

УДК 541.64:542.952:547.447

## АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ $\epsilon$ -КАПРОЛАКТАМА В ПРИСУТСТВИИ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ В КАЧЕСТВЕ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ АКТИВАТОРОВ<sup>1</sup>

© 2003 г. Я. С. Выгодский, Т. В. Волкова, Т. Л. Баталова,  
Д. А. Сапожников, И. И. Дубовик, Л. А. Чекулаева

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

Поступила в редакцию 17.07.2002 г.  
Принята в печать 09.09.2002 г.

Показана принципиальная возможность использования ароматических полииimidов, растворимых в расплаве  $\epsilon$ -капролактама, в качестве макромолекулярных активаторов анионной полимеризации последнего вследствие участия в реакции пятичленных имидных циклов указанных полигетероариленов. В результате образуются частично сшитые привитые сополимеры с улучшенными, по сравнению с немодифицированным поликапроамидом, теплофизическими, трибологическими характеристиками и водостойкостью.

Распространение принципов армирования традиционных пластиков на супрамолекулярный уровень (так называемая концепция нанокомпозитов) открывает путь синтеза новых полимерных материалов с высокими показателями физико-механических свойств [1]. Как известно [2], благоприятным фактором для улучшения совместимости жестких макромолекул и более гибкой полимерной матрицы является их химическое связывание, которое может быть достигнуто при образовании блок- и привитых сополимеров.

Анионная полимеризация  $\epsilon$ -капролактама (КЛ) в массе – один из основных способов получения поликапроамида (ПКА). Известно, что макромолекулярные активаторы полимеризации оказывают влияние на кинетику процесса и участвуют в образовании соответствующих блок- и привитых сополимеров [3].

В последнее время внимание исследователей привлекает использование в качестве макромо-

лекулярных активаторов анионной полимеризации КЛ ароматических ПИ со специально привитыми ациллактамными группами (прививку осуществляют с использованием 4-аминобензоил- $\epsilon$ -капролактама) [4, 5]. Образующиеся при этом блок- или привитые сополимеры при содержании всего 5 мас.% ароматических ПИ характеризуются существенно более высокими, по сравнению с немодифицированным ПКА, физико-механическими и термическими характеристиками. Эффект синергизма в свойствах таких полимеров связывают [6] с образованием молекулярных композитов из ПКА и ПИ. Полагают, что активными центрами анионной полимеризации КЛ являются только ациллактамные группировки ароматических ПИ [4–6]. Вместе с тем при исследовании анионной полимеризации КЛ в присутствии ароматического полиэфиримида (ПЭИ) в экструдере при температуре выше температуры плавления ПКА [7] было показано, что полигетероарилен может выступать в роли активатора процесса (по эффективности сопоставимого с терефталоил-бис- $\epsilon$ -капролактамом) за счет пятичленных имидных циклов в цепи ПЭИ, приводя к образованию привитого сополимера.

