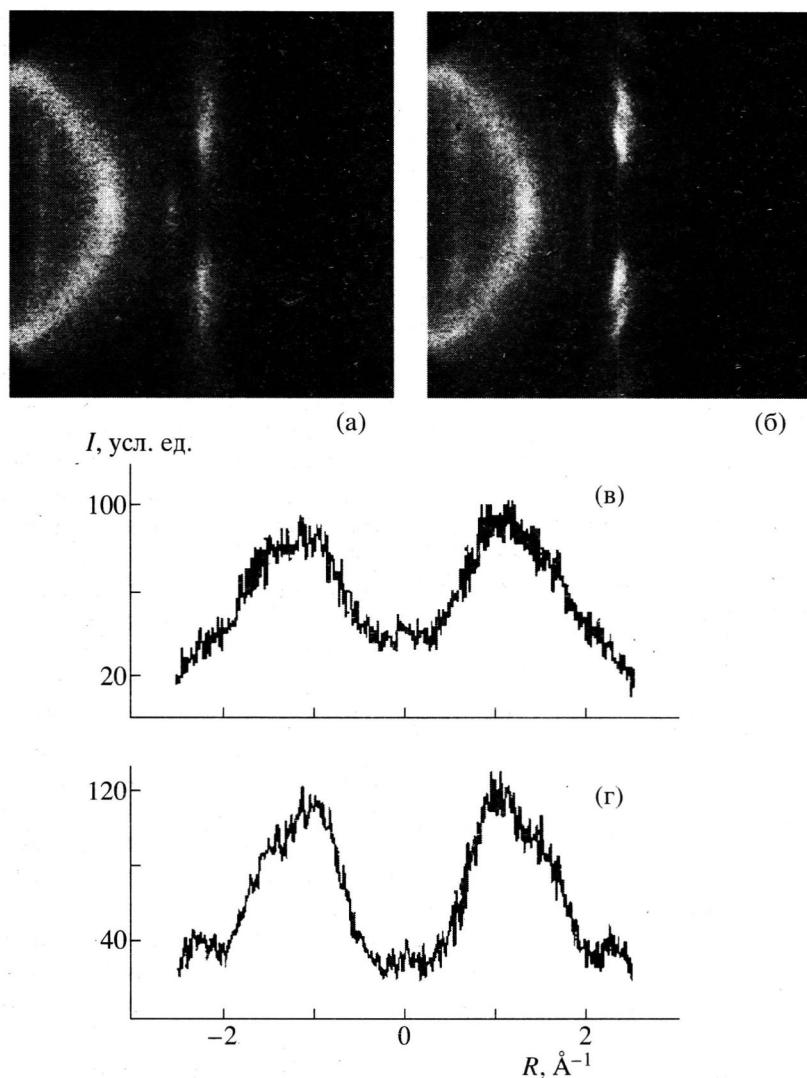
Необходимо отметить, что измеренная интегральная интенсивность малоуглового рассеяния содержит также вклады от рассеяния на внутрифазных флуктуациях электронной плотности и на микропорах. Для учета этих факторов измеренные профили малоуглового рассеяния подвергали специальной обработке. Первую составляющую учитывали по методу Порода [22]: концевая часть кри-

вой рассеяния хорошо аппроксимировалась прямой линией в координатах  $I(s)s^3 - s^2$ . Рассеяние на микропорах выделяли в координатах  $\lg(I(s)) - s^2$ , где оно представляло собой быстро спадающую прямую в малых углах рассеяния. Необходимо отметить, что вклад этих составляющих был не велик: значения инварианта рассеяния до и после коррекции отличались не более, чем на 10%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнительный анализ большеугловых рентгенограмм и дифрактометрических данных, полученных на ориентированных волокнах сopolимера и гомополимера с помощью двухкоординатного детектора, показал, что исследуемые образцы характеризуются в-осевой текстурой с большим (более 10) числом рефлексов, расположенных на многочисленных слоевых линиях. Малая азимутальная полуширина рефлексов указывает на высокую степень ориентации всех образцов. Их изометрический отжиг не приводил к существенным изменениям степени ориентации, но в то же время сопровождался заметным ростом степени кристалличности и совершенствованием кристаллической структуры. В качестве примера на рис. 2 представлены картины рассеяния образца с содержанием полииамида 5% до и после отжига на седьмой слоевой линии, а также распределение интенсивности вдоль слоевой линии, полученные с помощью двухкоординатного детектора. В результате отжига два широких размытых максимума на седьмой слоевой линии сужаются и расходятся на три отдельных рефлекса. В целом, образец с содержанием полииамида 5% после отжига демонстрирует 27 рефлексов вместо 10, наблюдавшихся до отжига. Аналогичный эффект имел место и при отжиге образца с более высоким содержанием полииамида, что указывает на повышение кристалличности образцов и улучшение трехмерного упорядочения в кристаллитах.

