

СТРУКТУРА  
И СВОЙСТВА

УДК 541.64:539.199

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИИМИДОВ  
НА АРМИРОВАНИЕ ПОЛИКАПРОАМИДА

© 2020 г. О. Н. Забегаева<sup>а,\*</sup>, G. Chen<sup>б</sup>, X. Fang<sup>б</sup>, Т. М. Алиев<sup>а</sup>, Я. С. Выгодский<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
119334 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

<sup>б</sup> Polymer and Composites Division, Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering (NIMTE)  
Chinese Academy of Sciences Zhongguan West Road, Zhenhai District, Ningbo, P.R. China

\*e-mail: pashkova81@list.ru

Поступила в редакцию 29.05.2019 г.

После доработки 12.09.2019 г.

Принята к публикации 27.09.2019 г.

Ароматические полиимиды, используемые в анионной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама в качестве полифункциональных активаторов, рассмотрены как эффективные армирующие агенты образующегося в их присутствии поликапроамида. Установлено, что доминирующий вклад в прочностные характеристики сополимеров вносит природа полиимида – жесткость его макромолекул. Показано, что молекулярные композиты, содержащие до 5 мас. % жесткоцепного полиимида, отличаются уникальной удельной ударной вязкостью, превосходящей в несколько раз соответствующие значения как для поликапроамида, так и его сополимеров с гибкоцепными полиимидами.

DOI: 10.31857/S2308113920020096

ВВЕДЕНИЕ

Армированные пластики являются перспективными конструкционными материалами, вызывающими интерес не только с научной точки зрения, но также и прикладных позиций. Традиционно в качестве усиливающих агентов в полимерных матрицах применяют волокна, нити или ткани. Альтернативный подход, предложенный в конце 70-х годов, основан на создании так называемых молекулярных композитов, в которых армирующими элементами выступают жесткоцепные макромолекулы, диспергированные на молекулярном уровне в матрице гибкоцепного полимера [1]. Преимущества молекулярных композитов перед традиционными армированными пластиками определяются, в первую очередь, отсутствием внутренних дефектов в усиливающих элементах, характерных для дисперсных материалов, и значительным армирующим эффектом за счет высокого отношения длины жесткоцепного сегмента к его сечению [2, 3]. Молекулярные композиты формируют как физическим смешением жестко- и гибкоцепных полимеров, так и синтезом привитых и блок-сополимеров.

Широко известны молекулярные композиты на основе коммерчески доступных гибкоцепных алифатических полиамидов, в частности поликапроамида (ПКА), и полимеров с жесткими стержнеобразными макромолекулами, такими как ароматические полиамиды, полиэфиркетоны, полибензобистиазолы и другие [4–8]. Смешение полимеров на молекулярном уровне было проведено в серной кислоте при концентрации компонентов ниже критической, т.е. в отсутствие фазового разделения. Прочностные характеристики нитей и пленок, сформированных из таких молекулярных композитов, оказались значительно выше, чем для немодифицированного ПКА.

Поскольку в молекулярных композитах, полученных физическим смешением гибко- и жесткоцепных макромолекул, армирующие компоненты связаны с матрицами относительно слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, то любое воздействие, нарушающее фазовое равновесие, будь то механическое напряжение или повышение температуры, может привести к расслоению компонентов системы и, как следствие, к снижению прочностных характеристик материалов [6, 8]. Поэтому новый подход к созданию молекулярных композитов, в которых жесткие и

гибкие фрагменты связаны более прочными ковалентными связями (синтез привитых и блок-сополимеров), получил широкое распространение.

Анионной активированной полимеризацией  $\epsilon$ -капролактама были синтезированы сополимеры типа *АВА*, содержащие гибкоцепные блоки *А* и жесткоцепные блоки *В* [9, 10]. Гибкоцепной матрицей *А* служил образующийся в синтезе ПКА, а в качестве жесткоцепных блоков использовали ароматические ПИ с привитыми концевыми ациллактamными группами, активирующими анионную полимеризацию  $\epsilon$ -капролактама. Уникальная особенность подхода состояла в том, что в отличие от механического смешения готовых полимеров в весьма агрессивных средах, в данном случае расплав мономера выступал не только растворителем ПИ, но и реакционной средой, и строительным материалом для блоков *А*, функционализированный же ациллактamными группами ПИ служил в качестве армирующего агента и являлся активатором полимеризации. Образующиеся при этом блок-сополимеры имели более высокие показатели механических свойств (содержание ПИ всего 5 мас. %) по сравнению с немодифицированным ПКА.