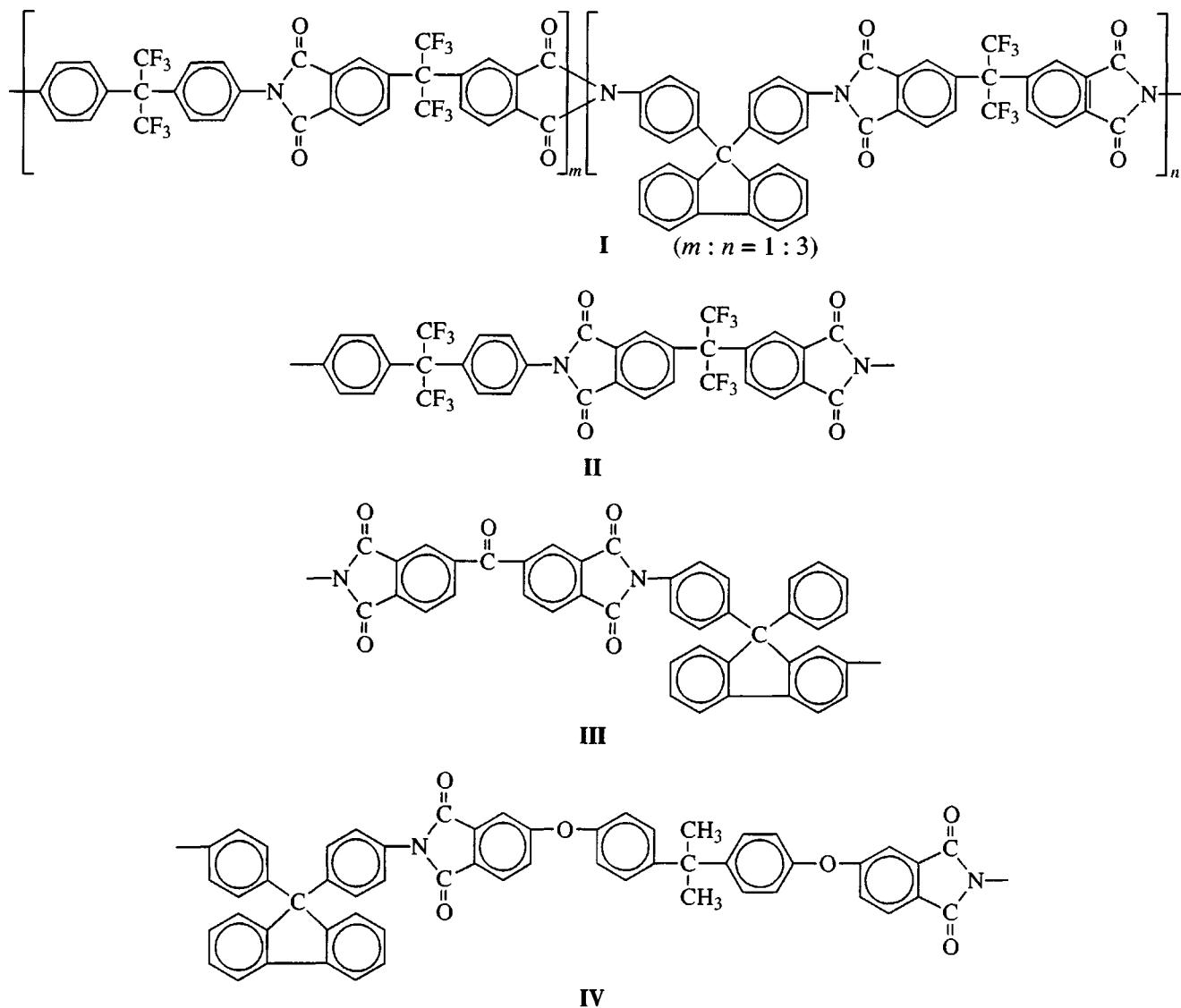
<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проект 00-03-33177a).

E-mail: yasvyg@ineos.ac.ru (Выгодский Яков Семенович).

Цель настоящей работы – исследование возможности использования ароматических ПИ различного строения в качестве макромолекулярных активаторов анионной полимеризации КЛ, проводимой ниже температуры плавления ПКА, и изучение некоторых свойств образующихся сополимеров.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [8], что ароматические ПИ, содержащие боковые фторалкильные фрагменты, а также карбовые группы, растворяются в различных органических растворителях. Нами было установлено, что ПИ указанного ниже строения



растворяются также в расплавленном КЛ в количестве до 15 мас.%. На примере ПИ I с  $\eta_{\text{дог}} = 0.32 \text{ дL/g}$  было показано, что ароматические ПИ устойчивы при нагревании в течение 1 ч в КЛ при 150°C.

Установлено, что добавление ПИ I – ПИ IV в реакционную систему КЛ–MgBrKL (катализатор анионной полимеризации КЛ) вызывает при 150°C полимеризацию КЛ в отсутствие традици-

онного ациллактамного активатора (в рассмотренных условиях анионная полимеризация КЛ без активатора не протекает). Из табл. 1 следует, что скорость полимеризации, оцененная по времени загустевания системы и конверсии КЛ за фиксированное время, зависит от природы ароматического ПИ. Макромолекулы I и II содержат сильные электроноакцепторные группировки

**Таблица 1.** Параметры анионной полимеризации КЛ в присутствии 5 мас. % ароматических ПИ разного строения ( $T = 150^\circ\text{C}$ ; продолжительность нагревания после введения  $\text{MgBrKl}$  90 мин)

Опыт, №	ПИ	$\eta_{\text{лог}}$ (МП), дл/г	Содержание имидных групп, мол. %	[MgBrKl], мол. %	Время, мин			Конверсия, %
					загустева- ния	начала помутнения	отлипания от стенок	
1	I	0.32	1.53	0.5	28	28	56	98
2	I	0.32	1.53	0.75	15	15	44	98
3	II	0.49	1.44	0.75	15	16	32	98
4	III	0.82	1.67	0.5	40	40	100*	50
5	III	0.82	1.67	0.75	30	30	95*	86
6	IV	0.66	1.36	0.5	110	110	—	29

Примечание. МП – N-метилпирролидон.