Анализ большеугловых рентгенограмм и данных двухкоординатного детектора показал, что все рефлексы, за исключением рефлекса с  $d \sim 4.15$  и  $4.21 \text{ \AA}$ , наблюдаемого соответственно в исходном и отожженном волокне сopolимера с содержанием полииамида 15%, можно индексировать в соответствии с моноклинной решеткой  $\alpha$ -формы нейлона-6 [23]. Из приведенной на рис. 3 дифракционной картины и экваториального распределения интенсивности рассеяния образца с содержанием полииамида 15% следует, что относительная интенсивность этого дополнительного максимума мала. Указанный рефлекс соответствует, вероятно,  $\gamma^*$ -форме нейлона-6, т.е. псевдогексагональной ячейке с вращательным и сдвиговыми



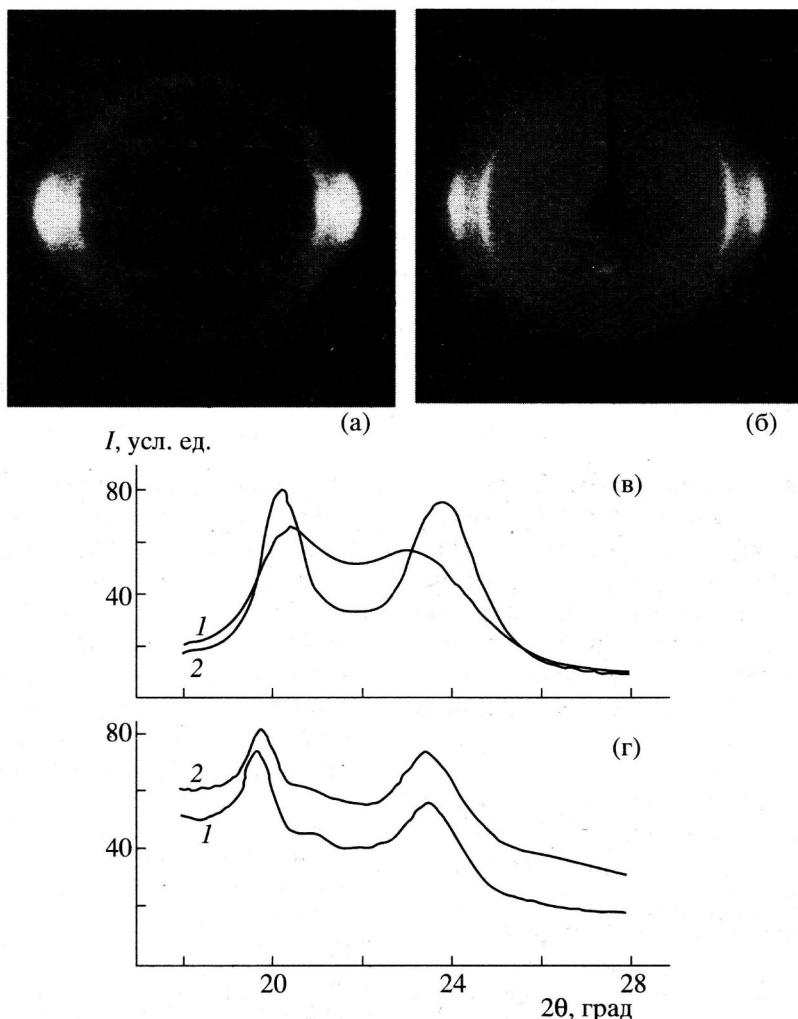
**Рис. 2.** Картина рентгеновского рассеяния на седьмой слоевой линии (а, б) и распределение интенсивности вдоль седьмой слоевой линии (в, г), определенные с помощью двухкоординатного детектора. Волокно с содержанием полиимида 5% до (а, в) и после отжига (б, г).

беспорядками, образующейся при кристаллизации нейлона-6 в затрудненных условиях [24].

Параметры решетки  $\alpha$ -формы нейлона-6, наблюдавшиеся до и после отжига исследуемых образцов, приведены в табл. 1. Там же представлены рассчитанные значения плотности кристаллической фазы. Видно, что параметры ячейки, особенно для отожженных образцов, близки к параметрам элементарной ячейки нейлона-6. Величина  $b$ , соответствующая периоду идентичности вдоль оси цепи, почти одинакова для всех образцов и практически не меняется в процессе отжига. Несколько меньшая величина параметра  $a$  в отожженных образцах, чем в исходных, указывает на улучшение при отжиге упаковки в плоскости  $ab$ , совпадающей с плоскостью водородных связей в элемен-

тарной ячейке нейлона-6. В целом, отжиг ведет к совершенствованию кристаллических областей и, как результат, к увеличению их плотности. Влияние жесткого имидного блока проявляется в меньшей плотности кристаллической фазы сополимера по сравнению с гомополимером.

