

На правах рукописи

Баталова Татьяна Леонидовна

**Анионная полимеризация
ε-капролактама в присутствии
ароматических полиимидов в
качестве активаторов**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва-2006

Работа выполнена на кафедре химической технологии пластических масс РХТУ им. Д.И. Менделеева и в лаборатории конденсационных полимеров Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмиянова РАН.

Научный руководитель:

Выгодский Яков Семенович
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты

Русанов Александр Львович
доктор химических наук, профессор

Гроздов Александр Григорьевич
доктор химических наук, профессор

Ведущая организация

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН.

Защита состоится “27” декабря 2006 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.01 в Российском химико-технологическом университете имени Д. И. Менделеева по адресу: г. Москва, 125047 Миусская пл., д.9.

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-информационном центре РХТУ имени Д.И. Менделеева

Автореферат разослан “27” ноября 2006 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета
Д 212.204.01

Клабукова Л.Ф.

Общая характеристика работы

Актуальность темы Анионная полимеризация ϵ -капролактама (АПК) в масце - один из основных способов получения поликапроамида (ПКА), используемого в качестве конструкционного пластика. Поликапроамидные изделия обладают комплексом таких ценных свойств, как высокая механическая прочность, химическая стойкость, масло- и бензостойкость, относительно высокая термостойкость. К недостаткам ПКА как конструкционного материала можно отнести его сравнительно высокое водопоглощение (до 2% при обычной влажности), что приводит к снижению прочности и недостаточной стабильности размеров изделий, особенно при эксплуатации их в средах с высокой влажностью.

Анионная активированная полимеризация ϵ -капролактама (КЛ) в присутствии полимеров другой природы позволяет модифицировать свойства ПКА. Такое преобразование является особенно успешным, если макромолекулы поликапроамида и полимерного модификатора оказываются химически связанными между собой. Эта задача решается использованием в АПК макромолекулярных активаторов, которые не только оказывают влияние на кинетику полимеризации, но и приводят к образованию блок- и привитых сополимеров ПКА. Представляя собой центры роста полиамидных цепей, активаторы позволяют также целенаправленно регулировать молекулярную структуру сополимеров.

Целью работы являлось изучение возможности использования ароматических полиимидов (ПИ) различного строения, не подвергнутых специальной функционализации, в качестве макромолекулярных активаторов АПК, исследование кинетических закономерностей и механизма образования полимеров, а также оценка различных свойств блоков и пленок из ПКА, модифицированного ароматическими полиимидами (водопоглощение, механические, термические и другие свойства).

Научная новизна Показана принципиальная возможность использования ароматических ПИ, растворимых в расплаве ϵ -капролактама, в качестве активаторов АПК за счет участия в полимеризации пятичленных имидных циклов макромолекул полиимида с образованием привитых сополимеров ПКА. Установлено, что синтезированные сополимеры по комплексу эксплуатационных свойств превосходят

ПКА. С привлечением метода атомно-силовой микроскопии обнаружена связь химического строения ароматических ПИ, используемых в качестве макромолекулярных активаторов АПК, микроструктуры пленок из образующихся сополимеров и механических свойств этих пленок.

Показано, что диимида (ДИ), содержащие пятичленные имидные циклы, разделенные спейсерами различного строения, не только моделируют макромолекулы ПИ, но и представляют собой новый класс активаторов АПК. Установлено, что их активирующая способность зависит от природы спейсеров, разделяющих имидные циклы. Методом Хартри-Фока в приближении MNDO/PM3 рассчитаны основные параметры электронного строения молекул ДИ, а также продуктов их взаимодействия с анионами ϵ -капролактама и теплоты этих реакций.

Практическая значимость работы Полученные привитые сополимеры имеют частично спиральную структуру и характеризуются улучшенным комплексом эксплуатационных свойств. Это позволяет расширить области применения модифицированного ПКА как конструкционного и пленкообразующего материала. Изделия из такого ПКА можно получать в сравнительно мягких условиях с незначительным содержанием в полимере остаточного мономера (2-3%).

Апробация работы Основные результаты работы представлены на 3-ей Всероссийской Каргинской конференции “Полимеры-2004” (Москва, 2004); International Conference dedicated to 50th anniversary of A.N Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds RAS, 4th International Symposium “Polycondensation 2002” and “Hamburger Makromolekulares Symposium”, 7th European Technical Symposium on polyimides and High Perfomance Polymers “STEPI 7”.