\* Блок отошел от стенок при охлаждении системы.

$\text{CF}_3$ , вызывающие увеличение положительного заряда на атомах углерода карбонильных имидных групп, что способствует более быстрому протеканию нуклеофильной атаки анионов лактама на имидные связи. Как следствие, полимеризация КЛ в присутствии ПИ I и ПИ II протекает с самой высокой скоростью в ряду рассмотренных ПИ и приводит к образованию полимеров с максимально возможной при данной температуре конверсией КЛ. Заметим, что экстракция хлороформом во всех случаях дает практически такие же значения конверсии, что и экстракция водой (ароматические ПИ растворимы в хлороформе, КЛ растворим в хлороформе и воде). Это означает, что ароматические ПИ полностью входят в состав сополимеров.

Использование ПИ II, не содержащего флуореновых групп, способствует более быстрому завершению кристаллизации, о чем свидетельствует более раннее отлипание образца от стенок реакционного сосуда (табл. 1, опыты 1 и 2).

Акцепторные свойства групп  $\text{CO}$  в макромолекулах III меньше, чем групп  $\text{CF}_3$  в ПИ I и ПИ II, что, по-видимому, и приводит к уменьшению скорости анионной полимеризации КЛ под действием ПИ III. Наличие в цепи ПИ IV электронодонорных групп  $\text{O}$  и  $\text{CH}_3$  способствует уменьшению скорости анионной полимеризации КЛ в еще большей степени, что проявляется в дальнейшем увеличении времени загустевания системы и уменьшении конверсии КЛ (табл. 1).

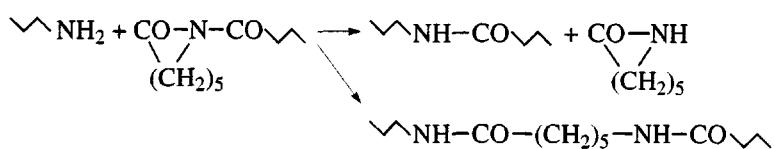
В ИК-спектрах синтезированных сополимеров наряду с полосами Амид-1 ( $1641 \text{ cm}^{-1}$ ), Амид-2 ( $1541 \text{ cm}^{-1}$ ) и полосой валентных колебаний  $\text{NH}$  ( $3304 \text{ cm}^{-1}$ ), характерных для макромолекул ПКА, присутствуют слабые сигналы при  $1778$  и  $1719 \text{ cm}^{-1}$ , относящиеся к имидным структурам.

В табл. 2 приведены результаты исследования анионной полимеризации КЛ в зависимости от концентрации катализатора в присутствии 5 мас. % ПИ I различной молекулярной массы. Из табл. 2 (впрочем, как и из данных табл. 1) следует, что повышение концентрации катализатора при постоянной концентрации и молекулярной массе ароматического ПИ (табл. 2, опыты 2–4) сопровождается увеличением скорости полимеризации, что в общем характерно для анионной полимеризации КЛ в присутствии обычных активаторов [9]. Из табл. 2 также видно, что рост молекулярной массы ПИ (опыты 2 и 7) приводит к увеличению скорости полимеризации, что проявляется в уменьшении времени загустевания реакционной системы.

Из сопоставления опытов 1 и 2 в табл. 2 следует, что при использовании ПИ I низкой молекулярной массы скорость полимеризации заметно ниже, чем скорость полимеризации в присутствии  $N$ -ацетил- $\epsilon$ -капролактама (V) несмотря на более высокую концентрацию имидных групп в первом случае (табл. 1), однако повышение молекулярной массы ПИ приводит к уменьшению этого различия. Последнее отчасти может быть связано с тем, что при увеличении молекулярной массы

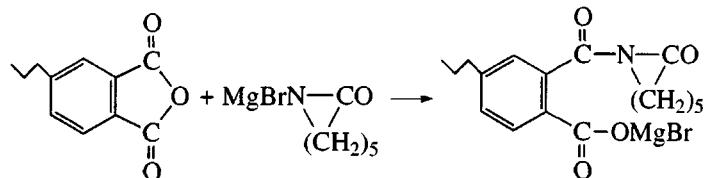
ароматического ПИ уменьшается концентрация его концевых групп, которые могут взаимодействовать с компонентами катализитической системы

