

# Высокомолекулярные соединения

## Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2005, том 47, № 7, с. 1077–1085

### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:547.466.3

#### АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ $\epsilon$ -КАПРОЛАКТАМА В ПРИСУТСТВИИ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИИМИДОВ<sup>1</sup>

© 2005 г. Я. С. Выгодский\*, Т. В. Волкова\*, Т. Л. Баталова\*, Д. А. Сапожников\*,  
Г. Г. Никифорова\*, Л. А. Чекулаева\*, А. М. Ломоносов\*, \*\*, А. Г. Филатова\*\*\*

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

\*\*Центр перспективных технологий  
117311 Москва, ул. Строителей, 4

\*\*\*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова  
Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 15.07.2004 г.  
Принята в печать 03.02.2005 г.

Калориметрически исследована кинетика анионной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама в присутствии в качестве активаторов ароматических дииимидов, моделирующих структуру высокомолекулярных ПИ. Активирующая способность дииимидов убывает в соответствии с уменьшением электроноакцепторных свойств фрагментов, разделяющих имидные циклы. Обнаружено увеличение ударной вязкости пластиков и разрывного удлинения пленок сополимеров с фторсодержащими ПИ по сравнению с соответствующими характеристиками для поликапролактама. С привлечением метода атомно-силовой микроскопии установлена корреляция химического строения сополимеров, механических свойств и микроструктуры пленок из них.

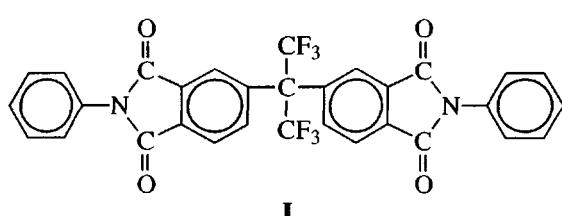
Ранее нами было обнаружено [1], что ароматические ПИ представляют собой макромолекулярные активаторы косвенного действия анионной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама (КЛ), что обусловлено реакцией имидных циклов ПИ с катализатором полимеризации. Образующиеся привитые, частично спищие сополимеры характеризуются улучшенными по сравнению с поликапролактамом (ПКА) термическими, трибологическими свойствами и водостойкостью.

Настоящая работа посвящена изучению свойств сополимеров, получаемых анионной полимеризацией КЛ в присутствии ароматических ПИ различного строения. С целью более подробного

рассмотрения участия ПИ в анионной полимеризации КЛ проведено также исследование полимеризации с модельными ароматическими дииимидаами (в качестве активаторов), содержащими электроноакцепторные трифторметильные группы, бензольный и флуореновый циклы, а также электронодонорный алифатический фрагмент.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Самостоятельный интерес представляет изучение кинетики анионной полимеризации КЛ в присутствии активаторов нового типа – ароматических дииимидов



<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-32656).

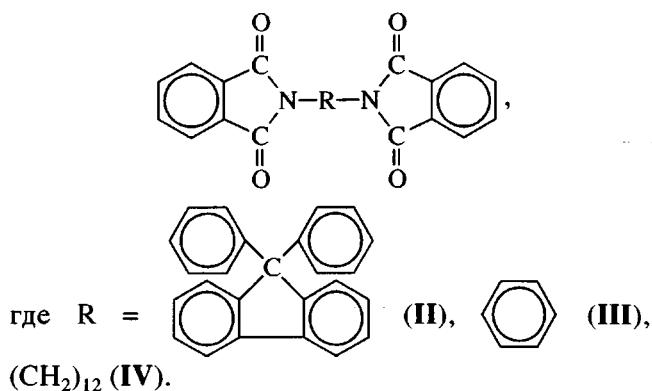
E-mail: yasvyg@ineos.ac.ru (Выгодский Яков Семенович), tvolkova@ineos.ac.ru (Волкова Татьяна Викторовна).

**Таблица 1.** Кинетические параметры анионной полимеризации КЛ в изотермических условиях при 150°C ([V] = 1, [димиид] = 0.5 мол. %)

Опыт, №	Димиид	Тепловой эффект, кДж/моль			$K^*$ , %	$q_0$ , %	$t_0$ , мин	$\tau_{\max}$ , мин	$w_0 \times 10^2$ , кДж/моль мин	Характеристика ПКА после экстракции водой	
		$Q_{\text{сум}}$	$Q_{\text{пол}}$	$Q_{\text{кр}}$						выход, %	$\eta_{\log}$ (крезол, 25°C), дL/г
1**	-	20.0	15.6	4.4	23	29	9.9	12.3	45.0	96	0.37
2	I	18.0	15.6	2.4	13	25	36.8	39.4	13.2	96	0.80
3	II	18.5	15.6	2.9	15	20	57.1	65.9	9.6	96	1.08
4	III	15.0	13.1	1.9	10	20	98.3	107.3	4.3	81	0.50
5	IV	0	0	0	-	-	-	-	0	-	-

\* Степень кристалличности  $K$  определяли из  $Q_{\text{кр}}$  с учетом  $\Delta H_{\text{кр}} = 18.9$  кДж/моль [8].