Публикации По материалам диссертации опубликованы 4 статьи в реферируемых научных журналах и 5 тезисов докладов на научных конференциях.

Структура работы Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы (179 ссылок), и включает 7 рисунков, 25 схем и 13 таблиц. Общий объем диссертации составляет 117 страниц.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы.

Литературный обзор посвящен изучению механизма и кинетических закономерностей анионной полимеризации лактамов, вопросам синтеза и классификации катализаторов и активаторов полимеризации, влиянию последних на структуру ПКА, а также синтезу блок- и привитых сополимеров с использованием макромолекулярных активаторов.

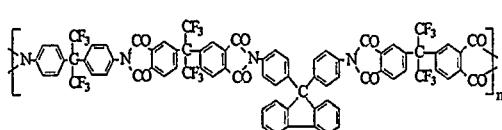
В экспериментальной части описаны методы исследования и синтеза полимеров, которые были использованы в диссертационной работе, а также приведена характеристика исходных соединений.

В главе “Обсуждение результатов” изложены основные результаты работы и проведено их обсуждение.

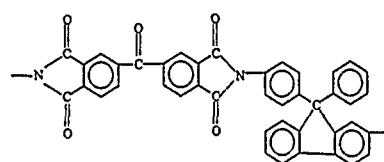
Обсуждение результатов

1. Влияние строения ароматических полинимидов на кинетические параметры АПК.

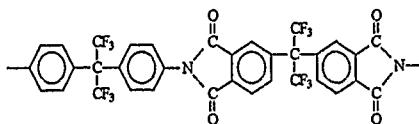
Проведено исследование АПК в присутствии ароматических ПИ формул I-IV, не подвергнутых специальной функционализации.



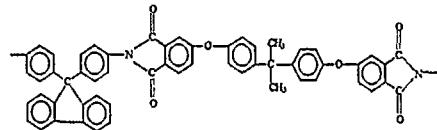
I



III



II



IV

Предполагалось, что ароматические ПИ будут выступать в качестве макромолекулярных активаторов АПК за счет своих имидных циклов.

Установлено, что добавление ПИ I - ПИ IV в количестве 5-15 мас.% в реакционную систему ϵ -капролактам - MgBrKJ (катализатор АПК) вызывает при

150°C полимеризацию мономера в отсутствие традиционного ациллактамного активатора (табл. 1).

Таблица 1. Параметры анионной полимеризации ϵ -капролактама в присутствии 5 мас. % ароматических полиимидов I-IV. Т = 150°C, продолжительность нагревания после введения MgBrKL 90 мин.

Опыт №	ПИ ($\eta_{\text{лог}}$, дл/г)	Содержание имидных групп, мол. %	[MgBrKL] мол. %	Время, мин.			Конверсия, %
				загустевания	начала помутнения	"отхода" 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

*Блок отходит от стенок реакционного сосуда при охлаждении системы.

Из табл. 1 следует, что скорость полимеризации, оцененная по времени загустевания системы и конверсии ϵ -капролактама за фиксированное время, зависит от природы ароматического ПИ. Макромолекулы ПИ I и II содержат сильно электроноакцепторные CF_3 -группы, что способствует более быстрому протеканию нуклеофильной атаки анионов лактама на имидные циклы. Как следствие, в ряду рассмотренных полиимидов полимеризация ϵ -капролактама в присутствии ПИ I и II протекает с самой высокой скоростью и приводит к образованию полимеров с максимально возможной при данной температуре конверсией ϵ -капролактама.

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).