анионной полимеризации КЛ. Концевые амино-группы реагируют с ациллактамными центрами роста, приводя к уменьшению числа растущих цепей:



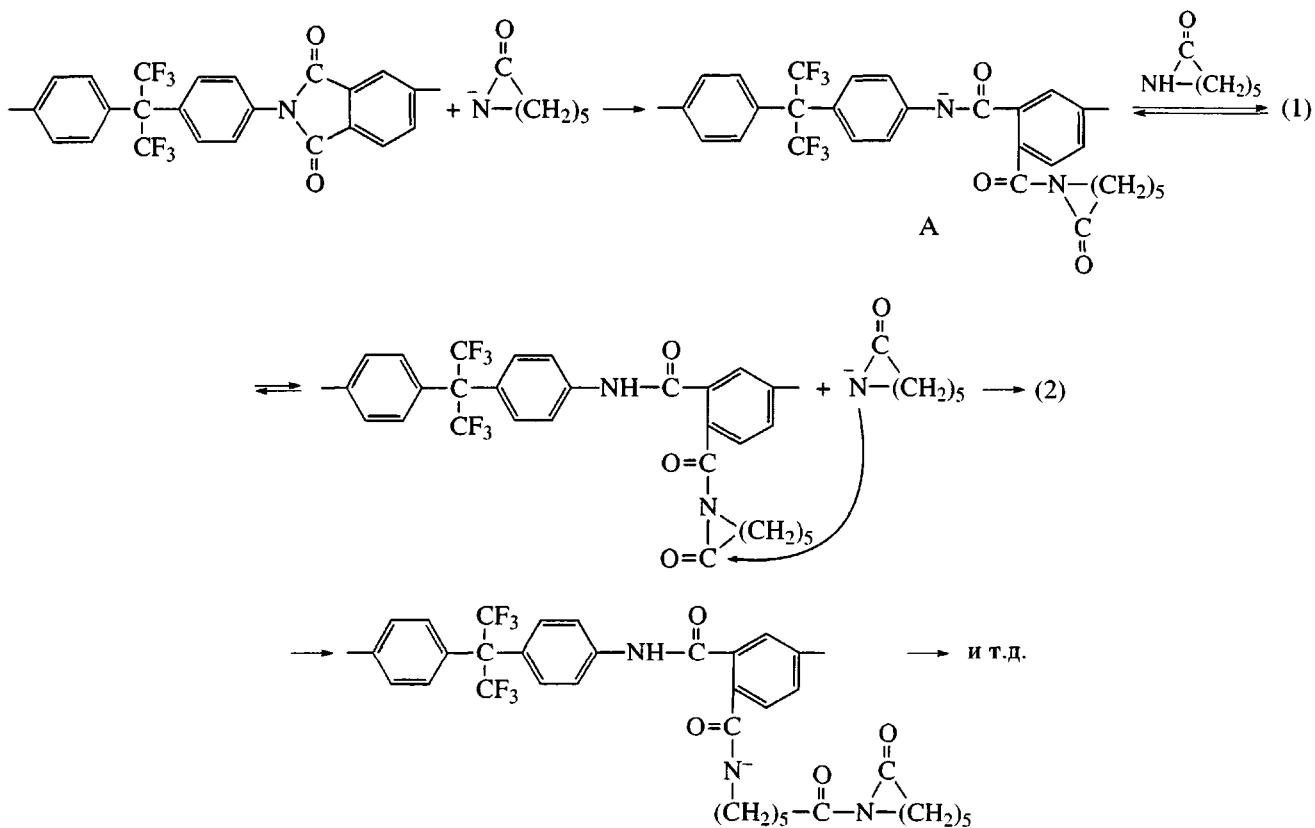
Концевые ангидридные группы взаимодействуют с катализатором полимеризации, приводя, с одной стороны, к образованию но-

вых ациллактамных центров роста, но с другой – уменьшают концентрацию анионов лактама:



При увеличении концентрации ароматического ПИ (табл. 2, опыты 6 и 7) и постоянной молекулярной массе последнего наблюдается увеличение скорости полимеризации, что связано с повышением в этом случае концентрации имидных