О структурных особенностях изученных блок-сополимеров и изменениях, происходящих при их отжиге, на более высоком иерархическом уровне можно судить из величин размеров кристаллита и большого периода. Размеры кристаллитов, определенные из полуширины соответствующих рефлексов, приведены в табл. 2. Видно, что размеры кристаллитов и их изменение при отжиге волокна с содержанием полиимида 5% и образца гомополимера очень близки. Исключение составляет образец с



**Рис. 3** Диаграммы двухкоординатного детектора при съемке “в лоб” (а, б) и экваториальное распределение интенсивности в образцах (в, г). Содержание полииамида в сополимере 5 (а, в) и 15% (б, г). 1 – исходное волокно, 2 – волокно после отжига.

содержанием полииамида 15%, характеризующийся большим поперечным размером кристаллита  $l_{200}$ . Кроме того, отжиг этого образца при 200°C не приводил к заметным изменениям в размерах кристаллита и величине  $L$ , что, вероятно, связано с более высокой температурой прядения волокон сополимера с содержанием полииамида 15%. Наблюдаемую анизометрию кристаллитов и различие в величинах  $l_{200}$  и  $l_{002}$  во всех исследуемых образцах можно объяснить направлением водородных связей в плоскости *ab* кристаллической решетки. Таким образом, из рентгенографических исследований в больших углах следует, что кристаллические области в изученных блок-сополимерах представляют собой небольшие кристаллиты полииамида найлон-6, преимущественно в  $\alpha$ -модификации, при этом влияние жестких имидных блоков, кото-

рые выталкиваются в аморфную фазу, незначительно.

Тем не менее, наблюдаются заметные различия в морфологии кристаллитов. Как видно на рис. 4, образцы гомополимера и блок-сополимера с содержанием полииамида 5% характеризовались четырехточечным или широким “штриховым” малоугловым рефлексом с перекрывающимися четырехточечными максимумами, что соответствует модели кристаллитов со склоненными гранями – модели шеврона. В то же время образцы с содержанием полииамида 15% демонстрируют каплевидный меридиональный рефлекс, присущий ламелярной морфологии со значительным поперечным размером кристаллита. Отжиг образцов (за исключением образца с содержанием полииамида 15%) приводит к значительным изменениям в интенсивности рассеяния, положении и

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки и плотность кристаллической фазы

Образец	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β, град	ρ, г/см <sup>3</sup>
Найлон-6–полиимид (5%)	$9.70 \pm 0.11$ $9.62 \pm 0.08$	$17.22 \pm 0.06$ $17.26 \pm 0.05$	$8.20 \pm 0.08$ $8.09 \pm 0.07$	$63.8 \pm 1.8$ $67.5 \pm 0.4$	$1.20 \pm 0.02$ $1.22 \pm 0.02$
Найлон-6–полиимид (15%)	$9.80 \pm 0.15$ $9.73 \pm 0.09$	$17.22 \pm 0.07$ $17.22 \pm 0.05$	$8.17 \pm 0.10$ $8.17 \pm 0.09$	$65.2 \pm 1.6$ $66.0 \pm 1.5$	$1.20 \pm 0.03$ $1.21 \pm 0.03$
Найлон-6 [23]	9.56	17.24	8.01	67.5	1.235

Примечание. Здесь в табл. 2–4 в числителе даны значения для исходного образца, в знаменателе – для образца после отжига.

форме малоугловых рефлексов. Интенсивность максимума возрастает, он смещается в сторону меньших углов, что соответствует увеличению большого периода (рис. 5). Оценка поперечного размера ламели из азимутальной полуширины малоуглового максимума дает величину ~100 Å для найлона-6 и сополимера с содержанием полиимида 5% и 120 Å для сополимера с содержанием полиимида 15%.

Из отношения продольного размера кристаллита  $l_{0140}$  к величине большого периода  $L$  можно оценить степень кристалличности исследуемых образцов. Как видно из табл. 2, оцененная таким образом кристалличность для всех образцов составляет ~50% и выше. В то же время из табл. 3 следует, что объемная степень кристалличности образцов, определенная методом ДСК из отношения измеренной теплоты плавления  $\Delta H$  к равновесной  $\Delta H^0 = 238$  Дж/г [25], значительно меньше. Такое существенное различие между степенями кристалличности, оцененными разными методами, свидетельствует об особенности строения исследуемых образцов, а именно о непрерывности аморфной фазы и ее присутствии как в межламеллярных промежутках, так и между стопками ламелей (рис. 4).