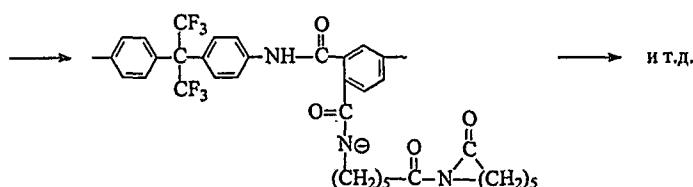
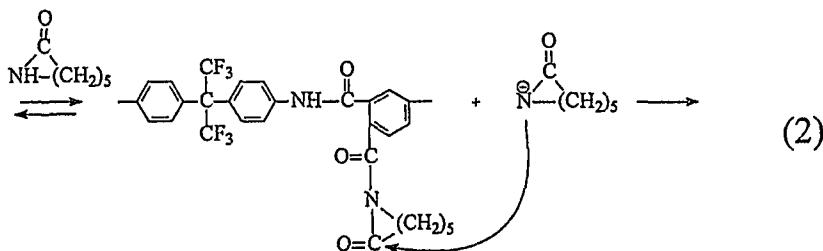
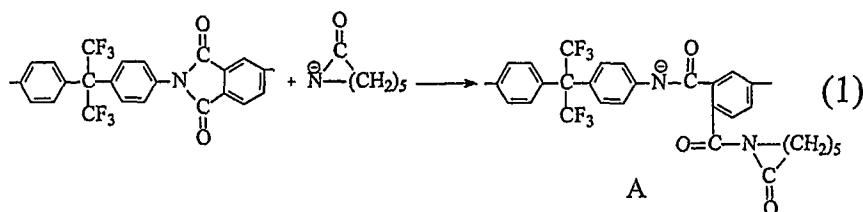
Акцепторные свойства CO -групп в макромолекулах ПИ III слабее, чем CF_3 групп в ПИ I и ПИ II, что, по-видимому, и приводит к уменьшению скорости АПК

под действием ПИ III. Наличие в цепи ПИ IV электронодонорных $-O-$ и CH_3- групп способствует уменьшению скорости АПК в еще большей степени, что проявляется в дальнейшем увеличении времени загустевания системы и уменьшении конверсии ϵ -капролактама (табл. 1).

Рассмотрена зависимость кинетических параметров АПК от молекулярной массы ПИ и концентрации катализатора. Установлено, что повышение концентрации катализатора при постоянной концентрации и молекулярной массе ароматического ПИ I сопровождается ростом скорости полимеризации, что в общем характерно для АПК в присутствии обычных активаторов. Наблюдается также повышение скорости полимеризации с ростом молекулярной массы ПИ.

2. Схема АПК в присутствие ароматического ПИ

Участие ароматического ПИ в АПК можно представить схемой реакций (на примере ПИ II)



Как видно из данной схемы, ароматические полиимиды выступают в роли активаторов АПК косвенного действия: на первой стадии анионы КЛ взаимодействуют с имидными группами ПИ, приводя к образованию ациллактамных группировок и трансформации имидных групп в амидные. На следующих стадиях происходит рост цепей ПКА на ациллактамных группировках ПИ с получением в итоге полимера гребнеобразного типа. Таким образом, отпадает необходимость в использовании специального реагента для синтеза макромолекулярного активатора.

3. Свойства сополимеров ПКА с ароматическими ПИ

В отличие от растворимого в крезоле, серной и муравьиной кислотах ПКА, полученного в присутствии *N*-ацетил- ϵ -капролактама (АцКЛ), и ПИ, растворяющегося в хлороформе, крезоле и серной кислоте, полимеры, синтезированные с использованием ароматического ПИ – полифункционального активатора, в крезоле набухают, что свидетельствует об их частично сшитой структуре.

Можно было ожидать, что модификация ПИ будет способствовать повышению водостойкости ПКА за счет гидрофобных бензольных колец и CF_3 -групп. Как следует из рис 1, 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 примерно на 15% максимального значения последнего.

Модификация ПКА 5 мас.% ПИ I существенно улучшает трибологические характеристики ПКА: на $\sim 50^\circ$ понижается температура фрикционного контакта,

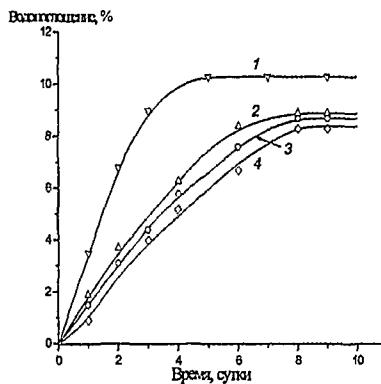


Рис.1 Изменение во времени величины водопоглощения ПКА (1) и ПКА, модифицированного 5 мас.% ПИ I (2, 4) и ПИ II (3). $T = 20^\circ\text{C}$. $\eta_{\text{нтк}}$ ПИ I: - 0,32 дП/г (2) и 1,34 дП/г (4); ПИ II - 0,49 дП/г (3).