групп. Из табл. 2 видно, что во всех опытах КЛ почти полностью вступает в полимеризацию. Участие ароматического ПИ в анионной полимеризации КЛ можно представить следующей схемой реакций (на примере ПИ I):



**Таблица 2.** Влияние молекулярной массы ПИ I и концентрации катализатора на анионную полимеризацию КЛ ( $T = 150^\circ\text{C}$ , продолжительность 90 мин)

Опыт, №	Концентрация ПИ, мас. %	$\eta_{\text{лог}}$ (МП), дл/г	[MgBrKL], мол. %	Время, мин			Конверсия КЛ, %
				загустевания	начала помутнения	отлипания блока от стенок	
1*	—	—	0.5	4–5	4–5	7	97
2	5.0	0.32	0.5	28	28	56	98
3	5.0	0.32	0.75	15	15	44	98
4	5.0	0.32	1.0	8	8	20	96
5	3.0	0.92	0.5	33	33	65	95
6	3.0	1.34	0.5	19	19	39	98
7	4.6	1.34	0.5	16	16	37	97

\* В качестве активатора использовали 0.5 мол. % соединения V.

Из приведенной схемы следует, что ароматические ПИ выступают в роли активаторов анионной полимеризации КЛ косвенного действия: на первой стадии анионы КЛ взаимодействуют с имидными группами ПИ, приводя к образованию ациллактамных группировок (расположенных вдоль цепочки полигетероарилена) и трансформации имидных групп в амидные. Образующиеся по реакции (1) ароматические амидные анионы А уменьшают концентрацию анионов КЛ – катализатора анионной полимеризации КЛ. На последующих стадиях происходит рост цепи ПКА на ациллактамных группировках ПИ, и в итоге должен образоваться полимер гребнеобразного типа. Таким образом, отпадает необходимость в использовании специального реагента для синтеза макромолекулярного активатора.

В табл. 3 приведены результаты исследования растворимости синтезированных полимерных об-

**Таблица 3.** Растворимость ПКА, модифицированного ПИ I

Опыт*, №	Растворимость			
	хлороформ	<i>m</i> -крезол	муравьиная кислота	серная кислота
1	н.р	р	р	р
2	н.р	нб	р**	р
3	н.р	нб	р**	р
4	н.р	нб	р**	р
5	н.р	нб	р**	р
6	н.р	нб	р**	р
7	н.р	нб	р**	р
ПИ	р	р	н.р	р

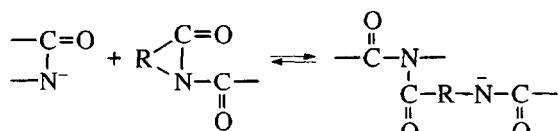
Примечание. н.р – не растворим, р – растворим, нб – набухает.

\* Номера опытов соответствуют номерам в табл. 2.

\*\* Растворы мутноватые.

разцов. В отличие от ПКА, полученного в отсутствии соединения V, который растворяется в крезоле, серной и муравьиной кислотах, и ПИ, растворимого в хлороформе, крезоле и серной кислоте, полимеры, синтезированные в присутствии ароматического ПИ, как и с любым полифункциональным активатором [3], в крезоле наблюдают, что свидетельствует об их частично сшитой структуре. Растворение полимеров в муравьиной кислоте сопровождается деструкцией. Как видно из рис. 1, из двух образцов модифицированного ПКА при одинаковой молекулярной массе ароматического ПИ существенно большую  $\eta_{\text{лог}}$  имеет сополимер, полученный при меньшей концентрации катализатора (кривые 3, 4). Увеличение молекулярной массы ароматического ПИ при постоянной концентрации MgBrKL приводит к образованию более коротких цепей ПКА, о чем свидетельствуют данные того же рисунка (кривая 5). Заметим, что ПКА, полученный в присутствии монофункционального активатора V при  $[V] = [\text{MgBrKL}] = 0.35$  и 0.50 мол. %, имеет намного меньшую  $\eta_{\text{лог}}$ , которая не изменяется во времени (рис. 1, кривые 1 и 2).

