

# Высокомолекулярные соединения

## Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2006, том 48, № 6, с. 885–891

СИНТЕЗ,  
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:547.466.3

### АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ $\epsilon$ -КАПРОЛАКТАМА И ЕГО СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С $\omega$ -ДОДЕКАЛАКТАМОМ В ПРИСУТСТВИИ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ<sup>1</sup>

© 2006 г. Я. С. Выгодский, Т. В. Волкова, О. Н. Пашкова, Т. Л. Баталова,  
И. И. Дубовик, Л. А. Чекулаева, И. А. Гарбузова

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

Поступила в редакцию 25.10.2005 г.  
Принята в печать 15.12.2005 г.

Проведено исследование анионной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама в присутствии ароматических полиимидов в качестве активаторов в адиабатических условиях. Установлено, что синтезированные привитые сополимеры поликарбоната с полиимидами несмотря на сшитую структуру содержат кристаллическую фазу и характеризуются более высокой водо- и термостойкостью, большим содержанием гель-фракции и улучшенными механическими свойствами, чем сополимеры, полученные в так называемых изотермических условиях. Показана возможность использования катализитической системы MgBr- $\epsilon$ -капролактам–ароматический полиимид в анионной сополимеризации  $\epsilon$ -капролактама с  $\omega$ -додекалактамом и разработаны условия проведения процесса с выходом сополимера, достигающим конверсии 75%.

Ранее [1, 2] было показано, что анионная полимеризация  $\epsilon$ -капролактама (КЛ) в присутствии ароматических ПИ различного строения и ММ (с пятичленными имидными циклами в основной цепи), растворимых в расплаве КЛ, ведет к образованию привитых сополимеров сшитой структуры. Изменяя природу ароматических ПИ и их ММ, можно варьировать степень сшивки, свойства сополимеров и микроструктуру пленок из них [1–3].

В настоящей работе изучено влияние температурного режима анионной полимеризации КЛ на свойства сополимеров. Рассмотрена также возможность использования ароматических ПИ в качестве активаторов анионной сополимеризации КЛ с  $\omega$ -додекалактамом (ДЛ).

<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).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

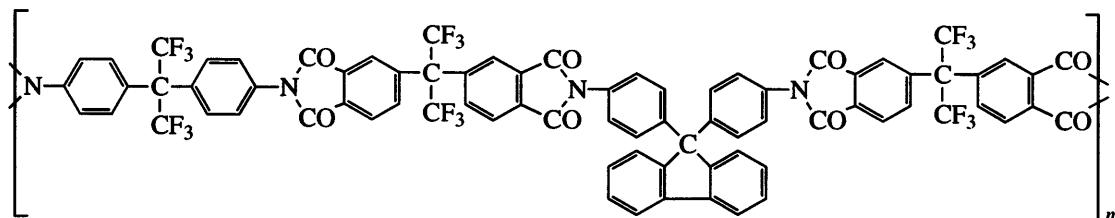
#### Полимеризация КЛ

В работах [1, 2] синтез сополимеров поликарбоната (ПКА) с ароматическими ПИ проводили в так называемом изотермическом режиме (при постоянной температуре бани). Вместе с тем известно, что полимеризация КЛ и кристаллизация ПКА, которые в ряде случаев протекают параллельно, – экзотермические процессы [4–6]. Высокая скорость выделения тепла при анионной активированной полимеризации КЛ вызывает подъем температуры реакционной системы. Теплообмен образующегося полимера с теплоносителем, температура которого поддерживается постоянной, в сочетании с невысокой теплопроводностью ПКА ведет к возникновению градиента температуры по сечению полимерного блока. Как следствие, в образце создаются внутренние напряжения, вызывающие ухудшение механических свойств полимера. Адиабатические условия синтеза (без теплообмена с окружающей средой)

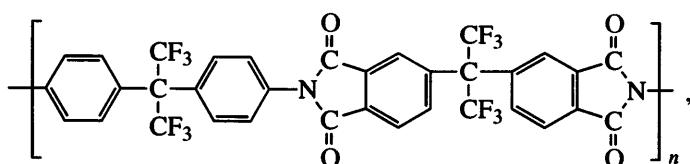
наиболее благоприятны для получения качественных образцов ПКА. Они могут быть достигнуты при увеличении температуры теплоносителя в ходе полимеризации симбатно с температурой реакционной системы. Для обеспечения адиабатических условий процесса используют ус-

тановки со специальной системой контроля и регулирования температуры [7, 8].