\*\* [V] = [VI] = 0.5 мол. %.



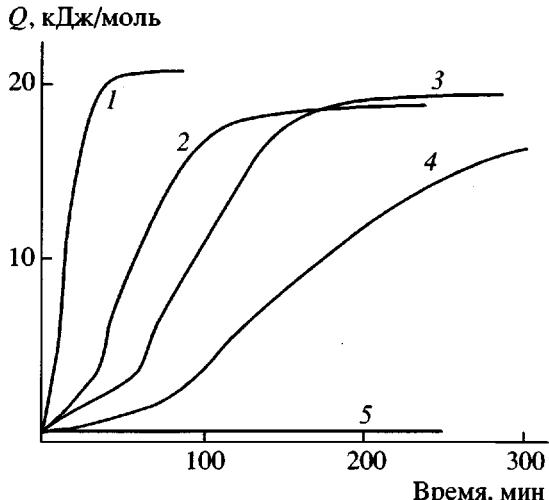
Кинетические исследования были выполнены с использованием катализатора  $\text{MgBr-КЛ}$  (V) при температуре 150°C на изотермическом калориметре ДАК-1-1а.

Начальная и текущая скорости анионной полимеризации КЛ в присутствии N-ацетил- $\epsilon$ -кап-

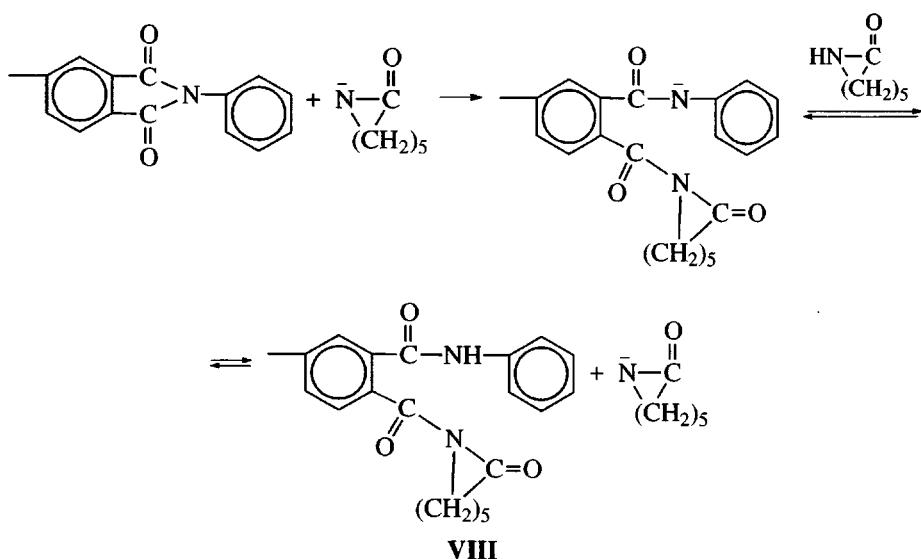
ролактама (VI) (рис. 1, кривая 1) существенно выше соответствующих параметров полимеризации с димиидными активаторами (кривые 2–4), несмотря на меньшую (в 2 раза) концентрацию катализической системы в первом случае (табл. 1). Этот факт в значительной мере обусловлен косвенным характером действия и природой димидов (с димиидом IV, содержащим “внутренний” алифатический фрагмент, в рассмотренных условиях КЛ не полимеризуется (кривая 5)). Так называемые “медленные активаторы” представляют определенный технологический интерес. К тому же несомненное достоинство димида – отсутствие низкомолекулярных побочных продуктов при образовании активатора прямого действия.

Выбор соединения V в качестве катализатора анионной полимеризации КЛ не случаен. Известно, что при полимеризации в его присутствии меньше (в ряду наиболее распространенных катализаторов) вклад побочных реакций [2], и образующийся ПКА имеет более высокую термостабильность [3]. Наши исследования также показали, что в присутствии другого известного катализатора – натриевой соли КЛ (VII) (при [VII] до 1 мол. %), полимеризация КЛ с исследуемыми ароматическими имидными активаторами (димииды и ПИ) не протекает вовсе. В этой связи можно заметить, что деструкция самого полигетероарилена, возможная в условиях анионной полимеризации КЛ, зависит от природы катализатора полимеризации; так, для ароматического ПА ее интенсивность существенно меньше с катализатором V, чем с VII [4].

S-Образный характер кинетических кривых 2–4 (рис. 1) связан с медленным образованием ациллактамных групп. Концевой фрагмент соединения VIII содержит наряду с ациллактамным центром роста ПКА ароматическую амидную группу, очевидно, более кислую, чем КЛ [5].



**Рис. 1.** Кинетические кривые тепловыделения при анионной полимеризации КЛ в изотермических условиях ( $T = 150^\circ\text{C}$ ) в присутствии по 0.5 мол. % соединений V и VI (1), а также 1 мол. % соединения V и по 0.5 мол. % димиидов I (2), II (3), III (4), IV (5).