Известно [10], что при использовании в анионной полимеризации КЛ активатора с функциональностью больше 2 возможно образование сшитых структур по реакции амидных анионов ПКА с концевыми ациллактамными группами



Б

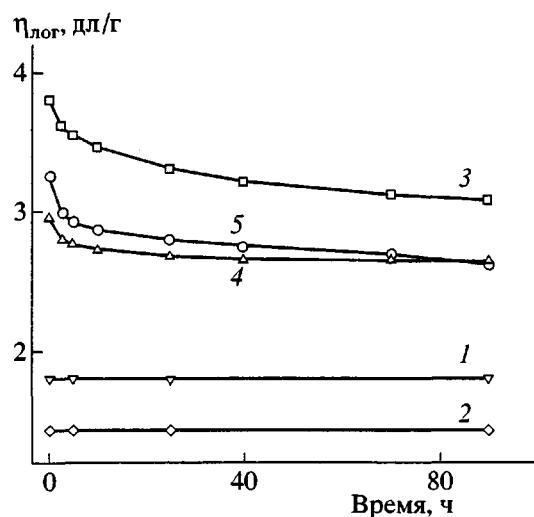


Рис. 1. Изменение во времени  $\eta_{\text{лог}}$  растворов в муравьиной кислоте образцов ПКА, полученных в присутствии 0.35 (1) и 0.50 мол. % (2) MgBrKЛ и соединения V, а также в присутствии 5 мас. % ПИ I и MgBrKЛ (3–5). Концентрация MgBrKЛ 0.5 (3, 5) и 1.0 мол. % (4); значения  $\eta_{\text{лог}}$  ПИ I 0.32 (3, 4) и 1.34 (5).  $T = 20^\circ\text{C}$ .

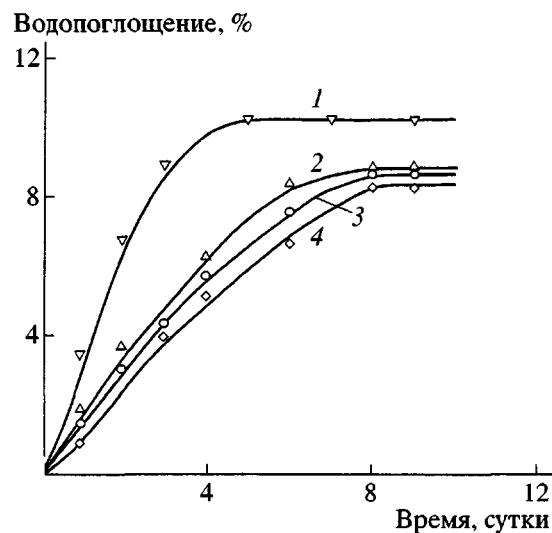


Рис. 2. Зависимость от времени величины водопоглощения ПКА (1) и ПКА, модифицированного 5 мас.% ПИ (2–5):  $\eta_{\text{лог}} = 0.32$  и 1.34 (4) для ПИ I, а также 0.49 дл/г (3) для ПИ II.  $T = 20^\circ\text{C}$ .

В данном случае образующиеся по реакции (1) амидные анионы ароматического ПИ, очевидно, также могут принимать участие в образовании сетчатого полимера с имидными группами Б, которые могут разрушаться под действием кислот. Имидные связи исходного ПИ, не участвующие в анионной полимеризации КЛ, вследствие их включения в цепь сопряжения с бензольными кольцами являются более прочными и, по-видимому, не разрушаются (сам ароматический ПИ не растворим в муравьиной кислоте), о чем свидетельствует слабая мутность растворов сополимеров в муравьиной кислоте (табл. 3), не исчезающая во времени.

В табл. 4 приведены некоторые физико-химические свойства сополимеров ПКА и ПИ I. Как видно, при использовании ПИ одинаковой молекулярной массы содержание гель-фракции в крезоле образующихся сополимеров резко уменьшается при повышении концентрации катализатора от 0.5 до 1 мол. % и возрастает с увеличением молекулярной массы ароматического ПИ при постоянной концентрации MgBrKЛ. Последнее можно связать с ростом функциональности ПИ [12]. Все синтезированные полимеры являются кристаллическими. Из табл. 4 видно, что замена соединения V на ПИ I с  $\eta_{\text{лог}}$  0.32 дл/г сопровождается уменьшением степени кристалличности  $K$  ПКА и незначительным понижением  $T_{\text{пл}}$ , при

Таблица 4. Свойства сополимеров ПКА, полученных в присутствии 5 мас. % ПИ I

Значения $\eta_{\text{лог}}$ ПИ, дл/г	[MgBrKЛ], мол. %	Функциональность активатора	Содержание гель-фракции (крезол), % [11]	Потеря массы** (при 400°C)	$K^{***}$ , %	$T_{\text{пл}}$ , °C (ДСК)
—*	0.5	1	0	37	36.2	226.5
0.32	0.5	86	51	31	33.2	223.2
0.32	1.0	86	16	50	33.5	219.6
1.34	0.5	471	66	22	27.3	225.2

\* В качестве активатора использовали 0.5 мол. % соединения V.