В настоящей работе анионную полимеризацию КЛ проводили в присутствии катализитической системы: 0.75 – 1.00 мол. % MgBr- $\epsilon$ -капролактама (**МБКЛ**) и 5 мас. % ПИ I



или ПИ II



которые, как было показано [1], выполняют функцию активатора полимеризации. Температуру бани в ходе полимеризации поднимали от 150 до 180°C. Выбор температурного режима обусловлен следующими факторами. При температуре ниже 130°C отмечается существенное замедление полимеризации ввиду того, что параллельно протекающая в этих условиях кристаллизация ПКА ведет к “замуровыванию” активных ацил-лактамных центров на концах растущих макромолекул [7]. Для получения качественных образцов ПКА с высокими показателями механических свойств подъем температуры в ходе синтеза в указанном выше диапазоне (в отсутствие специ-

альной системы регулирования) является оптимальным [9]. Суммарный адиабатический подъем температуры за счет полимеризации КЛ составляет ~50° [7, 10]. При выборе температурного режима учитывался также теплообмен между сополимерным блоком и теплоносителем.

В адиабатическом, как и в изотермическом режиме (согласно качественной оценке [1]), скорость анионной полимеризации КЛ и кристаллизации ПКА при использовании известного монофункционального активатора N-ацетил- $\epsilon$ -капролактама (**АКЛ**) существенно выше, чем при использовании ПИ-активаторов.

**Таблица 1.** Физико-химические свойства сополимеров ПКА с 5 мас. % ПИ I и ПИ II, полученных в адиабатических условиях ( $T = 150$ –180°C, продолжительность реакции 1.5 ч)

Опыт, №	ПИ	$\eta_{\text{нор}}$ ПИ, дL/g	[МБКЛ], мол. %	Конверсия КЛ, %	K, %	Гель-фракция (крезол), %	$T_{\text{пл}}$ , °C	$T_c$ , °C	$T_{5\%}$ , °C
1	I	0.32	0.75	96	16	92	218	23	355
2	I	0.32	1.00	96	15	90	213	50	313
3*	I	0.32	1.00	96	13	82	215	52	345
4	II	0.49	0.75	97	15	93	214	35	365
5	II	0.49	1.00	96	13	83	218	48	295
6**	–	–	0.30	97	35	0	219	40	284

\* [I] = 10 мас. %.

\*\* В качестве активатора использовали 0.3 мол. % соединения АКЛ.

**Таблица 2.** Механические свойства сополимеров ПКА с 5 мас. % ПИ I и ПИ II, полученных в адиабатических условиях ( $T = 150\text{--}180^\circ\text{C}$ , продолжительность реакции 1.5 ч)

Опыт, №	ПИ	[ПИ], мас. %	[МБКЛ], мол. %	Сжатие		Изгиб*	Ударная вязкость образцов, кДж/м <sup>2</sup>	
				$\sigma$ , МПа	$E \times 10^{-3}$ , МПа		$A \times 10^{-3}$ , МПа	без надреза* с надрезом
1	I	5	0.75	62	1.8	1.5	Не разрушается	8.3
2	I	5	1.00	67	1.4	0.9	» (68)***	8.3
3	I	10	1.00	60	1.8	1.6	53	—
4	II	5	0.75	73	1.8	1.6	Не разрушается	8.3
5	II	5	1.00	56	1.6	1.6	»	15
6**	—	—	0.30	58	2.3	—	» (15)***	4.3

\* Испытания выполнены на образцах с толщиной, уменьшенной в 2 раза.

\*\* В качестве активатора использовали 0.3 мол. % соединения АКЛ.

\*\*\* Для сополимеров, полученных в изотермическом режиме ( $T = 150^\circ\text{C}$ ).

Из табл. 1 видно, что во всех опытах КЛ практически количественно вступает в полимеризацию. Образцы сополимеров ПКА с ароматическими ПИ в отличие от образцов ПКА окрашены в желтый цвет; интенсивность окраски зависит от концентрации и природы ПИ, а также от концентрации катализатора. Синтезированные сополимеры не растворяются в хлороформе, набухают в *m*-крезоле, в серной и муравьиной кислотах; длительное выдерживание в кислотах сопровождается разрушением гелей и образованием растворов.