Различие в кислотности способствует смещению равновесия влево, что уменьшает концентрацию в системе анионов КЛ и также влечет за собой замедление раскрытия 5-членных имидных циклов с образованием ациллактамных групп.

Расположение диимидов в ряд по активности в анионной полимеризации КЛ ( $\text{VI} > \text{I} > \text{II} > \text{III} > \text{IV}$ , рис. 1 и табл. 1) согласуется с уменьшением электроноакцепторных свойств “внутренних” фрагментов диимидов в этом ряду [6]. В той же последовательности располагаются по активности в анионной полимеризации КЛ и рассмотренные в работе [1] соответствующие ароматические ПИ. В присутствии диимидов I и II ПКА образуется практически с количественным выходом (табл. 1, опыты 1–4). Существенно более высокие  $\eta_{\text{диг}}$  образцов ПКА, полученных с этими диимидами, чем с активатором VI, по-видимому, обусловлены невысокой концентрацией в данном случае ациллактамных центров роста. Определенную роль может играть и бифункциональный характер диимидов. При полимеризации в присутствии диимida III конверсия КЛ составляет 81%, но по значению  $\eta_{\text{диг}}$  ПКА превосходит полимер, полученный с активатором VI (табл. 1, опыт 1).

Известно, что полимеризация КЛ и кристаллизация ПКА – экзотермические процессы (соответствующая теплота 16.2 [7] и 18.9 кДж/моль [8]), протекающие в зависимости от условий последовательно или параллельно [8, 9]. На кинетических кривых 2–4 (рис. 1) отмечен характерный излом с последующим возрастанием скорости

тепловыделения. Наличие излома на кривой полимеризации с активатором VI (кривая 1) связывают с началом кристаллизации ПКА [8]. Суммарные тепловые эффекты  $Q_{\text{сум}}$  процесса при использовании диимидов I–III (табл. 1) заметно превосходят теплоту полимеризации КЛ  $Q_{\text{пол}}$  (с учетом конверсии полимера), что подтверждает параллельное протекание в таких случаях полимеризации КЛ и кристаллизации образующегося ПКА. По разности  $Q_{\text{сум}}$  и  $Q_{\text{пол}}$  находили тепловой эффект кристаллизации  $Q_{\text{кр}}$ , из которого была рассчитана степень кристалличности  $K$  ПКА, зафиксированного в процессе полимеризации КЛ (табл. 1). По данным РСА степень кристалличности синтезированных образцов ПКА (табл. 1, опыты 2–4) составляет ~30%. Эта величина больше значений  $K$ , определенных из кинетических кривых, поскольку кристаллизация ПКА в рассмотренных случаях протекает как в процессе его образования, так и при охлаждении образца.

Из ординат точек излома кинетических кривых (рис. 1, кривые 1–4) с учетом  $\Delta H_{\text{пол}} = 16.2$  кДж/моль [7] была определена конверсия  $q_0$  (табл. 1, опыты 1–4), при которой начинается кристаллизация ПКА. Рассчитанные значения лежат в том же диапазоне, что и величины  $q_0$ , найденные нами из разделенных (на полимеризационную и кристаллизационную составляющие) кинетических кривых тепловыделения (данные [8]) при анионной полимеризации КЛ в присутствии активатора VI. Немного меньшие значения  $q_0$  при использовании диимida (по сравнению с полимеризацией с со-

Таблица 2. Анионная полимеризация КЛ в неизотермических условиях ( $T_0 = 150^\circ\text{C}$ , продолжительность нагревания 90 мин)

Опыт, №	Каталитическая система			Время, мин			Выход ПКА*, %	$\eta_{\log}$ (крезол, $25^\circ\text{C}$ ), дл/г
	димида	[димида], мол. %	[V], мол. %	загустевания	помутнения	отлипания от стенок		
1	—	0.35**	0.50	6	7	10	97/98	0.50/0.85
2	—	0.35**	0.35***	—	—	—	98/98	0.51/0.52
3	I	0.50	1.00	27	31	43	96/96	0.87/0.95
4	II	0.50	1.00	34	42	58	94/84	2.54/3.33
5	III	0.50	1.00	39	51	82	84/80	2.13/2.95
6	IV	0.50	1.00	—	—	—	0/0	—

\* В числителе – после экстракции водой, в знаменателе – бензолом.

\*\* Активатор – соединение VI.

\*\*\* Катализатор – соединение VII.

единением VI), по-видимому, связаны с невысокой концентрацией образующихся ациллактамных групп (кристаллизация ПКА, согласно модели [10], начинается при достижении полимером определенной ММ). При использовании активаторов I–III и VI прослеживается корреляция начальной скорости полимеризации  $w_0$  с  $q_0$ , временем начала кристаллизации  $\tau_0$ , временем достижения максимальной скорости тепловыделения  $w_{\max}$ , а также с  $\eta_{\log}$  образовавшегося ПКА (немалое нарушение корреляции  $\eta_{\log}$  для димида III вызвано неполной конверсией КЛ) (табл. 1).