обусловливая существенное уменьшение износа полимерного образца и контртела, коэффициент трения уменьшается в 3-5 раз. Низкому и более стабильному коэффициенту трения благоприятствует сплошная структура синтезированного сополимера при сохранении кристалличности в блоке ПКА, а также фторалкильные группы ПИ.

Анионную активированную полимеризацию КЛ с успехом используют для химического формования изделий. Сопоставление механических свойств блочных образцов ПКА и его сополимеров с ароматическим ПИ I (табл. 2, опыты 1- 4) показывает, что удельная ударная вязкость последних увеличивается в большей степени с ростом концентрации катализатора полимеризации $MgBrKL$ и согласуется с содержанием гель-фракции в полимерах (табл. 2).

Было показано, что выдержка растворов сополимеров с ПИ I в муравьиной кислоте при комнатной температуре сопровождается уменьшением их η_{log} ; это связано с разрушением межмолекулярных сшивок, образующихся при полимеризации КЛ в присутствии полифункциональных ПИ активаторов.

Предельное значение η_{log} для сополимеров с ПИ одной структуры зависит от молекулярной массы последнего и концентрации катализатора полимеризации (рис.2, табл.2).

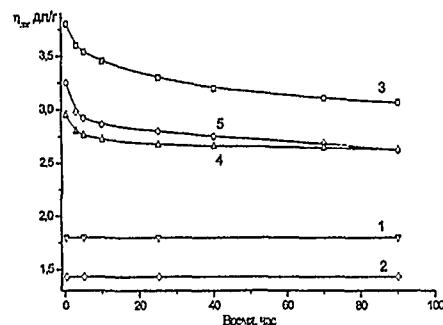


Рис 2. Изменение во времени η_{log} растворов в муравьиной кислоте образцов ПКА, полученных без ПИ в присутствии АцКЛ (1) и в присутствии 5 мас.% I. (2) $[MgBrKL] = 0,5$ (1-3,5) и 1.0 мол. % (4). η_{log} ПИ I 0,32 дП/г (3,4) и 1,34 дП/г (5).

Таблица 2. Свойства сополимеров ПКА и 5 мас. % ПИ I-IV, полученных анионной полимеризацией КЛ в неизотермических условиях ($T_0=150^\circ\text{C}$).

Опыт №	ПИ ($\eta_{\text{лог}}$, дП/г)	[MgBrКЛ] мол %	Конверсия КЛ*, %	$\eta_{\text{лог}}$, дП/г	К _{**} % РСА	Механические свойства блоков		
						$E \times 10^3$, МПа	$\sigma_{\text{сж.}}$, МПА	A_{k}^{***} кДж/м ²
1	-	0,50	97	1,8	16	2,3	60	15 (0)
2	I (0,38)	0,50	98	3,1	12	-	-	-
3	I (0,38)	1,00	96	2,6	-	2,3	58	68 (80)
4	I (0,94)	0,50	95	-	-	2,2	53	24 (50)
5	II (0,49)	0,75	98	1,6	16	-	-	-
6	III (0,82)	0,75	86	2,2	13	-	-	-
7	IV (0,66)	0,50	26	1,6	-	-	-	-

* Конверсию капролактама определяли после экстракции полимера водой. В опыте 1 в качестве катализатора использовали 0,35 мол. % N-ацетил-ε-капролактама.

** Степень кристалличности пленок.

*** A_{k} – ударная вязкость; В скобках – содержание гель-фракции при экстракции крезолом %

4. Свойства пленок из сополимеров ПКА и ароматических ПИ

Постоянство во времени предельной $\eta_{\text{пл}}$ сополимеров ПКА с ПИ в муравьиной кислоте открывает возможность получения пленок методом полива. Пленки из сополимеров имеют кристаллическую структуру и по свойствам отличаются от пленок из гомо-ПКА, отлитых аналогичным способом (табл.3).