**Ароматические ПИ – активаторы полифункциональные.** Их потенциальная функциональность  $f$  зависит от ММ: например, для ПИ I с  $\eta_{\text{лог}} = 0.32$  и 0.94 дL/g величина  $f = 85$  и 345 соответственно. Сопоставление содержания гель-фракции в образцах ПКА (в крезоле), полученных с ПИ-активаторами, показывает, что частота сшивки в образующихся сополимерах уменьшается с увеличением концентрации ПИ и МБКЛ (табл. 1, опыты 2–5). При этом сополимеры, полученные в адиабатических условиях, характеризуются образованием более частой сетки, чем в изотермических [1].

Температура стеклования – важная эксплуатационная характеристика полимеров. Диапазон изменения  $T_c$  сополимеров ПКА с ароматическими ПИ I и ПИ II составляет 23–52°C против 40°C у ПКА (данные ДСК, табл. 1). Варьируя концентрацию катализатора, можно изменять плотность прививки цепей ПКА к макромолекулам ароматического ПИ. При меньшей плотности прививки наблюдается снижение  $T_c$  ПКА (в сополимере) по сравнению с  $T_c$  гомополимера, что отмечалось

также у привитых сополимеров иной природы при малой плотности прививки [11]. При увеличении плотности прививки подвижность цепей ПКА уменьшается, что находит отражение в увеличении  $T_c$ , которая становится выше, чем  $T_c$  гомополимера.

Сополимеры, синтезированные с использованием ароматических ПИ, несмотря на высокое содержание гель-фракции содержат кристаллическую фазу. По данным РСА, их степень кристалличности  $K$  заметно меньше, чем ПКА, полученного с активатором АКЛ, и слабо зависит от природы ПИ, его концентрации и концентрации МБКЛ (табл. 1). Величина  $K$  сополимеров, синтезированных в адиабатических условиях, меньше, чем в изотермических (13–16% против 27–33% [1]). Невысокая степень кристалличности образцов согласуется с практическим отсутствием в них усадки.

Температура плавления  $T_{\text{пп}}$  кристаллической фазы сополимеров ПКА и ПИ, определенная из термомеханических кривых, слабо зависит от состава сополимера и концентрации МБКЛ и составляет 213–218°C (табл. 1); для ПКА температура плавления равна 219°C.

Согласно данным ТГА, температура, при которой происходит 5%-ная потеря массы ПКА, составляет 284°C; термостойкость сополимеров с ароматическими ПИ на 30–80°C выше (табл. 1). Величина  $T_{5\%}$  возрастает с уменьшением концентрации катализатора МБКЛ и с увеличением концентрации ПИ.

При испытании механических свойств сополимеров ПКА с ароматическими ПИ, полученных ранее в изотермических условиях [2], отмечался разброс характеристик для одинаковых образцов в отличие от соответствующих характеристик адиабатических образцов (табл. 2). Сополимеры ПКА с ПИ I и ПИ II характеризуются меньшим модулем упругости при сжатии, чем гомополимер ПКА. Величина модуля растет с повышением концентрации ПИ и уменьшением концентрации катализатора, что, по-видимому, связано с увеличением вклада более жесткой структуры (макромолекулы ароматических ПИ более жесткие, чем ПКА).

Образцы сополимеров ПКА с ароматическими ПИ не изгибаются и при ударе не разбиваются. Дополнительные испытания на изгиб (выполненные на образцах, имеющих вдвое меньшую по сравнению со стандартной толщиной) показали, что прочность сополимеров возрастает с уменьшением концентрации МБКЛ и с увеличением концентрации ПИ (табл. 2). Повышение концентрации катализатора приводит к росту количества цепей ПКА, возникающих от каждой макромолекулы ароматического ПИ, в результате как бы уменьшается вклад "жесткого" ПИ в структуру сополимера; при увеличении содержания ПИ вклад жесткой структуры возрастает.

Ударная вязкость "изотермического" сополимера ПКА с ПИ I равна 68 кДж/м<sup>2</sup>. Сополимеры, синтезированные в адиабатических условиях, не разрушаются и при двукратном уменьшении толщины образцов по сравнению со стандартной. Исключение составляет сополимер ПКА с 10 мас. % ПИ I.