Уменьшение скорости тепловыделения (рис. 1, кривые 2–4) после ее непродолжительного увеличения, по-видимому, вызвано частичным “замораживанием” активных центров полимеризации в образующейся кристаллической фазе ПКА. Этот фактор оказывается при использовании димидов существенным ввиду небольшой концентрации образующихся в данном случае ациллактамных групп. На кривой 1 уменьшение скорости тепловыделения проявляется лишь на глубоких стадиях полимеризации ( $t \sim 23$  мин).

В табл. 2 приведены результаты исследования влияния химической структуры ароматических димидов на время загустевания реакционной системы и конверсию КЛ за 90 мин полимеризации в неизотермическом режиме при начальной температуре  $150^\circ\text{C}$ , а также на время помутнения и отлипания блока от стенок реакционного сосуда. Указанные параметры хотя и носят качественный характер, но могут служить мерой активности рассмотренных активаторов в условиях, более близких к реальным технологическим. Экзотер-

мический характер полимеризации КЛ и кристаллизации образующегося ПКА способствует повышению температуры реакционной системы в ходе синтеза даже при небольших геометрических параметрах образцов в отсутствие интенсивного отвода тепла (как в изотермическом калориметре). По скорости полимеризации КЛ и кристаллизации ПКА в неизотермических условиях рассмотренные димиды располагаются (табл. 2) в той же последовательности, что и при полимеризации в изотермическом режиме. Термостойкость (данные ТГА) и температура плавления (термомеханические исследования) ПКА, полученного в присутствии димидов I–III, не уступают соответствующим характеристикам ПКА, синтезированного с активатором VI.

Обращают на себя внимание высокие значения  $\eta_{\log}$  образцов ПКА, синтезированных с соединениями II и III, а также зависимость значений  $\eta_{\log}$  образцов ПКА, полученных с активаторами I–III и катализатором V, от типа используемого для экстракции растворителя. Последнее может быть обусловлено спецификой катализатора V. Действительно, образцы ПКА, полученные с катализатором VII (табл. 2, опыт 2), имеют практически одинаковую  $\eta_{\log}$  после экстракции как бензолом, так и водой. В работе [11] более высокую молекулярную массу ПКА, получаемого с катализатором V (чем с VII), объясняют координацией концевых имидных групп ПКА с ионами  $Mg^{2+}$ , образующимися при диссоциации молекул  $MgBr_2$  – продукта диспропорционирования соединения V:



**Таблица 3.** Свойства сополимеров ПКА и 5 мас. % ПИ IX–ПИ XII, полученных анионной полимеризацией КЛ в неизотермических условиях ( $T_0 = 150^\circ\text{C}$ )

Опыт, №	ПИ	$\eta_{\text{пос}} \text{ ПИ, дL/g}$	[V], мол. %	Конверсия КЛ*, %	$\eta_{\text{пос}} \text{ сополимеров, дL/g}$	K, ** % (PCA)	$T_{10\%}, ^\circ\text{C}$ (TTA) (блок/пленка)	$\sigma_p, \text{ МПа}$	$\varepsilon_p, \%$	$E \times 10^{-3}, \text{ МПа}$	$E \times 10^{-3}, \text{ МПа}$	$\sigma_{\text{сж}}, \text{ МПа}$	Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>
пленка	блок												
1	–	–	0.50	97	1.8	16	370/370	83	18	2.7	2.3	60	15 (0)***
2	IX	0.38	0.50	9	3.1	12	376/382	59	39	2.6	–	–	–
3	IX	0.38	1.00	96	2.6	–	–	–	–	–	2.3	58	68 (80)***
4	IX	0.94	0.50	95	–	–	–	–	–	–	2.2	53	24 (50)***
5	X	0.49	0.75	98	1.6	1.6	–/374	75	100	222.8	–	–	–
6	XI	0.82	0.75	86	2.2	2.2	–/372	59	15	1.5	–	–	–
7	XII	0.66	0.50	26	1.6	–	–/383	42	6	3.3	–	–	–

\* Конверсию КЛ определяли после экстракции полимера водой. В опыте 1 в качестве катализатора использовали 0.35 мол. % соединения V.

\*\* Степень кристалличности пленок.

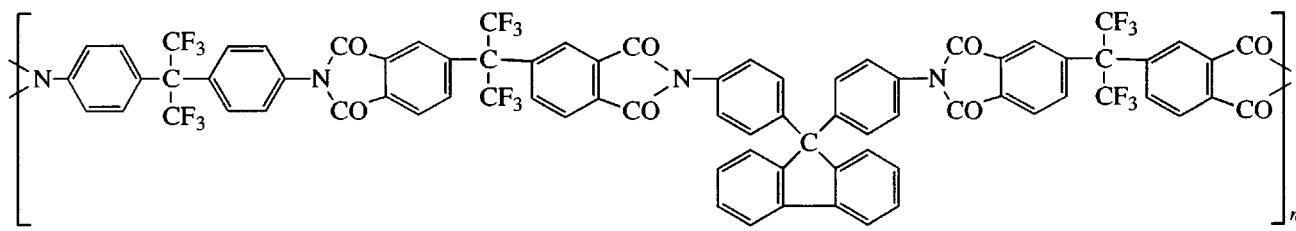
\*\*\* В скобках – содержание гель-фракции при экстракции крезолом, %.