Таблица 3 Механические свойства и морфология поверхности пленок из ПКА и его сополимеров с ароматическими ПИ I-III

ПИ	Механические свойства			Размеры элементов структуры поверхности пленок*			
	σ_p , МПа	ε_p , %	$E \times 10^{-3}$, МПа	Сферолиты			глобулы
				размер мкм	толщина фибрилл, нм	занимаемая площадь, %	размер, нм
-	83	18	2,7	2	70	50	120
I	59	39	2,6	1,5	100	80	60
II	75	100	2,8	2,5	30	100	-
III	59	15	1,5	1,5	60	25	120

*Данные атомно-силовой микроскопии (ACM)

Микроструктуру пленок из ПКА и из сополимеров ПКА с ПИ I - ПИ III исследовали методом атомно-силовой микроскопии (ACM). Характеристика морфологической структуры пленок приведена в табл.3 и на рис.3. Макромолекулярный активатор сополимеризации ПИ II способствует образованию гребнеобразных макромолекул регулярного строения, выполняя своеобразную ориентирующую функцию для цепей ПКА. Прослеживается прямая корреляция между относительным удлинением при разрыве пленок и их микроструктурой (табл.3, рис.2).

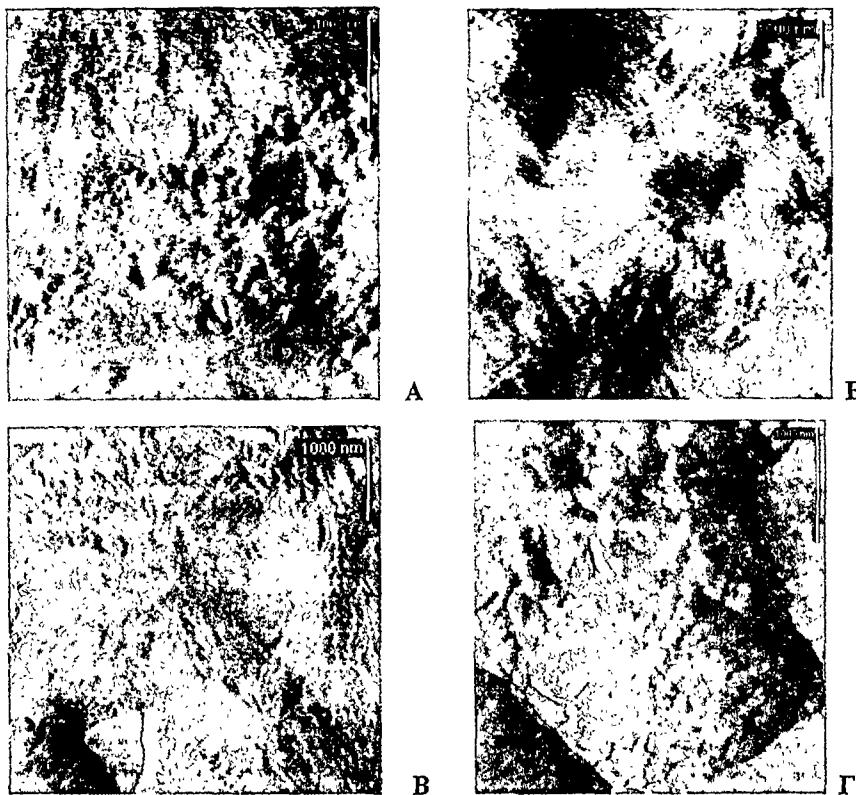


Рис.3 Микроструктура пленки гомо-ПКА (А); пленки сополимера с ПИ I (Б); пленки сополимера с ПИ II (В); пленки сополимера с ПИ III (Г).

5. Влияние температурного режима АПК на свойства ПКА

В предыдущих разделах речь шла о сополимерах ПКА с ароматическими ПИ, полученных в так называемом “изотермическом” режиме – при постоянной температуре бани. Для создания условий, близких к адиабатическим, температуру бани в ходе полимеризации поднимали от 150 до 180°C.

Как и в «изотермических» условиях, скорость АПК и кристаллизации ПКА при использовании АцКЛ в качестве активатора в «адиабатическом» режиме существенно выше, чем АПК с ПИ I и II. Диапазон изменения T_c сополимеров ПКА с

ПИ I и ПИ II составляет 25-52°C (T_c ПКА - 40°C) и зависит от природы полииамида и концентрации катализатора. Термостойкость модифицированного ПКА, согласно результатам термогравиметрического анализа, превышает термостойкость гомопика на 30-80°C.