\*\* Определяли из кривых динамического ТГА на воздухе.

\*\*\* Определяли из данных ДСК, исходя из значения  $\Delta H_{\text{пл}}$  полностью закристаллизованного образца, равного 165.5 Дж/г [13].

этом с увеличением  $[MgBrKL]$   $T_{пл}$  понижается в большей степени. С ростом молекулярной массы ПИ наблюдается еще более значительное понижение степени кристалличности, а  $T_{пл}$  по сравнению с немодифицированным ПКА практически не изменяется.

Модификация улучшает термические параметры ПКА, причем в большей степени при использовании более высокомолекулярного ароматического ПИ (табл. 4). Однако увеличение концентрации катализатора анионной полимеризации КЛ сопровождается ухудшением термической стабильности ПКА, что согласуется с данными [14].

Существенным недостатком ПКА является его высокое водопоглощение, приводящее к ухудшению прочности и стабильности изделий при их эксплуатации в средах с повышенной влажностью. Априори можно было ожидать, что модификация ароматическими ПИ будет способствовать повышению водостойкости ПКА за счет гидрофобных бензольных колец и групп  $CF_3$ . Как следует из рис. 2, введение в ПКА 5 мас.% ароматического ПИ, независимо от его природы и молекулярной массы, вызывает замедление водопоглощения (начальная скорость уменьшается в 2–2.8 раза, время достижения максимального водопоглощения – на 20 %) и уменьшение на ~15% максимального значения последнего. Поглощение воды ПКА, модифицированным флуоренсодержащим ПИ (кривая 2), протекает немного быстрее, по-видимому, вследствие более рыхлой упаковки цепей в этом случае. Увеличение молекулярной массы ПИ, использованного для модификации ПКА, сопровождается небольшим замедлением процесса водопоглощения и уменьшением величины максимального водопоглощения (рис. 2, кривые 2 и 4).

Предварительные исследования показали, что модификация 5% ПИ I существенно улучшает трибологические характеристики ПКА: на ~50% понижается температура трения и коэффициент трения уменьшается в 3–5 раз. Наблюдаемый эффект может быть связан с наличием в структуре исследованного образца термостойкого F-содержащего ароматического ПИ, которым, как показано ранее [15, 16], в процессе трения может обогащаться поверхность образца, что благоприятно сказывается на трении. Кроме того,

низкому и более стабильному коэффициенту трения благоприятствует спиральная структура синтезированного сополимера при сохранении кристалличности в блоке ПКА.

Таким образом, показана принципиальная возможность использования ароматических ПИ различного строения в качестве макромолекулярных активаторов анионной полимеризации КЛ косвенного действия за счет их собственных имидных групп.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ароматические ПИ I – ПИ IV получали одностадийной полициклизацией по методике [17]. Значения  $\eta_{log}$  ПИ определяли в МП при 22°C.

КЛ перекристаллизовывали из бензола, сушили и хранили в вакууме при 40°C/400 Па;  $T_{пл} = 68.5\text{--}69°C$  ( $T_{пл} = 68\text{--}70°C$  [18]).

Соединение V получали по известной методике [19]. MgBrKL синтезировали по методике [20].

Анионную полимеризацию КЛ проводили в стеклянных пробирках, снабженных боковым отводом для ввода аргона (все операции проводили в токе аргона). После растворения при 150°C ароматического ПИ (или соединения V) в части КЛ добавляли раствор MgBrKL в остатке КЛ, перемешивали 1 мин и выдерживали 90 мин при 150°C (время начала перемешивания – время начала полимеризации). Пробирку с образовавшимся полимерным блоком охлаждали в бане до комнатной температуры. Конверсию КЛ определяли после экстракции полимерной стружки водой, либо хлороформом.

Содержание гель-фракции полимеров находили по методике [11].

Для исследования водопоглощения навеску тонкой стружки модифицированного ПКА ( $\delta = 0.3$  мм) выдерживали в дистиллированной воде до насыщения, периодически взвешивая.