В рассмотренных примерах введение активирующих полимеризацию группировок в макромолекулы ПИ требует дополнительных стадий, тем самым усложняя технологическую схему. Так, в работах [11, 12] продемонстрировано, что в зависимости от условий синтеза ПИ способны активировать анионную полимеризацию  $\epsilon$ -капролактама за счет имидных циклов, приводя к образованию привитых сополимеров гребнеобразного типа, и тогда отпадает необходимость предварительной функционализации. Была показана принципиальная возможность получения привитых сополимеров с улучшенным комплексом свойств. В продолжении этих исследований, в настоящей работе изучено влияние природы ПИ, в частности гибкости его макромолекул, на прочностные свойства сформованных в их присутствии композитов. Несомненно, подобный критерий зависимости структуры ПИ (жесткая или гибкая) и свойств ПКА несколько не умаляет другие подходы к систематизации — по концентрации, молекулярной массе ПИ, по его химической природе и т.д., которые также могут существенно повлиять на специфические свойства сополимеров.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными соединениями выступали  $\epsilon$ -капролактam, магнийбром- $\epsilon$ -капролактam и *N*-ацетил- $\epsilon$ -капролактam.  $\epsilon$ -Капролактam перекристаллизовали из бензола и сушили в вакууме при 50°C; температура плавления  $T_{пл}$  составляла 69°C [13]. Магнийбром- $\epsilon$ -капролактam синтезировали взаимодействием этилмагнийбромида с  $\epsilon$ -капролактamом. Этилмагнийбромид получали реакцией Гриньяра по известной методике [14], хранили в атмосфере сухого аргона и применяли как катализатор анионной полимеризации капролактама. *N*-ацетил- $\epsilon$ -капролактam синтезировали по методике [15] и использовали в качестве монофункционального активатора. Температура кипения  $T_{кип}$  составляла 108 град/12 мм рт.ст.,  $n_D = 1.4887$ .

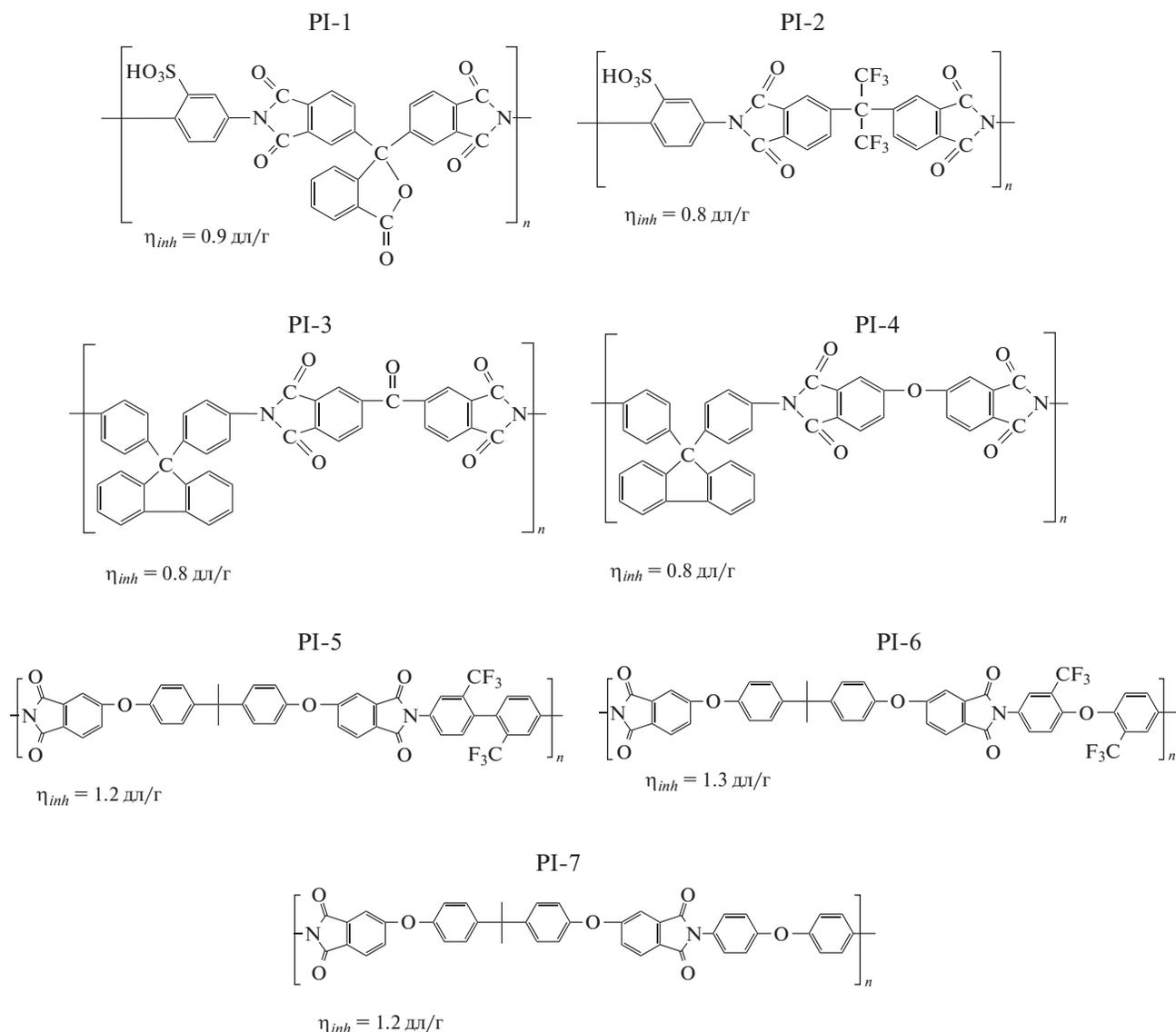
Мономерами для поликонденсации служили 9,9-*бис*-(*n*-аминофенил)флуорен (анилинофлуорен) ( $T_{пл} = 236^\circ\text{C}$ ), диангидрид 2,2-*бис*-(3',4'-дикарбоксифенил)-1,1,1,3,3,3-гексафторпропана ( $T_{пл} = 244^\circ\text{C}$ ), диангидрид 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида ( $T_{пл} = 226^\circ\text{C}$ ), 4,4'-оксиданилин ( $T_{пл} = 190^\circ\text{C}$ ), 4,4'-(4,4-изопропилидендифеноксид)-*бис*-(фталевоый ангидрид) ( $T_{пл} = 184^\circ\text{C}$ ), 3,3'-*бис*-трифторметил-4,4'-оксиданилин ( $T_{пл} = 120^\circ\text{C}$ ), 4,2'-*бис*-трифторметил-дифенил-2,4'-диамин ( $T_{пл} = 180^\circ\text{C}$ ), 2,2',3,3'-бензофенон-тетракарбоксидиангидрид ( $T_{пл} = 218^\circ\text{C}$ ) очищали возгонкой в вакууме (20 Па) при температуре близкой к их температуре плавления. Анилинфталеин ( $T_{пл} = 204^\circ\text{C}$ ) синтезировали и очищали по известной методике [16], *n*-фенилендиамин сульфокислоту ( $T_{пл} = 298^\circ\text{C}$ ) предварительно сушили в вакууме.