Ударная вязкость по Изоду сополимеров ПКА с ПИ I и ПИ II (образцы с надрезом), полученных в адиабатическом режиме, превышает ударную вязкость образцов, полученных с активатором АКЛ ( $f = 1$ ) и такими известными полифункциональными активаторами, как N-метакрилоил- ( $f > 3$ ), N-акрилоил- ( $f > 5$ ) и поли-N-акрилоил-ε-капролактам ( $f = 3700$ ) [12]. Повышение ударной вязкости связывают с большим содержанием гель-фракции и малой степенью кристалличности сополимеров.

Существенным недостатком ПКА является довольно высокое водопоглощение, приводящее к ухудшению прочности и стабильности изделий,

особенно при их эксплуатации в средах с повышенной влажностью. В работе [1] было показано, что модификации ароматическими фторсодержащими ПИ уменьшает предельное водопоглощение ПКА на 20% (условия изотермические). Водопоглощение образцов сополимеров ПКА с ПИ I и ПИ II, полученных в адиабатическом режиме, на 30–60% меньше, чем ПКА.

### *Сополимеризация КЛ с ДЛ*

Наряду с синтезом блок- и привитых сополимеров ПКА с полимерами другой природы сополимеризация КЛ с лактамами иного размера цикла является еще одним способом модификации свойств ПКА. Водостойкость и механические свойства таких сополимеров зависят от их состава [13–15].

Кинетические закономерности сополимеризации КЛ с ДЛ [16–18], относительная активность сомономеров [19] и свойства сополимеров [13] были изучены при использовании катализитической системы: натриевая соль КЛ и активатор прямого действия. Только в работе [20] в методе ротационного формования использовали катализатор косвенного действия – MgBr-этил и бифункциональный активатор. Между тем известно, что ПКА, полученный с катализатором МБКЛ, характеризуется повышенной термостабильностью [21]. С учетом установленного в данной работе модифицирующего влияния ароматических ПИ на свойства ПКА представляет интерес изучение сополимеризации КЛ с ДЛ в присутствии катализитической системы соединение МБКЛ-ароматический ПИ.

Была изучена растворимость ПИ I и ПИ II в диапазоне 140–180°C в расплаве смесей КЛ и ДЛ при изменении концентраций каждого из лактамов от 0 до 100%. Было установлено, что оба ПИ не растворяются в расплаве чистого ω-додекалактама. ПИ I (в отличие от ПИ II) растворяется в расплаве смесей указанных лактамов при концентрации ДЛ до 50 мол. %, при этом растворимость зависит и от его ММ. Так, например, максимальная растворимость ПИ I с  $\eta_{\text{лог}} = 0.32$  дL/g при температуре 150°C составляет 5 мас. % при эквимольном составе смеси КЛ–ДЛ и 10 мас. % при содержании ДЛ в смеси 33 мол. %. ПИ I с  $\eta_{\text{лог}} = 0.94$  дL/g имеет максимальную растворимость (5 мас. %)

Таблица 3. Сополимеризация КЛ с ДЛ в присутствии соединения АКЛ и ПИ I в качестве активаторов при 150–170°C (продолжительность реакции 1.5 ч)

Опыт, №	Мольный состав мономерной смеси (КЛ : ДЛ)	Каталитическая система			Степень конверсии, %	$\eta_{\text{лог}}$ (HCOOH, 25°C), дL/г	Содержание N в сополимере, %	Мольное соотношение КЛ : ДЛ
		[МБКЛ], мол. %	[АКЛ], мол. %	[ПИ], мас. %				
1	0 : 1	0.50	0.50	0	0	—	—	—
2	3 : 1	0.50	0.50	0	69	1.20	11.95	20.4 : 1.0
3	2 : 1	0.50	0.50	0	75	1.04	10.36	2.7 : 1.0
4	1 : 1	0.50	0.50	0	60	0.54	9.86	1.9 : 1.0
5	1 : 1	0.35	0.35	0	64	2.20	9.96	2.1 : 1.0
6	0 : 1	0.75	0	5	0	—	—	—
7	3 : 1	0.75	0	5	63	2.37*	11.79	8.1 : 1.0
8	2 : 1	1.00	0	5	55	1.65*	10.89	3.3 : 1.0
9	1 : 1	1.00	0	5	42	1.97*	10.34	1.1 : 1.0

\* Растворение проходит через стадию разрушения набухшего геля.

при 150°C и при эквимольном составе лактамной смеси.