Вода, по-видимому, разрушает отмеченные координационные связи (в отличие от бензола), поэтому для всех рассмотренных активаторов (включая и VI) при использовании катализатора V величина  $\eta_{\text{пос}}$  ПКА после экстракции водой меньше, чем после экстракции бензолом.

Таким образом, проведенное исследование показало существование сильного влияния строения модельных дииimidов, используемых в качест-

ве активаторов, на кинетические параметры анионной полимеризации КЛ и ММ образующихся сополимеров.

Анионную активированную полимеризацию КЛ с успехом используют для химического формования изделий. Сопоставление механических свойств блочных образцов ПКА и его сополимеров с ароматическим ПИ IX (табл. 3, опыты 1–4):

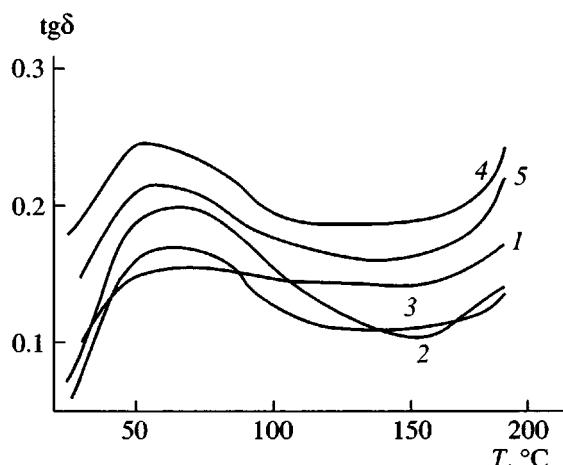


IX

показывает, что удельная ударная вязкость последних увеличивается в большей степени с ростом концентрации катализатора полимеризации V; это согласуется с содержанием гель-фракции в полимерах (табл. 3). Выход гель-фракции в анионном ПКА зависит от функциональности активатора [12], связанной для макромолекулярных активаторов косвенного действия с концентрацией катализатора полимеризации, под действием которого образуются активные ациллактамные

центры. Переход от ПКА к его сополимеру с ПИ IX существенно не влияет на модуль упругости и прочность при сжатии блочных образцов.

На рис. 2 приведена температурная зависимость тангенса угла механических потерь  $\tan \delta$  полученных прессованием пленок ПКА (кривая 1) и соответствующих сополимеров, содержащих 5 мас. % ПИ IX (кривые 2–5). Для ПКА и сополимеров на его основе, синтезированных при начальной температуре  $T_0 = 150^\circ\text{C}$ , наблюдается

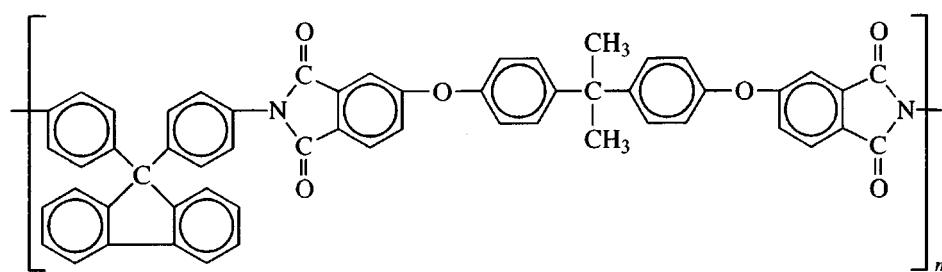
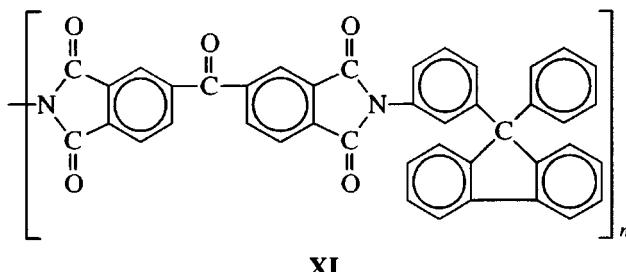
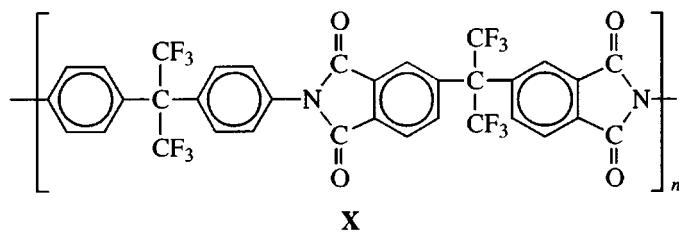


**Рис. 2.** Температурная зависимость тангенса угла механических потерь  $\text{tg}\delta$  ПКА (1), а также его сополимера с 5 мас. % ПИ VIII (2–5);  $\eta_{\text{лог}} = 0.94$  (2, 3) и 0.38 дL/g (4, 5).  $[V] = [VI] = 0.5$  мол. % (1),  $[V] = 1.0$  (2, 4) и 0.5 мол. % (3, 5).