Таблица 2. Размеры кристаллитов и величина большого периода

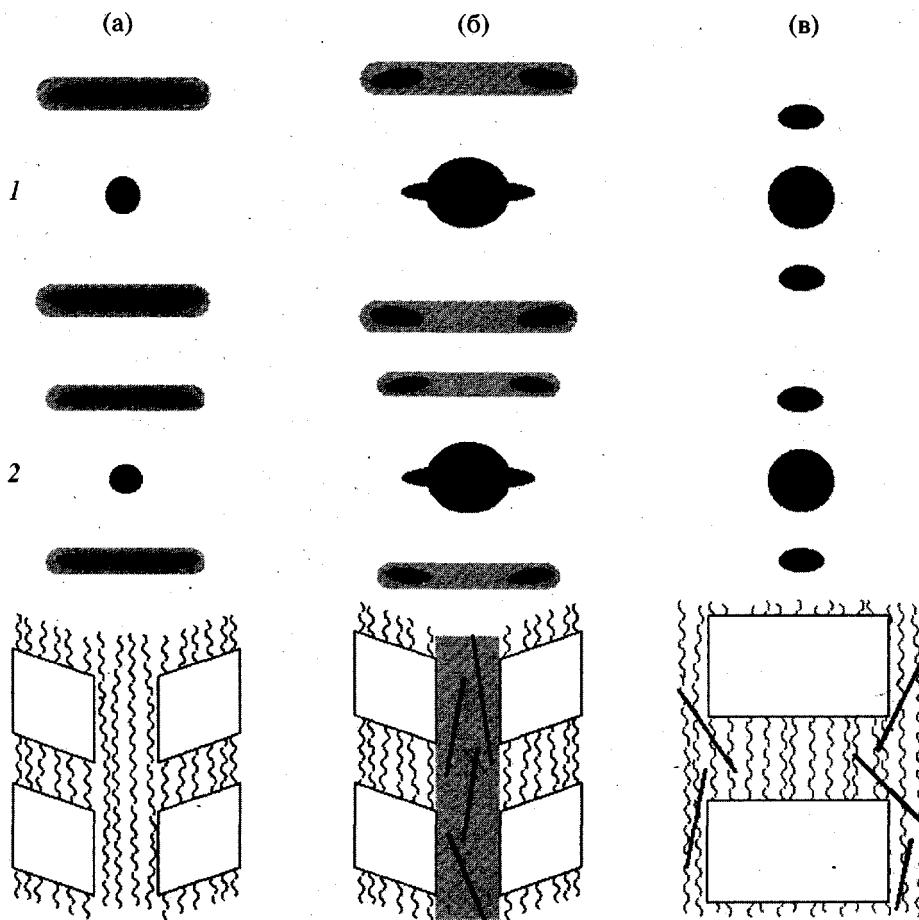
Образец	$l_{200}$ , Å	$l_{002}$ , Å	$l_{0140}$ , Å	$L$ , Å
Найлон-6–полиимид (5%)	$41$ $70$	$35$ $50$	$40$ $55$	$66$ $96$
Найлон-6–полиимид (15%)	$104$ $110$	$40$ $43$	$55$ $55$	$115$ $117$
Найлон-6	$64$ $76$	$36$ $55$	$54$ $67$	$76$ $122$

Степень кристалличности, особенно определенная методом ДСК, возрастает при отжиге. Тем не менее, в образцах сополимера она невелика даже после отжига, что указывает на роль жестких сегментов полииамида, препятствующих кристаллизации полiamидных цепей. Наблюданное увеличение макроскопической плотности образцов при отжиге является следствием как роста степени кристалличности образцов, так и совершенствования кристаллических областей.

Для количественного изучения внутренней структуры аморфных областей применяли метод абсолютных измерений интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния. При использовании двухфазной модели на основании большеугловых данных считали, что кристаллическую фазу составляют звенья полииамида, а аморфная фаза является изотропной смесью жестких имидных сегментов и найлона-6. Для определения плотности аморфной фазы использовали систему уравнений (4). Измеряли среднеквадратичную флуктуацию электронной плотности (уравнение (1)), а соотношение между электронной  $\eta$  и макроскопической плотностью  $\rho$  для предложенной двухфазной системы имеет вид

$$\Delta\eta = \frac{\sum Z_i^a}{\sum M_i^a} \rho_c - \left[ \frac{\sum Z_i^a}{\sum M_i^a} \frac{1-w_c-\epsilon}{1-w_c} + \frac{\sum Z_i^i}{\sum M_i^i} \frac{\epsilon}{1-w_c} \right] \rho_a, \quad (6)$$

где надстрочный индекс *a* означает найлон-6, *i* означает полииамид и  $\epsilon$  – доля полииамидной компоненты в образце. Отношение полного заряда к массе мономерного звена составляет 0.602 для



**Рис. 4.** Схематическое представление малоугловых рентгенограмм и соответствующие им модели внутреннего строения гомополимера наилон-6 (а), сополимера с содержанием полииамида 5 (б) и 15% (в). 1 – до отжига, 2 – после отжига.