В табл. 3 приведены результаты исследования анионной сополимеризации КЛ с ДЛ при содержании ДЛ в мономерной смеси 25–100 мол. % с активатором АКЛ и с ПИ I. Как видно, анионная полимеризация ДЛ под действием катализатора МБКЛ не протекает ни с соединением АКЛ, ни с ПИ-активатором. Из опытов 4 и 5 видно влияние концентрации активатора АКЛ на  $\eta_{\text{лог}}$  сополимеров КЛ с ДЛ.

Из табл. 3 следует, что при сополимеризации степень конверсии не превышает 75%. По данным элементного анализа, состав сополимеров по сравнению с составом исходных мономерных смесей обогащен КЛ. Можно предположить, что сополимеризация при использовании как соединения АКЛ, так и полифункционального ПИ-активатора прекращается после исчерпания в реакционной системе КЛ. Действительно, по данным ИК-спектроскопии в метанольных экстрактах продуктов сополимеризации содержится только ДЛ, имеющий характерные полосы амидной связи при 3304 ( $v_{\text{NH}}$ ), 1641 (Амид-I), 1551 см<sup>-1</sup> (Амид-II). Отсутствие ПИ в хлороформных экстрактах продуктов сополимеризации свидетельствует о полном вхождении его в сополимер.

Конверсия сополимеров КЛ с ДЛ за 1.5 ч реакции при использовании в качестве активатора ПИ I немного меньше, чем с соединением АКЛ. Более высокие значения  $\eta_{\text{лог}}$  сополимеров КЛ с ДЛ (при

сравнительно малой конверсии), полученных с ПИ-активатором, в достаточной степени обусловлены небольшой концентрацией образующихся ациллактамных групп. ИК-спектры сополимеров КЛ с ДЛ, полученных с соединением АКЛ, типичны для алифатических гомо- и сополиамидов [22] и содержат полосы амидных групп при 3298, 3085, 1634 и 1540 см<sup>-1</sup>. Спектры сополимеров, синтезированных с ПИ-активатором, наряду с полосами, характерными для амидных групп, содержат пики карбонилов имидных групп активатора при 1786 и 1722 см<sup>-1</sup>. Сополимеры КЛ с ДЛ, синтезированных в присутствии АКЛ, в отличие от полидодеканамида растворяются в муравьиной кислоте. Как и полидодеканамид, они растворимы в серной кислоте, *m*-крезоле и не растворяются в хлороформе. Пленки сополимеров, синтезированных с активатором АКЛ, сопоставимы по механическим свойствам с пленками ПКА [2]. Сополимеры на основе ПИ I, в крезоле набухают, растворение в муравьиной и серной кислотах проходит через стадию разрушения геля. На примере сополимеров КЛ с ДЛ (табл. 3, опыты 3 и 8) было обнаружено повышение  $T_c$  от 20 до 50°C при замене активатора АКЛ на ПИ I (данные ДСК).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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

Соединение МБКЛ получали по методике [23].

Ароматические ПИ I и ПИ II синтезировали одностадийной поликлизацией как в работе [24]. Соединение АКЛ получали по методике [25].

Исследование анионной полимеризации КЛ в адиабатическом режиме проводили следующим образом. После смешения компонентов при 150°C, как в изотермическом режиме [1], поднимали температуру бани до 180°C и выдерживали 1.5 ч. Пробирку с образовавшимся полимерным блоком, не вынимая из бани, охлаждали до комнатной температуры. Конверсию КЛ определяли после экстракции полимера водой.

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

Для механических испытаний пленки толщиной 25–50 мкм получали поливом 10%-ных растворов сополимеров КЛ с ДЛ в концентрированной муравьиной кислоте на стеклянную подложку с последующей сушкой при 70°C сначала при атмосферном давлении, а затем в вакууме (1 мм рт. ст.).

Испытания полимерных блоков на сжатие осуществляли на машине типа ПДМ-10, на удар – на приборе типа “Динстарт”. 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.

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

ИК-спектры (в КВт) снимали на ИК-Фурье спектрометре фирмы “Nicolet” (США) “Magna IR-750” с разрешением 2 см<sup>-1</sup>.

Авторы выражают благодарность Н.А. Поповой за синтез ароматических ПИ и М.И. Бузину за ТГА сополимеров.