Бутилбромид ("Aldrich"), *N*-метилпирролидон и *m*-крезол перегоняли перед использованием. Хлороформ, метанол использовали без предварительной очистки.

Ионную жидкость 1,3-дипропилимидазолбромид синтезировали по методике [17] и использовали в синтезе полимеров PI-1 и PI-2 (см. ниже).

### Синтез полиимидов

Ароматические полиимиды формул PI-3, PI-4, PI-5, PI-6 и PI-7 получали одностадийной высокотемпературной поликонденсацией в *m*-крезоле согласно известной методике [18]:



В качестве примера приведем синтез полимера ПИ-4. В трехгорлую колбу (100 мл), снабженную мешалкой и трубками для подачи и отвода аргона, загружали 3.10 г (0.01 моля) диангидрида 3,3',4,4'-тетра-карбоксифенилоксида, 3.48 г (0.01 моля) анилинфлуорена и 20 мл *m*-крезола. При перемешивании в токе аргона реакционную смесь нагревали до 130–140°C, при этом исходные компоненты переходили в раствор; далее температуру повышали до 180°C и при ней выдерживали реакционную смесь 5 ч. По окончании реакции вязкий раствор полимера разбавляли хлороформом с образованием его ~5%-ного раствора. Полимер выделяли осаждением в метанол, отфильтровывали, промывали несколько раз метанолом и сушили в блоке при 150°C. Выход ПИ был близок к количественному.

Поскольку полиимиды формул PI-1 и PI-2 в *m*-крезоле образуются с низкими молекулярными

массами, то в качестве реакционной среды выбрали имидазольную ионную жидкость [19]. Диамин (0.002 моля), диангидрид тетракарбоновой кислоты (0.002 моля) и 4.36 г ионной жидкости (1,3-дипропилимидазолбромид) перемешивали в токе аргона при комнатной температуре в течение 10 мин. Затем температуру повышали до 180°C и реакционную смесь выдерживали при ней 9 ч. Полимер выделяли осаждением в ацетон и промывали в аппарате Сокслетта, затем сушили в вакууме при 70°C до постоянной массы. Выход ПИ был близок к количественному.

Элементный состав всех синтезированных ПИ был близок к вычисленному.

#### Синтез сополимеров поликапроамида с полиимидом

Анионную полимеризацию  $\epsilon$ -капролактама проводили под действием каталитической системы, состоящей из катализатора магнийбром- $\epsilon$ -

капролактама и активаторов *N*-ацетил-ε-капролактама или ароматических ПИ. Исходя из заданного количества ε-капролактама, рассчитывали необходимые навески катализатора (1.0 мол. %) и активатора (5 мас. %), причем при использовании *N*-ацетил-ε-капролактама соотношение катализатора и активатора было эквимольным (0.35 мол. %).

В предварительно продутую аргоном полимеризационную пробирку помещали ПИ и часть ε-капролактама. В другой пробирке готовили смесь из катализатора и оставшейся части ε-капролактама. Обе пробирки помещали в силиконовую баню, нагретую до 150°C. После образования гомогенных расплавов вводили расплав катализатора в реакционную пробирку. Полимеризацию вели 1.5 ч при 180°C. Скорость полимеризации оценивали временем потери подвижности реакционной системы. Кристаллизацию ПКА характеризовали по времени помутнения полимерного блока.

Такой метод оценки скорости полимеризации мономера и кристаллизации, хотя и носит условный характер, довольно точно коррелирует с калориметрическими исследованиями [20, 21] и может служить мерой активности полимеризационной системы. Пробирку с образовавшимся полимерным блоком охлаждали до комнатной температуры со скоростью 2.5 град/мин. Полимерный блок извлекали и механической обработкой изготавливали необходимые для испытаний образцы.

#### Методы исследования

Растворимость полиимида (5 мас. %) в расплаве ε-капролактама определяли при температуре 170°C для PI-1, PI-2 и 150°C для всех остальных ПИ.

Конверсию ε-капролактама устанавливали после экстракции стружки сополимеров метанолом и хлороформом.

Растворимость композитов проверяли в *m*-крезоле и муравьиной кислоте при комнатной температуре.

Логарифмическую вязкость растворов 0.05 г полиимида в 10.0 мл *N*-метилпирролидона выявляли при 25.0°C.

Содержание гель-фракции сополимеров ПКА оценивали после их экстракции *m*-крезолом в течение 48 ч с последующим промыванием образцов метанолом в аппарате Соклетта.