наилона-6 и 0.527 для полииамида. Для решения системы (4) относительно переменной  $\rho_a$  необходимо знать либо макроскопическую плотность  $\bar{\rho}$ , либо плотность кристаллической фазы  $\rho_c$ . Так как в данном случае известны обе величины, можно провести вычисления двумя независимыми способами и сравнить результаты с целью проверки достоверности двухфазной модели.

**Расчет на основании измеренной величины  $\rho_c$ .** Из уравнений (4) и (6), используя значения степени кристалличности  $w_c$ , определенные методом ДСК, и плотности кристаллических областей  $\rho_c$  (табл. 1), можно рассчитать среднюю плотность аморфных областей  $\rho_a$ . Результаты вычислений представлены в табл. 4.

**Расчет на основании измеренной макроскопической плотности.** Зная величины  $w_c$  и  $\epsilon$ , уравнение (6) можно легко преобразовать к виду:

$$\Delta\eta = C_1\rho_c - C_2\rho_a, \quad (7)$$

где  $C_1$  и  $C_2$  – константы. Тогда систему уравнений (4) можно записать следующим образом:

$$\begin{cases} \bar{\rho} = \rho_a w_a + \rho_c w_c \\ \sqrt{\frac{\langle \Delta\eta^2 \rangle}{w_a w_c}} = C_1 \rho_c - C_2 \rho_a \end{cases} \quad (8)$$

Из системы уравнений (8) на основании измеренных величин  $w_c$ ,  $\langle \Delta\eta^2 \rangle$  и  $\rho$  можно определить плотности кристаллических и аморфных областей  $\rho_c$  и  $\rho_a$  и сопоставить их со значениями определенными независимыми методами (табл. 4).

**Расчет в предположении трехфазной модели.** В этой же таблице представлены результаты расчета в предположении трехфазной модели – кристаллический наилон-6, аморфный наилон-6 и аморфный полииамид; в условиях сильной сегрегации, полииамидные сегменты образуют отдель-

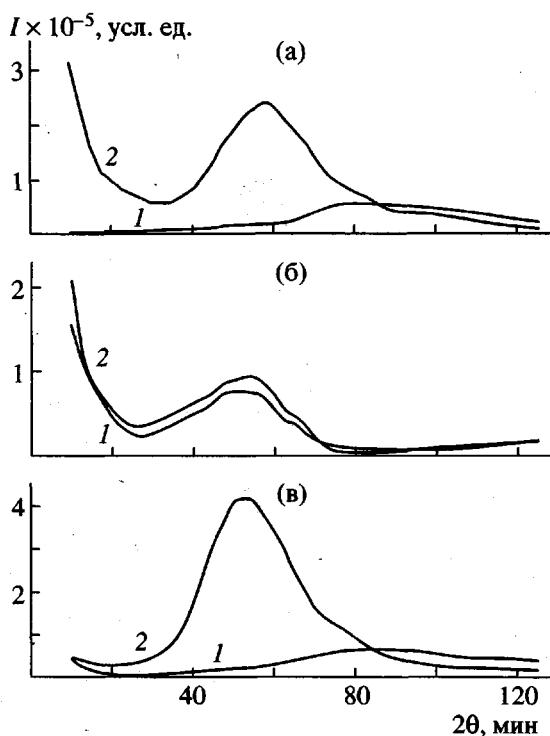


Рис. 5. Малоугловые кривые рассеяния в меридиональном направлении образцов сopolимера с содержанием полииамида 5 (а) и 15% (б), а также гомополимера нейлон-6 (в) до (1) и после отжига (2).

ную фазу. В этом случае макроскопическая плотность имеет вид:

$$\rho = \rho_c w_c + \rho_a (1 - w_c - \varepsilon) + \rho_i \varepsilon, \quad (9)$$

где  $\rho_c$ ,  $\rho_a$  и  $\rho_i$  – плотность кристаллических и аморфных областей нейлона-6 и аморфного полииамида соответственно,  $\varepsilon$  – объемная доля полииамида. Значения  $w_c$ ,  $\varepsilon$ ,  $\bar{\rho}$  и  $\rho_c$  могут быть определены независимым способом, и систему уравнений (9) можно разрешить относительно значений плотностей аморфных областей нейлона-6 и полииамида. Результаты расчета также представлены в табл. 4.