## 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. Выгодский Я.С., Волкова Т.В., Баталова Т.Л., Сапожников Д.А., Никифорова Г.Г., Чекулаева Л.А., Ломоносов А.М., Филатова А.Г. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 7. С. 1077.
3. Ломоносов А.М., Филатова А.Г., Баталова Т.Л., Волкова Т.В., Выгодский Я.С., Белавцева Е.М. // Изв. РАН. Сер. физ. 2005. Т. 69. № 4. С. 529.
4. Sittler E., Sebenda J. // Collect. Czech. Chem. Comuns. 1968. V. 33. № 1. P. 270.
5. Frunze T.M., Sleifman R.B., Volkova T.V., Marennikova N.S., Kotelnikov V.A., Davtyan S.P. // Acta Polymetica. 1984. В. 35. № 10. С. 623.
6. Волкова Т.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1982.
7. Dave R.S., Kruse R.L., Stebbins L.R., Udipi K. // Polymer. 1997. V. 38. № 4. P. 939.
8. Фрунзе Т.М., Котельников В.А., Левиков В.А., Файерштейн Е.Г., Волкова Т.В. // Пласт. массы. 1982. № 1. С. 42.
9. Курашев В.В. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1977.
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. Желтоножская Т.Б., Загданская Н.Е., Демченко О.В., Момот Л.Н., Пермякова Н.М., Сыромятникова В.Г., Куницкая Л.Р. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 8. С. 877.
12. Курашев В.В., Шлейфман Р.Б., Цуцуран С.В., Аскадский А.А., Бычко К.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1467.
13. Коршак В.В., Коврига В.В., Фрунзе Т.М., Иванова С.Л., Кузнецова И.Г., Курашев В.В., Котельников В.А., Дубовик И.И. // Пласт. массы. 1976. № 1. С. 14.
14. Griehl W., Ruestem D. // Ind. Eng Chem. 1970. V. 62. № 3. P. 16.
15. Masaakuzu I., Renno H. // Jpn. Chem. Ind. Assoc. Mon. 1972. V. 25. P. 406.
16. Коршак В.В., Фрунзе Т.М., Котельников В.А., Иванов М.П., Курашев В.В., Давтян С.П., Данилевская Л.Б. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 257. № 3. С. 641.
17. Фрунзе Т.М., Котельников В.А., Иванов М.П., Волкова Т.В., Курашев В.В., Давтян С.П. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 12. С. 2675.

18. Фрунзе Т.М., Иванов М.П., Котельников В.А., Курашев В.В., Данилевская Л.Б., Шлейфман Р.Б. // *Acta Polymerica*. 1983. В. 34. № 11–12. С. 727.
19. Фрунзе Т.М., Котельников В.А., Курашев В.В., Иванова С.Л., Комарова Л.И., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 2. С. 303.
20. Rusu G.H., Ueda K., Rusu E., Rusu M. // *Polymer*. 2001. V. 42. P. 5669.
21. Котельников В.А., Данилевская Л.Б., Курашев В.В., Ильина М.Н., Папков В.С., Гавриленко В.В., Чекулаева Л.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 8. С. 1257.
22. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-КР и Фурье-ИК-спектры полимеров. М.: Физматлит, 2001.
23. 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.
24. Виноградова С.В., Выгодский Я.С. // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 7. С. 1225.
25. Benson R., Cairns T. // *J. Am. Chem. Soc.* 1948. V. 70. P. 2115.

## Anionic Polymerization of $\epsilon$ -Caprolactam and Its Copolymerization with $\omega$ -Dodecalactam in the Presence of Aromatic Polyimides

Ya. S. Vygodskii, T. V. Volkova, O. N. Pashkova, T. L. Batalova,  
I. I. Dubovik, L. A. Chekulaeva, and I. A. Garbuzova

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

*E-mail:* yasvyg@ineos.ac.ru

**Abstract**—The anionic polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam in the presence of aromatic polyimides as activators has been studied under adiabatic conditions. It has been shown that despite the crosslinked structure the produced graft copolymers of polycaproamide and polyimides contain the crystalline phase and are characterized by better water resistance and thermal stability, a higher content of the gel fraction, and improved mechanical properties compared to copolymers prepared under the so-called isothermal conditions. It has been demonstrated that the catalytic system MgBr– $\epsilon$ -caprolactam–aromatic polyimide may be used for the anionic copolymerization of  $\epsilon$ -caprolactam with  $\omega$ -dodecalactam, and experimental conditions providing a copolymer yield of 75% have been developed.