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H растворов полиимида в CDCl<sub>3</sub> снимали на спектрометре “Bruker Avance 600” с рабочей частотой по протону 600 МГц. Образцы регистрировали при температуре 291 К, параметры регистрации спектра оптимизировали для данной температуры. Измерения времени релак-

сации  $T_1$  осуществляли, применяя стандартную импульсную последовательность инверсия–восстановление (180°–τ–90°–FID). Задержки между импульсами τ выбирали таким образом, чтобы обеспечивалась полная продольная релаксация.

Испытания полимерных блоков на сжатие проводили на образцах размерами 4 × 4 × 6 мм на машине типа ПДМ-10. Фиксировали средние значения, полученные при испытании не менее трех образцов.

Ударную вязкость по Изоду определяли на образцах 15 × 10 × 4 мм на приборе типа “Динстат”. Запас потенциальной энергии удара 2 Дж, скорость движения маятника 2.2 м/с, угол взвода 90°. Фиксировали средние значения, полученные при испытании не менее двух образцов.

Динамический ТГА полимерных блоков проводили на дериватографе Q-1500 при скорости нагревания на воздухе 5 град/мин, навеска 100 мг.

Температуру стеклования ПИ устанавливали из термомеханических кривых и расчетным методом [22]. Термомеханические испытания сополимеров осуществляли на приборе фирмы “TA Instruments TMA Q-400”, диаметр зонда составлял 2.54 мм на образцах толщиной 2 мм при нагрузке 2 МПа и скорости нагревания 3 град/мин.

Степень кристалличности блоков ПКА определяли методом рентгеноструктурного анализа на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 в геометрии Брегга–Брентано (на отражение).

Пленки ПИ получали поливом их 5%-ного раствора в *N*-метилпирролидоне на стеклянную подложку с последующим испарением растворителя при 70°C. Затем пленки сушили в вакууме при 70 град/2 мм рт.ст. в течение двух суток.

Деформационно-прочностные характеристики сформованных пленок (толщина 25–50 мкм) изучали на динамометре “Polyani”.

Испытания образцов на твердость по Бринеллю проводили на твердомере ТП-1, вдавливая закаленный стальной шарик диаметром 4.95 мм с постоянной скоростью деформации и статической нагрузкой. Фиксировали средние значения, полученные при испытании не менее четырех образцов.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно литературным данным [2], наилучший армирующий эффект обеспечивают полимеры, макромолекулы которых представляют собой структуру выпрямленных жестких стержней. Поэтому привлекли внимание и в первую очередь были исследованы ароматические ПИ, не имеющие подвижных “шарнирных” групп. При этом основная сложность состояла в том, что многие ПИ, например, содержащие фенильные, дифенильные и нафталиновые группы, нерастворимы

**Таблица 1.** Некоторые характеристики ПИ и механические свойства пленок на их основе

Полиимид	$\eta_{inh}$ , дл/г	$T_c^*$ , °С	$T_{5\%}$ , °С	Прочность на разрыв $\sigma$ , МПа	Модуль упругости при растяжении $E$ , МПа	Разрывное удлинение $\epsilon$ , %	$S^{**}$ , %
PI-1	0.9	-/490	430	96	2550	4	5
PI-2	0.8	-/415	450	96	1960	5	5
PI-3	0.8	375/340	400	96	2450	11	5
PI-4	0.8	370/320	580	90	1200	10	10
PI-5	1.2	233/240	500	74	885	74	15
PI-6	1.3	217/215	490	72	883	82	15
PI-7	1.2	215/210	450	70	879	82	15

\*Температуру стеклования ПИ определяли из термомеханических кривых (числитель) и расчетным методом (знаменатель) [22].

\*\* $S$  – растворимость ПИ (PI-1, PI-2) определяли в расплаве  $\epsilon$ -капролактама при 170°С, для остальных – при 150°С.

**Таблица 2.** Значение времен релаксации  $T_1$  для выбранных протонов

Полиимид	Номера протонов на рис. 1				Полиимид	Номера протонов на рис. 2		
	1	3	6	9		3	4	7
PI-3	3.28	2.59	2.33	2.38	PI-5	2.56	1.91	2.56
PI-4	3.52	2.71	2.0	2.10	PI-6	–	1.91	2.71

в расплаве  $\epsilon$ -капролактама и других органических растворителях, что может быть обусловлено кристалличностью их структуры. Улучшения растворимости ароматических ПИ достигают, в частности, введением в них карбовых групп и(или) атомов фтора [18, 23–25].

Полиимиды формул PI-1 и PI-2, в отличие от остальных, не растворимы в ряде органических растворителей, однако растворяются в расплаве  $\epsilon$ -капролактама (до 5 мас. % при 170°С). Высокие значения температуры стеклования, в некоторых случаях превышающие температуру деструкции, прочность на разрыв  $\sigma$  и незначительное удлинение сформованных пленок этих ПИ, позволяют судить о довольно жесткой структуре макромолекулы (табл. 1) [26, 27].