Таблица 3. Макроскопическая плотность и теплофизические свойства исследованных образцов

Образец	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$T_m$ , °C	$\Delta H$ , Дж/г	$w_c$ , %
Нейлон-6 – полииамид (5%)	1.103 1.117	209 206	33.4 61.5	15 26
Нейлон-6 – полииамид (15%)	1.155 1.148	214 214	22.7 72.5	10 30
Нейлон-6	1.135 1.150	216 216	78.0 110	33 46

Анализ данных табл. 4, показывает, что двухфазная модель хорошо описывает изученные системы и дает наилучшее соответствие для значений плотности аморфной фазы независимо от способа вычисления. Плотность аморфных областей возрастает с повышением содержания полииамида. Плотность кристаллических областей, определенная из разности плотностей (второй способ вычислений), близка к значениям, найденным на основании данных рентгеновского рассеяния в больших углах, что также свидетельствует в пользу двухфазной модели строения сополимера.

Как следует из табл. 4, трехфазная модель с сильной сегрегацией фаз неудовлетворительно описывает изученные блок-сополимеры. Если в образцах с содержанием полииамида 5% рассчитанные значения плотности аморфных областей полииамида находятся в разумных пределах (1.06–1.08 г/см<sup>3</sup>), то плотность аморфного полииамида далека от ожидаемых величин (1.30–1.50 г/см<sup>3</sup>) [26]. Еще хуже ситуация в образцах с содержанием полииамида 15% – плотность аморфной фазы нейлона-6 значительно превосходит ожидаемые значения, а плотность полииамида существенно ниже их.

В то же время весьма вероятной кажется модель со слабой сегрегацией или с гетерогенным строением аморфных областей, когда межламельные аморфные области содержат лишь полииамидные сегменты, в то время как жесткие полииамидные фрагменты смешаны с полииамидными цепями и сосредоточены между стопками ламелей (рис. 4). В этом случае соотношение для макроскопической плотности образца имеет вид

$$\rho = \rho_c w_c + \rho_a w_a + \rho_{ai} (1 - w_c - w_a), \quad (10)$$

где  $w_c$  – доля кристаллической фазы,  $w_a$  – объемная доля межламельных аморфных областей и  $\rho_{ai}$  – плотность аморфной смеси полииамид–нейлон-6 между стопками ламелей. Для среднеквадратичной флюктуации электронной плотности имеем

$$\langle \Delta \eta^2 \rangle = (\Delta \eta_{ca})^2 w_c w_a + (\Delta \eta_{ci})^2 w_c (1 - w_c - w_a) + (\Delta \eta_{ai})^2 w_a (1 - w_c - w_a) \quad (11)$$

Здесь индекс  $c$  означает кристаллическую фазу,  $a$  – межламельную аморфную область, состоящую из нейлона-6 и  $i$  – обогащенную полииамидом область между стопками ламелей.

**Таблица 4.** Плотность аморфных и кристаллических областей в гомополимере и тройном сополимере наилон-6–полиимид–наилон-6

Образец	$\langle \Delta \eta^2 \rangle$	$w_c, \%$	$\rho_c$	$\bar{\rho}$	$\rho_a^*$	$\rho_a^{**}$	$\rho_c^{**}$	$\rho_c^{***}$	$\rho_a^{***}$	$\rho_i^{***}$
			г/см <sup>3</sup>	г/см <sup>3</sup>	г/см <sup>3</sup>	г/см <sup>3</sup>	г/см <sup>3</sup>	г/см <sup>3</sup>	г/см <sup>3</sup>	г/см <sup>3</sup>
Найлон-6–полиимид (5%)	$\frac{1.12 \times 10^{-3}}{1.59 \times 10^{-3}}$	$\frac{15}{26}$	$\frac{1.20}{1.22}$	$\frac{1.103}{1.117}$	$\frac{1.05}{1.07}$	$\frac{1.08}{1.08}$	$\frac{1.23}{1.23}$	$\frac{1.20}{1.22}$	$\frac{1.08}{1.07}$	$\frac{1.23}{1.22}$
Найлон-6–полиимид (15%)	$\frac{1.30 \times 10^{-4}}{3.21 \times 10^{-4}}$	$\frac{10}{30}$	$\frac{1.20}{1.21}$	$\frac{1.115}{1.148}$	$\frac{1.16}{1.16}$	$\frac{1.16}{1.14}$	$\frac{1.20}{1.18}$	$\frac{1.20}{1.21}$	$\frac{1.12}{1.12}$	$\frac{1.29}{1.17}$
Найлон-6	$\frac{2.90 \times 10^{-4}}{6.17 \times 10^{-4}}$	$\frac{33}{46}$	$\frac{1.19}{1.23}$	$\frac{1.135}{1.150}$	$\frac{1.09}{1.08}$	$\frac{1.08}{1.08}$	$\frac{1.24}{1.23}$	—	—	—

\* Результаты вычислений на основании измеренной величины  $\rho_c$ , \*\* макроскопической плотности и \*\*\* в предположении трехфазной модели.