широкий максимум  $\text{tg}\delta$  при 50–80°C, отвечающий  $T_c$  аморфной фазы. При этом для сополиме-

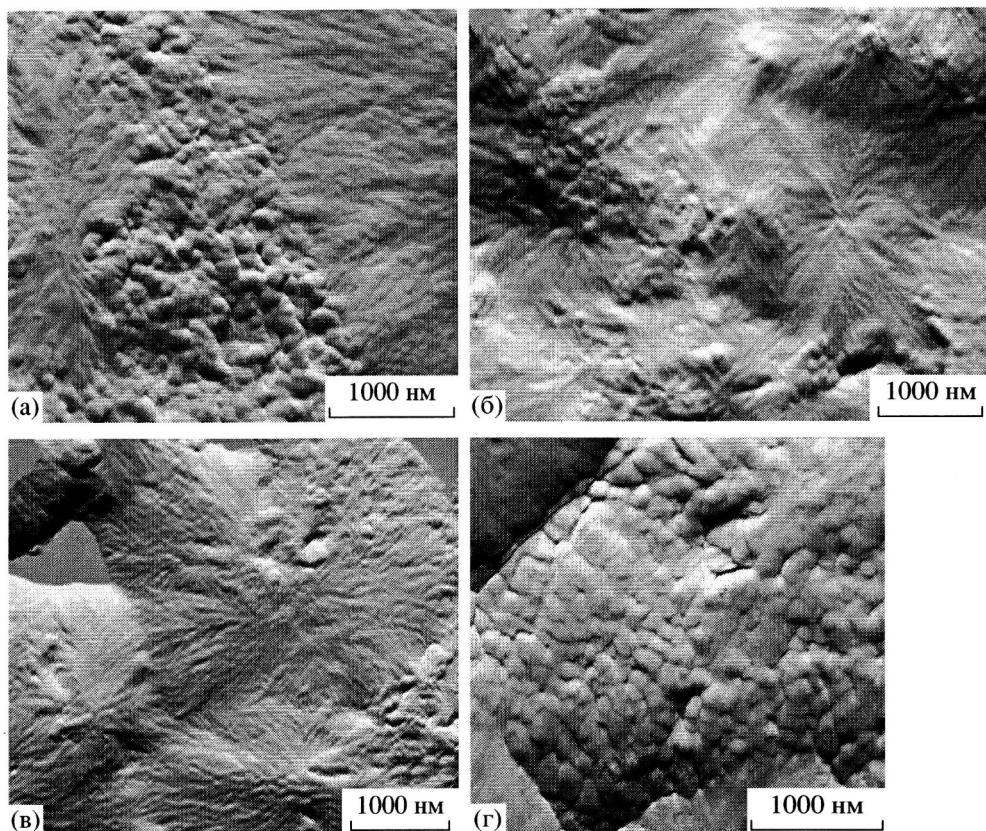
ров с ПИ IX максимум более четко выражен, а значения  $\text{tg}\delta$  возрастают по сравнению с соответствующей величиной для ПКА. Оба эффекта проявляются сильнее для ПИ с меньшей ММ и при большей концентрации катализатора полимеризации. Наблюдается также тенденция смещения максимума  $\text{tg}\delta$  сополимеров в сторону более низких температур, что может быть также связано с разрыхляющим действием ПИ, который входит в аморфную фазу ПКА; в ряду сополимеров величина такого сдвига коррелирует с уменьшением длины цепочек ПКА в них [1].

Как было показано ранее [1], выдержка растворов сополимеров с ПИ IX в муравьиной кислоте при комнатной температуре сопровождается уменьшением их  $\eta_{\text{лог}}$ ; это связано с разрушением межмолекулярных связок, образующихся при полимеризации КЛ в присутствии полифункциональных ПИ-активаторов [13]. Аналогичное исследование выполнено для сополимеров ПКА с ПИ (табл. 3):



Предельные значения  $\eta_{\text{лог}}$  растворов сополимеров с ПИ X и ПИ XII (в отличие от сополимеров с ПИ IX и ПИ XI) меньше, чем  $\eta_{\text{лог}}$  раствора

ПКА, синтезированного с 0.35 мол. % активатора VI. Для ПИ X это может быть связано с высокой степенью разветвленности образующихся



**Рис. 3.** ACM-изображения пленок из ПКА (а) и из сополимеров ПКА с 5 мас. % ПИ IX (б), X (в) и XI (г).

макромолекул сополимера, а для ПИ XII – с малой конверсией ПКА. Предельное значение  $\eta_{\text{лог}}$  для сополимеров с ПИ одной структуры зависит от ММ последнего и концентрации катализатора полимеризации.