Введение в основную полимерную цепь простых эфирных групп еще в большей степени способствует улучшению растворимости ПИ как в органических растворителях, так и в расплаве  $\epsilon$ -капролактама (до 15 мас. % при 150°С), но вместе с тем приводит к понижению  $T_c$  и существенному улучшению эластичности их пленок. Хотя, величины  $T_c$  довольно точно коррелируют с молекулярной подвижностью полимеров [26, 27], в некоторых случаях бывает сложно сопоставить по гибкости (жесткости) те или иные макромолекулы, например PI-3 и PI-4, поскольку они обладают весьма близкими значениями  $T_c$ . В связи с этим, методом ЯМР-спектроскопии были определены времена релаксации протонов  $T_1$ . Боль-

шее значение  $T_1$  свидетельствует о медленной релаксации протонов, что вызвано более активной молекулярной подвижностью фрагмента полимерной цепи [28, 29]. Поскольку PI-1 и PI-2 не растворимы в хлороформе, то провести ЯМР-исследования и зафиксировать значения времен релаксации для этих полимеров не представлялось возможным. Также следует учесть, что этот метод позволяет судить лишь о подвижности определенных участков полимерной цепи, поэтому сопоставлять следует полимеры схожего строения. Так, сравнивая значения времен продольной релаксации полимеров PI-3 и PI-4 (табл. 2) для фталимидных протонов 1, 3 (рис. 1), видно, что замена мостикового атома кислорода на карбонильную группу приводит к увеличению  $T_1$  и, следовательно, к повышению жесткости полимерной цепи. В свою очередь, уменьшение  $T_1$  для протонов 6, 9 карбового фрагмента при переходе от PI-3 к PI-4 обусловлено изменением конформации всей макромолекулы, а не непосредственно жесткостью цепи. В серии PI-5–PI-6 наблюдалась схожая зависимость влияния мостика на жесткость цепи (табл. 2). Так, время релаксации фениленовых протонов 4 (рис. 2) идентично в обоих случаях, однако присутствие в PI-6 мостикового атома кислорода при трифторметилфенилене приводит к увеличению времени продольной релаксации протона 7. Таким образом, можно сделать вывод, что при переходе от PI-5 к PI-6 гибкость молекулы увеличивается, что также кор-

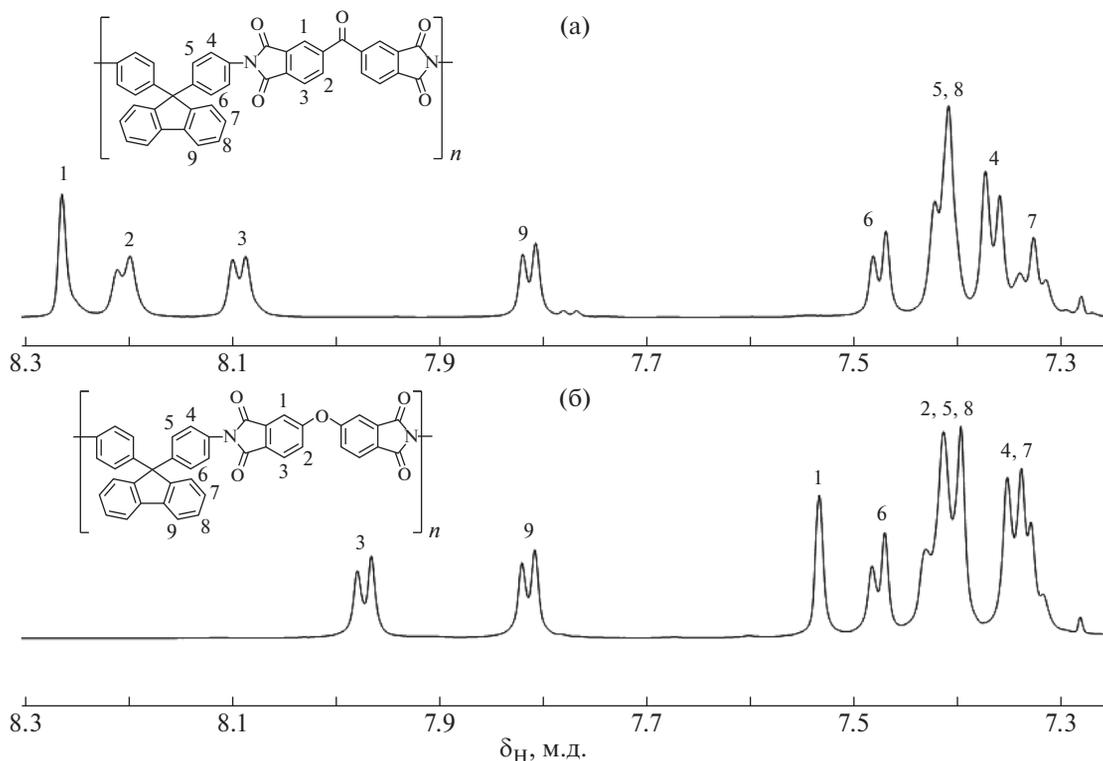


Рис. 1. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  полимеров PI-3 (а) и PI-4 (б) – область ароматических протонов;  $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц.

релирует с изменением  $T_c$  и эластичности пленок этих ПИ. Принимая во внимание все полученные результаты ( $T_c$ ,  $T_1$ , прочностные свойства пленок) синтезированные ПИ можно расположить в следующий ряд по жесткости полимерной цепи: PI-1 и PI-2 – обладают наибольшей жесткостью; PI-5, PI-6 и PI-7 – характеризуются самыми гибкими макромолекулами; наконец, PI-3 и PI-4 – занимают промежуточное положение среди рассмотренных ПИ.