Температуру  $T_{пл}$  и энталпию плавления  $\Delta H_{пл}$  определяли методом ДСК на приборе ДСМ 3А со скоростью нагревания 16 град/мин в завальцованных алюминиевых чашках в области 50–250°C.

Динамический ТГА проводили на дериватографе Q-1500 (фирма МОМ, Венгрия) на воздухе.

Скорость подъема температуры 5 град/мин, навеска 100 мг.

Термофрикционные испытания осуществляли на машине торцевого трения типа И-47 по методике [15].

Авторы выражают благодарность А.П. Краснову за обсуждение результатов трибологического исследования.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Takayanagi M., Ogata T.* // J. Macromol. Sci., Phys. 1980. V. 17. № 4. P. 591.
2. Полимерные смеси / Под ред. Пола Д., Ньюемана С. М.: Мир, 1981. Т. 2.
3. *Фрунзе Т.М., Курашев В.В., Котельников В.А., Волкова Т.В.* // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 10. С. 1856.
4. *Ding H., Harris F.W.* // Pure Appl. Chem. 1995. V.67. №12. P.1997.
5. *Ding H., Harris F.W.* Nanothechnologi: Mol. Design Materials: Ser. 622. Washington D. C.: Am. Chem. Soc., 1996. P. 273.
6. *Неверов В.М., Чвалун С.Н., Blackwell J., Harris F.W., Cheng S.Z.D.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 3. С. 450.
7. *VanBuskirk B., Akkapeddi M.K.* // Polym. Prepr., Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. 1988. V. 29 № 1. P. 557.
8. *Выгодский Я.С., Сахарова А.А., Матиева А.М.* // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 8. С. 1394.
9. *Barsakay S., Levy M., Vofsi D.* // J. Polym. Sci. A-1. 1966. V. 4. № 9. P. 2210.
10. *Фрунзе Т.М., Курашев В.В., Зайцев В.И., Шлейфман Р.Б., Коршак В.В.* // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 14. № 6. С. 1250.
11. *Курашев В.В., Котельников В.А., Шлейфман Р.Б., Цуцуран С.В., Аскадский А.А., Васильев В.Г., Казанцева В.В., Бычко К.А.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 9. С. 1956.
12. *Курашев В.В., Шлейфман Р.Б., Цуцуран С.В., Аскадский А.А., Бычко А.А.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1467.
13. *Годовский Ю.К., Дубовик И.И., Иванова С.Л., Курашев В.В., Фрунзе Т.М., Слонимский Г.Л.* // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 2. С. 392.
14. *Курашев В.В.* Дис. ... д-ра. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1977.
15. *Выгодский Я.С., Краснов А.П., Федорова Л.С., Сахарова А.А., Афоничева О.В., Волков И.О.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 1. С. 74.
16. *Краснов А.П., Выгодский Я.С., Федорова Л.С., Сахарова А.А., Афоничева О.В., Волков И.О.* // Трение и износ. 1999. Т. 20. № 4. С. 421.
17. *Виноградова С.В., Выгодский Я.С.* // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 7. С. 1225.
18. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.
19. *Benson R., Cairns T.* // J. Am. Chem. Soc. 1948. V. 70. P. 2115.
20. *Захаркин Л.И., Фрунзе Т.М., Гавриленко В.В., Курашев В.В., Чекулаева Л.А., Котельников В.А., Данилевская Л.Б., Марков А.В., Юрьев Ю.П., Бояркин М.А., Жебаров О.Ж., Егоров А.М.* А.с. 1641824 СССР // Б.И. 1991. № 14.

#### Anionic Polymerization of $\epsilon$ -Caprolactam in the Presence of Aromatic Poly(imides) As Macromolecular Activators

**Ya. S. Vygodskii, T. V. Volkova, T. L. Batalova, D. A. Sapozhnikov, I. I. Dubovik, and L. A. Chekulaeva**

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

**Abstract**—It was shown that, in principle, aromatic poly(imides) soluble in a molten [ $\epsilon$ -caprolactam] can be used as macromolecular activators of anionic polymerization due to involvement of five-membered imide cycles of these polyheteroarylenes in the process. As a result, partially crosslinked graft polymers arise which exhibit improved, compared to unmodified poly(caproamide), thermal and tribological characteristics and water resistance.