Растворимость сополимеров ПКА с ПИ в муравьиной кислоте и постоянство во времени предельной  $\eta_{\text{лог}}$  открывает возможность получения пленок методом полива. Полупрозрачные пленки из сополимеров имеют кристаллическую структуру и по свойствам отличаются от пленок из гомо-ПКА, отлитых аналогичным способом (табл. 3). Относительное удлинение при разрыве пленок из сополимеров с ПИ IX в 2.2 раза, а с ПИ X в 5.6 раз превосходит соответствующую характеристику пленки из ПКА при сохранении высокой разрывной прочности. Более хрупкими являются пленки из сополимера с ПИ XI. Во всех случаях термическая стойкость сополимерных пленок выше, чем пленок из ПКА, а степень кристалличности пленок из сополимеров с ПИ IX и ПИ XI, содержащих флуореновые группы, составляет 0.75% от

величины К для пленок из ПКА и его сополимера с ПИ X.

Микроструктуру пленок из ПКА (табл. 3, опыт 1) и из сополимера с ПИ IX–ПИ XI (табл. 3, опыты 4–6), отличающихся по механическим свойствам, исследовали методом атомно-силовой микроскопии (ACM).

Для пленки гомо-ПКА (рис. 3а) характерно наличие двух типов структур: глобулярные образования и сферолиты. Диаметр глобулярных образований составляет 120 нм, сферолитов – 2 мкм. Сферолиты имеют фибриллярную структуру и занимают ~50% площади поверхности. На рис. 3а видна часть сферолита с центром нуклеации на верхней поверхности фибрилл, имеющих толщину 70 нм и исходящих из центра нуклеации.

Для пленки сополимера с ПИ IX (рис. 3б) сферолиты диаметром от 1.5 мкм, состоящие из фибрилл толщиной 100 нм, занимают 80% площади поверхности. Видны небольшие участки с глобулярными образованиями, диаметр которых составляет 50–80 нм.

Для пленки сополимера с ПИ X, характеризующейся наибольшим относительным удлинением при разрыве (табл. 3), сферолиты диаметром от 2.5 мкм, состоящие из фибрилл толщиной 30 нм, занимают всю поверхность образца (рис. 3в).

Микроструктура пленки сополимера с ПИ XI (рис. 3г) отличается от пленок ПКА и сополимеров с ПИ IX и ПИ X. На поверхности пленки доминируют глобулярные структуры; сферолиты занимают лишь 25% площади поверхности, имеют анизодиаметральную форму (1–2 мкм в попечнике) и состоят из фибрилл толщиной ~60 нм. Значительно меняется картина упаковки самих глобул, диаметр которых составляет ~120 нм. Таким образом, прослеживается определенная корреляция химического строения исследованных сополимеров, механических свойств и характера микроструктуры приготовленных из них пленок (табл. 3). Известно, что для полимерных пленок, подвергнутых (для улучшения свойств) специальному ориентированию, характерна фибрillярная структура. На основании полученных результатов можно предположить, что активатор полимеризации ПИ X, приводя к образованию сополимеров гребнеобразного типа регулярного строения, выполняет своеобразную ориентирующую функцию для цепей ПКА.

Полученные результаты показывают, что ароматические ПИ, используемые в качестве макромолекулярных активаторов анионной полимеризации КЛ, существенным образом модифицируют свойства ПКА. Степень модифицирующего воздействия при прочих равных условиях зависит от химического строения и ММ полииидов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

КЛ перекристаллизовывали из бензола и хранили в вакууме как в работе [1].

Соединение I синтезировали реакцией диангидрида 6F с анилином, II–IV – реакцией фталевого ангидрида с соответствующими диаминами.

Соединения V и VI получали по методикам [14, 15] соответственно.

Кинетические исследования анионной полимеризации КЛ в сухом аргоне при 150°C проводили с использованием дифференциального изотермического калориметра ДАК-1-1а по следующей

методике. В стеклянную пробирку с КЛ и запаянным в тонкостенный стеклянный шарик раствором соединения V в КЛ помещали навеску димида, систему попеременно вакуумировали и заполняли аргоном, после чего выдерживали в вакууме 1 ч при комнатной температуре и снова заполняли аргоном, закрывали специальной насадкой и помещали пробирку в ячейку калориметра. После выхода системы на заданный режим с помощью стеклянной мешалки разбивали шарик с раствором катализатора, систему перемешивали. В специальном опыте определяли количество тепла, выделяющееся при разбивании шарика с катализатором и при перемешивании системы, которое оказалось пренебрежимо малым по сравнению с тепловыделением на начальных стадиях полимеризации. Конверсию КЛ получали после экстракции полимерной стружки водой.