Анионную полимеризацию  $\epsilon$ -капролактама проводили в присутствии 5 мас. % ПИ, в ходе реакции фиксировали время потери подвижности и время начала помутнения реакционной системы, по этим значениям оценивали скорость полимеризации и кристаллизации соответственно [20, 21]. Скорость полимеризации  $\epsilon$ -капролактама под действием ПИ существенно ниже, чем при использовании традиционного монофункционального активатора *N*-ацетил- $\epsilon$ -капролактама (табл. 3), что обусловлено косвенным характером действия ПИ [11]. Тем не менее все сополимеры образуются с максимально возможной конверсией мономера (97%). Кристаллизация в присутствии PI-1, PI-2, PI-3 и PI-4 начинается значительно позже, чем при использовании более гибких PI-5, PI-6 и PI-7, что, вероятно, вызвано жесткой стержнеобразной структурой макромолекул, затрудняющей упаковку поликапроамид-

ных цепей. Важно, что полимерные блоки, образованные с жесткоцепными ПИ, не дают усадки в процессе охлаждения. Это может быть обусловлено более рыхлой упаковкой цепей и формированием менее совершенной надмолекулярной структуры.

Во всех случаях образования сополимеров ПИ полностью входят в их состав, о чем свидетельствуют одинаковые значения конверсии после экстракции образцов в метаноле и хлороформе ( $\epsilon$ -капролактама растворим в обоих растворителях, а полиимид только в хлороформе).

Все синтезированные сополимеры не растворимы в традиционных для ПКА растворителях, только лишь набухают в *m*-крезоле и муравьиной кислоте, что, вероятно, можно объяснить их сшитой трехмерной структурой. При анализе содержания гель-фракции в *m*-крезоле в образцах ПКА обращает на себя внимание то, что гель-фракция сополимеров с PI-1 и PI-2 значительно выше, чем при использовании других ПИ. Поскольку образование трехмерной структуры вызвано побочными реакциями преимущественно за счет взаимодействия концевых ациллактамных групп растущих макромолекул с амидными группами полиамидов и определяется функциональностью активатора и концентрацией катализатора [30], то во всех случаях содержание гель-фракции должно быть практически одним и тем же. Ско-

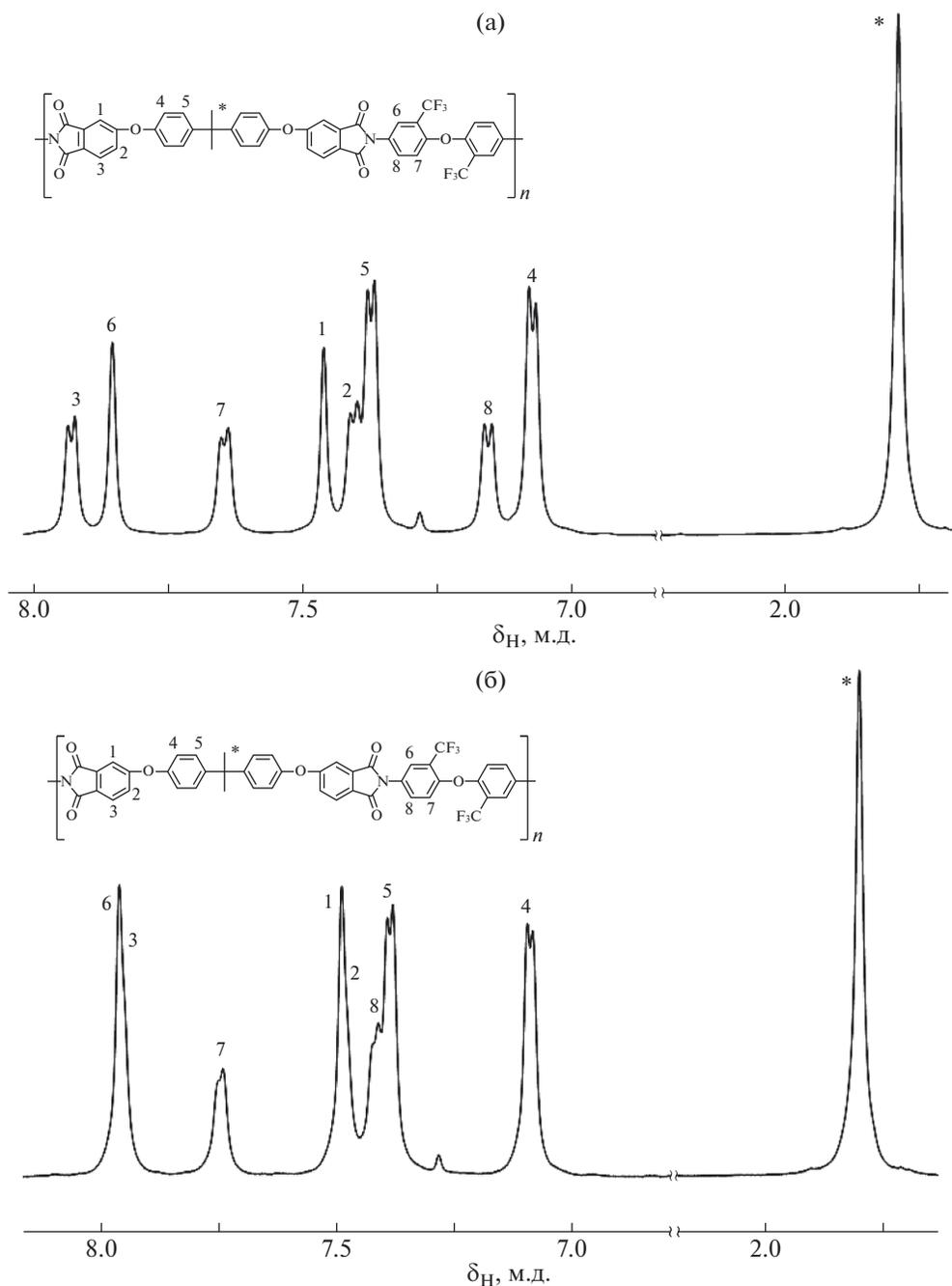


Рис. 2. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  полимеров PI-5 (а) и PI-6 (б);  $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц.