Используя экспериментальные величины плотности, степени кристалличности и среднеквадратичной флуктуации электронной плотности, можно разрешить систему уравнений (10) и (11) относительно  $w_a$  и  $\rho_{ai}$ . Для исходного образца сополимера с содержанием полиимида 5% получаем долю межламеллярных аморфных областей равную ~8%, а плотность обогащенной полиимидом фазы ~1.09 г/см<sup>3</sup>, в результате отжига эти величины изменяются до 6% и 1.082 г/см<sup>3</sup> соответственно. Объемную долю межламеллярных аморфных областей можно оценить из значения большого периода  $L$  и продольного размера кристаллита  $l_{0140}$ :

$$w_a = w_c \frac{L - l_{0140}}{l_{0140}} \quad (12)$$

Полученное значение  $w_a \sim 9\%$  для исходного образца хорошо совпадает с приведенной выше величиной  $w_a$ , что свидетельствует о применимости трехфазной модели (кристаллический наилон-6, полiamидные межламеллярные аморфные области и обогащенная полиимидом аморфная фаза между стопками ламелей) для описания строения образца сополимера с содержанием полиимида 5%. Для отожженного образца оценка по формуле (12) дает  $w_a \sim 18\%$ , что значительно превышает величину 6%, рассчитанную на основании уравнений (10) и (11). Обнаруженное несоответствие связано, по-видимому, с тем, что рост поперечного размера кристаллитов при отжиге приводит к включению, по крайней мере частичному, полимидных фрагментов в межламеллярные аморфные области.

Проведенные оценки показывают, что уже в исходных пленках сополимера с содержанием полиимида 15% в силу достаточно высокой концентрации жесткие фрагменты находятся в межламеллярных промежутках. На это косвенно указывает и наибольшая величина большого периода в этих образцах при сравнительно невысоком отношении  $l_{0140} / L$ . Более вероятным кажется сосуществование в аморфной фазе сополимера областей, обогащенных и обедненных полиимидными фрагментами. Кроме того, важно отметить, что минимальный размер микрогетерогенности, вносящий вклад в измеренный инвариант рассеяния, ограничен пределами малоугловых измерений ~5° и составляет около 15 Å. Другими словами, даже при сегрегации четырех–пяти молекулярных цепей полиимида для метода малоуглового рассеяния система будет являться изотропной смесь гибких полиамидных и жестких полиимидных сегментов. Тем не менее, на основании полученных данных можно заключить, что в пределах точности метода (до 15 Å) двухфазная модель (кристаллическая фаза полиамида и изотропная смесь полиамидных и полиимидных фрагментов в аморфной фазе) наиболее удовлетворительно описывает структуру исследуемых тройных сополимеров.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами рентгеновской дифракции в больших и малых углах и дифференциальной сканирующей калориметрии исследовали образцы тройного блок–сополимера наилон-6–полиимид–наилон-6 с содержанием полиимидной компоненты 5 и 15 мас. %. Обнаружено, что кристаллические об-

ласти в изученных блок-сополимерах представляют собой небольшие кристаллиты полиамида найлон-6, преимущественно в  $\alpha$ -модификации, при этом влияние жестких имидных блоков, которые выталкиваются в аморфную фазу, незначительно. В то же время в образцах сополимера с содержанием полииамида 15% присутствовала небольшая доля кристаллической фазы  $\gamma^*$ -формы найлона-6 вследствие влияния полииамида на кристаллизацию полииамидных цепей.

Малоугловые рентгеновские исследования показали, что двухфазная модель (кристаллическая фаза—найлон-6, аморфная фаза—изотропная смесь полииамидных и полииimidных цепей) наиболее адекватно описывает внутреннее строение исследуемых образцов. Таким образом, наблюдаемое ранее улучшение механических и тепловых свойств сополимеров, повышение их влагостойкости может быть понято с точки зрения концепции молекулярных композитов, в которых в гибкую полииамидную матрицу введены усиливающие жесткие полииimidные фрагменты.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУЫ

1. Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering / Ed. by Kroschwitz J. I. New York: Wiley, 1990.
2. International Encyclopedia of Composites / Ed. by Lee S.M. New York: VCH, 1991. V. 1–6.
3. Hull D. An introduction to composite materials. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1981.
4. Helminniak T.E., Arnold F.E., Benner C.L. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1975. V. 16. P. 659.
5. Helminniak T.E., Benner C.L., Arnold E., Husman G.E. // Pat. 4 207 407 USA. 1980.
6. Takayanagi M., Ogata T., Morikawa M., Kai T. // J. Macromol. Sci. B. 1980. V. 17. № 4. P. 591.
7. Pawlikowski G.T., Dutta D., Weiss R.A. // Ann. Rev. Mater. Sci. 1991. V. 21. № 1. P. 159.
8. Flory P.J., Abe A. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 6. P. 1122.
9. Hwang W.F., Wiff D.R., Verschoore C., Price G.E., Helminniak T.E., Adams W.W. // Polym. Eng. Sci. 1983. V. 23. № 8. P. 784.
10. Hwang W.F., Wiff D.R., Verschoore C. // Polym. Eng. Sci. 1983. V. 23. № 8. P. 789.
11. Palsule S., Cowie J.M.G. // Polym. Bull. 1994. V. 33. № 3. P. 241.
12. Ballauff M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1987. V. 25. № 4. P. 739.
13. Tang W.-L., Colman M.M., Painter P.C. // Macromol. Symp. 1994. V. 84. P. 315.
14. Fukai T., Yang J.C., Kyu T., Cheng S.Z.D., Lee S.K., Hsu S.L.C., Harris F.W. // Polymer. 1992. V. 33. № 19. P. 3621.
15. Ding H., Harris F.W. // Pure Appl. Chem. 1997. V. 67. P. 1995.
16. Ding H., Harris F.W. // Nanotechnology: Molecular Design Materials. Am. Chem. Soc. Series № 622. Washington D.C., 1996. P. 273.
17. Fu Q., Livengood B.P., Shen C-C., Lin F-L., Lee H.Y., Li W., Harris F.W., Cheng S.Z.D., Hsiao B.S. // J. Polym. Res. 1997. № 1. P. 1.
18. Fu Q., Livengood B.P., Shen C.-C., Lin F.-L., Lee H.Y., Li W., Harris F.W., Cheng S.Z.D., Hsiao B.S., Yeh F. // Macromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. № 6. P. 1107.
19. Зубов Ю.А., Селихова В.И., Ширец В.С., Озерин А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 7. С. 1681.
20. Fischer E.W., Goddar H., Schmidt G.F. // Makromol. Chem. 1968. B. 118. № 8. S. 134.
21. Озерин А.Н., Зубов Ю.А., Селихова В.И., Чевалун С.Н. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 9. С. 2128.
22. Glatter O., Kratky O. Small-angle X-ray Scattering. London: Acad. Press, 1982.
23. Holmes D.R., Bunn C., Smith D.J. // J. Polym. Sci. 1955. V. 17. № 1. P. 159.
24. Murthy N.S., Minor H., Latif R.A. // J. Macromol. Sci., B. 1987. V. 26. № 4. P. 427.
25. Wunderlich B. Macromolecular Physics. London: Acad. Press, 1980.
26. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полииамиды – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.

## Structural Features of Molecular Composites Based on Polyimide and Nylon-6

V. M. Neverov\*, S. N. Chvalun\*, J. Blackwell\*\*, F. W. Harris\*\*\*, and S. Z. D. Cheng\*\*\*

\*Karpov Institute of Physical Chemistry, State Research Center of the Russian Federation,  
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia

\*\*Department of Macromolecular Science, Case Western Reserve University,  
Cleveland, OH 44106-7202, USA

\*\*\*Department of Polymer Science, University of Akron,  
Akron, OH 44325-3909, USA

**Abstract**—The samples of a triple Nylon-6–polyimide–Nylon-6 block copolymer containing 5 and 15% of polyimide (PI) were studied by DSC and X-ray diffraction in the WAXS and SAXS modes. Crystalline regions in the block copolymers studied comprise small Nylon-6 polyamide (PA) grains (predominantly in the  $\alpha$  modification), which are subjected to rather insignificant influence of the rigid imide blocks squeezed out into the amorphous phase. The samples with 15% PI contain a small fraction of the crystalline Nylon-6  $\gamma^*$  phase, which is related to hindered crystallization of the PA chains in the presence of PI. Analysis of the results of SAXS measurements shows that the structure of samples is most adequately described by a two-phase model with a crystalline phase of Nylon-6 and an amorphous phase comprising a mixture of PA and PI chains. Increased mechanical and thermal properties of the copolymers, as well as their high moisture resistance, can be explained using a concept of molecular composites comprising a flexible PA matrix reinforced by rigid PI fragments.