Исследование анионной полимеризации КЛ в неизотермическом режиме ( $T_0 = 150^\circ\text{C}$ ) осуществляли по методике, аналогичной [1]. Конверсию КЛ рассчитывали после экстракции полимера в виде стружки водой или бензолом.

Содержание гель-фракции сополимеров ПКА и ароматических ПИ находили после их экстракции *m*-крезолом в аппарате Сокслета.

Для механических испытаний пленки толщиной 40–60 мкм получали поливом 10%-ных растворов ПКА и его сополимеров с ПИ в концентрированной муравьиной кислоте на стеклянную подложку с последующей сушкой при 70°C сначала при атмосферном давлении, а затем в вакууме (133 Па).

Испытания полимерных блоков на сжатие осуществляли на машине типа ПДМ-10, на удар – на приборе типа “Динстат”. Механические свойства пленок испытывали на динамометре типа “Поляни”.

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

Динамические механические характеристики пленок определяли на приборе DMA-983 фирмы “Dupont” при частоте 1 Гц и скорости нагревания 1 град/мин. Пленки получали прессованием при 225–235°C/15 МПа.

Микроструктуру пленок из ПКА и его сополимеров с ПИ исследовали методом АСМ. Пленки

получали поливом 2.5%-ных растворов полимеров в концентрированной муравьиной кислоте на слюдяную подложку с последующей сушкой по указанному выше режиму. Сканирование проводили на АСМ “Фемтоскан онлайн” (Россия) в контактном режиме с использованием кантелеверов жесткостью 0.06 Н/м. Изображения обрабатывали на программном комплексе “Фемтоскан”.

Рентгеноструктурные исследования блоков ПКА и пленок из ПКА и сополимеров с ПИ выполняли на приборе ДРОН-3.

Авторы выражают благодарность М.И. Бузину за проведение ТГА-исследования, М.М. Гениной – за исследование образцов ПКА методом рентгеноструктурного анализа, Н.А. Поповой – за синтез ароматических ПИ и отработку методики получения полимерных пленок.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Выгодский Я.С., Волкова Т.В., Баталова Т.Л., Сапожников Д.А., Дубовик И.И., Чекулаева Л.А. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 2. С. 188.
2. Udupi K., Dave R.S., Kruse R.L., Stebbnis L.R. // Polymer. 1997. V. 38. № 4. P. 927.
3. Котельников В.А., Данилевская Л.Б., Курашев В.В., Ильина М.Н., Панков В.С., Гавриленко В.В., Чекулаева Л.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 8. С. 1257.
4. Волкова Т.В., Курашев В.В., Конова И.О. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 3. С. 25.
5. Kralicek J., Kondelikova J., Kubanek V. // Sb. Vysokiskoly chemickotechnologike. Praha, 1980. P. 162.
6. Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry / Ed. by Jenkins A.D., Ledwith A. London; New York; Sydney; Toronto: Wiley, 1974.
7. Sittler E., Sebenda J. // Collect. Czech. Chem. Commun. 1968. V. 33. № 1. P. 270.
8. Волкова Т.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1982.
9. Frunze T.M., Sleifman R.B., Volkova T.V., Marennikova N.S., Kotelnikov V.A., Davtjan S.P. // Acta Polymerica. 1984. B. 35. № 10. S. 623.
10. Коршак В.В., Фрунзе Т.М., Давтян С.П., Курашев В.В., Волкова Т.В., Котельников В.А., Шлейфман Р.Б. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 9. С. 1960.
11. Котельников В.А. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1989.
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. Фрунзе Т.М., Курашев В.В., Зайцев В.И., Шлейфман Р.Б., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 14. № 6. С. 1257.
14. 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. 1641864 СССР // Б.И. 1991. № 14.
15. Benson R., Cairns T. // J. Am. Chem. Soc. 1948. V. 70. P. 2115.

#### Anionic Polymerization of $\epsilon$ -Caprolactam in the Presence of Aromatic Diimides

Ya. S. Vygodskii\*, T. V. Volkova\*, T. L. Batalova\*, D. A. Sapozhnikov\*, G. G. Nikiforova\*, L. A. Chekulaeva\*, A. M. Lomonosov\*\*, and A. G. Filatova\*\*\*

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

\*\*Center for Advanced Technologies,  
ul. Stroitelei 4, Moscow, 117311 Russia

\*\*\*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygin 4, Moscow, 119991 Russia

**Abstract**—The kinetics of anionic polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam in the presence of diimides modeling the structure of high-molecular mass polyimides used as activators was studied by calorimetry. It was shown that the activating ability of diimides decreases in conformity with a reduction in electron-withdrawing properties of fragments separating imide cycles. It was demonstrated that the impact viscosity of plastics and the elongation at break of films prepared from copolymers with fluoro-containing polyimides are higher compared to the corresponding characteristics of poly(caproamide). A correlation between the chemical structure of copolymers, their mechanical properties, and the microstructure of the related films was established by atomic force microscopy.