рее всего, высокая доля гель-фракции при использовании PI-1 и PI-2 является следствием побочных реакций с участием сульфогрупп, приводящих к формированию более плотной пространственной сетки.

При сопоставлении механических свойств сетчатых полимеров можно выделить два определяющих фактора – доля сшитых макромолекул, о ней судят по содержанию гель-фракции, и степень кристалличности, которая, в свою очередь,

может зависеть от степени сшивки. С точки зрения концепции молекулярных композитов, необходимо также принимать во внимание и жесткость армирующего агента. При использовании в анионной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама гибкоцепных ПИ образуются весьма жесткие образцы, на что указывают высокие значения твердости по Бринеллю и прочность на сжатие при весьма больших значениях гель-фракции и степени кристалличности (табл. 3). Полученные показа-

**Таблица 3.** Анионная сополимеризация  $\epsilon$ -капролактама с ПИ и свойства композитов (конверсия  $\epsilon$ -капролактама после экстракции метанолом 97%)

Полиимид	Время, мин		Содержание гель-фракции в <i>m</i> -крезоле, %	Степень кристалличности, %	$T_{5\%}$ , °C	Твердость по Бринеллю, кг/см <sup>2</sup>	Сжатие		Ударная вязкость по Изоду, кДж/м <sup>2</sup>
	загустевания	помутнения					$\sigma$ , МПа	$E$ , МПа	
—	4	6	—	83	310	6.3	62	1700	10
PI-1	10	19	95	50	380	5.3	43	1000	20
PI-2	10	18	96	50	380	5.3	53	1100	20
PI-3	10	16	88	60	380	6.7	70	2030	Не разрушались То же
PI-4	10	16	87	60	380	5.1	45	1800	
PI-5	9	11	84	75	390	6.9	65	1742	35
PI-6	9	10	86	75	380	6.3	67	1907	37
PI-7	9	11	84	75	390	7.2	60	1708	36

тели, казалось бы, должны привести к понижению сопротивления ударным нагрузкам, только при испытании на ударную вязкость по Изоду сополимеры с гибкоцепными ПИ демонстрируют превосходство перед линейным ПКА в 3–4 раза.

Данные табл. 3 демонстрируют, что использование жесткоцепных PI-3 и PI-4 приводит к образованию полимеров с высокими значениями гель-фракции и твердости по Бринеллю, но с более низкой степенью кристалличности по сравнению с *гомо*-ПКА и сополимерами с гибкоцепными ПИ; это можно объяснить вкладом жесткой структуры ПИ в процесс кристаллизации полимерного блока. Подобно сополимерам с более гибкоцепными ПИ они также характеризуются довольно высокими прочностью и модулем упругости при сжатии. Однако в ходе испытаний на ударную вязкость сополимеры в отличие от линейного ПКА и образцов, полученных в присутствии гибкоцепных ПИ, не разрушались под действием нагрузки. Подобное явление, с точки зрения концепции молекулярных композитов, можно объяснить формированием прочного структурного полиимидного каркаса, в котором чем жестче макромолекулы ПИ, тем сильнее выражен армирующий эффект.

Таким образом, ожидаемо, что сополимеры, полученные с сульфированными ПИ, характеризующимися самой высокой жесткостью макромолекул в ряду рассмотренных ПИ, будут превосходить по ударной вязкости все исследованные образцы. Хотя значения ударной вязкости для этих образцов более чем в 2 раза превышают ударную вязкость для немодифицированного ПКА, они оказались самыми низкими среди синтезированных сополимеров. Подтверждением тому служит довольно высокое содержание гель-фракции в *m*-крезоле таких композитов (96%) и, возможно,

возросшая плотность сшивок макромолекул за счет побочных реакций с участием сульфогрупп. Все это приводит к уменьшению подвижности межзловых отрезков цепей и, как следствие, к формированию рыхлой несовершенной надмолекулярной структуры. В результате степень кристалличности этих полимеров понижается, формируются более мягкие образцы с невысокими значениями прочности и модулем упругости на сжатие, а также неспособные выдерживать высокие ударные нагрузки.

Все синтезированные сополимеры, согласно данным ТГА, обладают весьма высокой термостойкостью. Так, температура потери 5 мас. % сополимеров составляет  $\sim 390^\circ\text{C}$ , что более чем на  $70^\circ\text{C}$  выше, чем для *гомо*-ПКА (см. табл. 3).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анионной полимеризацией  $\epsilon$ -капролактама были получены привитые сополимеры поликапроамида с полиимидом. Варьированием природы ПИ можно контролировать характеристики ПКА, такие как содержание гель-фракции, степень кристалличности и твердость, что позволяет получать сополимеры с определенным комплексом прочностных свойств, выгодно отличающихся от свойств немодифицированного ПКА. Наблюдаемое улучшение механических и термических характеристик сополимеров можно объяснить с точки зрения концепции молекулярных композитов, в которых гибкая поликапроамидная матрица усилена жесткими полиимидными фрагментами.

Авторы выражают благодарности Е.С. Афанасьеву и А.П. Краснову за механические испытания полимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 18-29-17035 МК). Полученные вещества охарактеризованы при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с применением научного оборудования Центра исследования строения молекул Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Helminiak T.E., Arnold F.E., Benner C.L.* // *Polymer Prep., ACS*. 1975. V. 16. № 2. P. 659.
2. *Schazitel' B., Wendorff J. H.* // *Polym. Eng. Sci.* 1999. V. 39. № 1. P. 128.
3. *Hwang W.F., Wiff D.R., Benner C.L., Helminiak T.E.* // *J. Macromol. Sci. Phys.* 1983. B. 22. S. 231.
4. *Lin J., Xi S., Wu H., Li S.* // *Eur. Polym. J.* 1997. V. 33. № 10–12. P. 1601.
5. *Nakata S., Groeninckx G.* // *Polymer*. 1996. V. 37. № 23. P. 5269.
6. *Chuah H.H., Kyu T., Helminiak T.E.* // *Polymer*. 1987. V. 28. № 12. P. 2130.
7. *Wang C.S., Goldfarb I.J., Helminiak T.E.* // *Polymer*. 1988. V. 29. № 5. P. 825.
8. *Chuah H.H., Kyu T., Helminiak T.E.* // *Polymer*. 1989. V. 30. № 9. P. 1591.
9. *Ding H., Harris F.W.* // *Pure Appl. Chem.* 1995. V. 67. № 12. P. 1997.
10. *Carriere F.J., Sekiguchi H., Surin N.N., Kotelnikov V.A., Vygodskii Ya.S.* // *Polym. Bull.* 1995. V. 35. P. 441.
11. *Volkova T.V., Vygodskii Ya.S., Zabegaeva O.N., Zubavichus Ya.V., Il'ina M.N., Krasnov A.P., Afonicheva O.V., Lozinskaya E.I., Garbuzova I.A., Shaplov A.S.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2009. V. 114. P. 577.
12. *Vygodskii Ya.S., Volkova T.V., Batalova T.L., Zabegaeva O.N., Belavtseva E.M., Sakharova A.A., Gasanov R.G., Sapozhnikov D.A.* // *High Perform. Polym.* 2009. V. 21. P. 579.
13. *Vygodskii Ya.S., Volkova T.V., Pashkova O.N., Batalova T.L., Dubovik I.I., Chekulaeva L.A., Garbuzova I.A.* // *Polymer Science A*. 2006. V. 48. № 6. P. 557.
14. *Zaharkin L.I., Frunze T.M., Gavrilenko V.V., Kurashev V.V., Chekulaeva L.A., Kotel'nikov V.A., Danilevskaya L.B., Markov A.V., Ur'ev V.P., Boyarkin M.A., Gebarov O.G., Egorov A.M.* Pat. 1.641.824 U.S.S.R. SU. 1991. // *Chem. Abstr.* 1992. 116.74921m.
15. *Benson R., Cairns T.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1948. V. 70. P. 2115.
16. *Коршак В.В.* Мономеры для поликонденсации. М.: Мир, 1976.
17. *Vygodskii Ya.S., Mel'nik O.A., Lozinskaya E.I., Shaplov A.S.* // *Polymer Science A*. 2004. V. 46. № 4. P. 347.
18. *Vinogradova S.V., Vasnev V.A., Vygodskii Ya.S.* // *Russ. Chem. Rev.* 1996. V. 65. № 3. P. 249.
19. *Vygodskii Ya.S., Lozinskaya E.I., Shaplov A.S., Lysenko K.A., Antipin M.Yu., Urman Ya.G.* // *Polymer*. 2004. V. 45. P. 5031.
20. *Frunze T.M., Sleifman R.B., Volkova T.V., Marennikova N.S., Kotelnikov V.A., Davtjan S.P.* // *Acta Polym.* 1984. V. 35. № 10. P. 623.
21. *Dave R.S., Kruse R.L., Stebbnis L.R., Udipi K.* // *Polymer*. 1997. V. 38. № 4. P. 939.
22. *Askadskii A.A.* Computational Materials Science of Polymers. Cambridge: Cambridge Int. Sci. Publ., 2003.
23. *Vinogradova S.V., Vygodskii Ya.S.* // *Russ. Chem. Rev.* 1973. V. 42. № 7. P. 1225.
24. *Виноградова С.В., Чурочкина Н.А., Выгодский Я.С., Жданова Г.В., Коршак В.В.* // *Высокомолек. соед. А*. 1971. Т. 13. № 5. С. 1146.
25. *Belomoina N.M., Bruma M., Damaceanu M.D., Miki-taev A.K., Kutykov R.M., Rusanov A.L.* // *Polymer Science B*. 2010. V. 52. № 3–4. P. 227.
26. *Nikonorova N.A., Kononov A.A., Dao H.T., Castro R.A.* // *J. Non-Crystall. Sol.* 2019. V. 511. P. 109.
27. *Kochi M., Chen C., Yokota R., Hasegawa M., Her-genrother P.* // *High Perform. Polym.* 2005. V. 17. № 3. P. 335.
28. *McCall D.W.* // *Acc. Chem. Res.* 1971. V. 4. № 6. P. 223.
29. *Chávez F.V., Saalwächter K.* // *Macromolecules*. 2011. V. 44. № 6. P. 1549.
30. *Курашев В.В., Шлейфман Р.Б., Цуцуран С.В., Аскадский А.А., Бычко К.А.* // *Высокомолек. соед. А*. 1990. Т. 32. № 7. С. 1467.