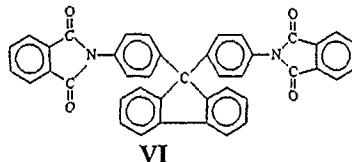
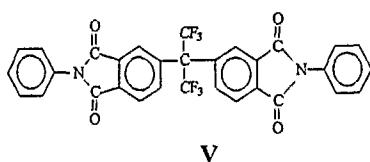
При испытании механических свойств сополимеров ПКА с ароматическими ПИ, полученных в "изотермических" условиях, отмечался разброс характеристик для одинаковых образцов, в отличие от соответствующих характеристик "адиабатических" образцов. Стандартные образцы сополимеров ПКА с ПИ I и ПИ II совершенно не изгибались при соответствующих испытаниях.

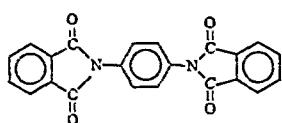
Ударная вязкость сополимера ПКА с ПИ I, полученного в «изотермических» условиях составляет 68 кДж/м². Сополимеры, синтезированные в «адиабатических» условиях, не разрушаются и при двукратном уменьшении ширины образцов по сравнению со стандартной. Исключение составлял сополимер ПКА с 10 мас.% ПИ I.

Ударная вязкость по Изоду (образцы с надрезом) ПКА, полученного в псевдоадиабатическом режиме с ПИ I и ПИ II, превышает ударную вязкость образцов, полученных с АцКЛ (функциональность f = 1) и такими известными полифункциональными активаторами, как N-метакрилоил-ε-капролактам (f > 3), N-акрилоил-ε-капролактам (f > 5) и поли-N-акрилоил-ε-капролактам (f = 15000). Повышение значения ударной вязкости может быть связано с большим содержанием гель-фракции и малой степенью кристалличности полимера.

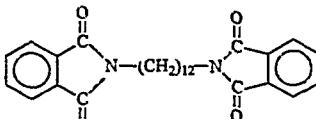
II. Изучение АПК в присутствии ароматических дииамидов

Самостоятельный интерес представляет изучение анионной полимеризации капролактама в присутствии активаторов нового типа - ароматических дииамидов V-IX и моноимида X:

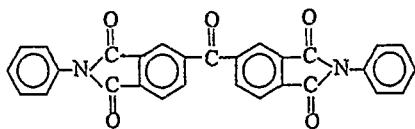




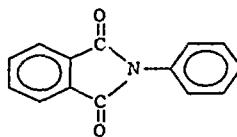
VII



VIII



IX



X

Такое исследование также углубляет представление о механизме полимеризации ϵ -капролактама в присутствии ароматических полиимидов, структуру которых дииимида моделируют. Кинетические исследования были выполнены с использованием катализатора $MgBrKL$ при $150^{\circ}C$ на изотермическом калориметре ДАК-1-1а. Результаты представлены на рис.4.

Начальная и текущая скорости анионной полимеризации капролактама в присутствии N -ацетил- ϵ -капролактама (рис.4 кривая 1) существенно выше соответствующих параметров полимеризации с диимидными активаторами (кривые 2-7), несмотря на меньшую (в 2 раза) концентрацию каталитической системы в первом случае (табл. 4).

Этот факт в значительной мере обусловлен косвенным характером действия и природой дииимида. С соединением VIII, содержащим алифатический фрагмент, в указанных выше условиях ϵ -капролактам не полимеризуется (кривая 5). Последовательность расположения дииимидов

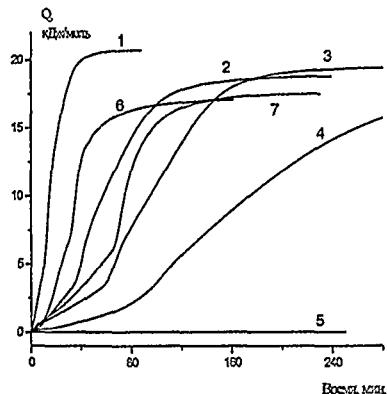


Рис.4 Кинетические кривые тепловыделения при анионной полимеризации КЛ в изотермических условиях ($T=150^{\circ}C$) в присутствии 0,5 мол.% АaKL и $MgBrKL$ (1); и 1 мол.% $MgBrKL$ и с 0,5 мол.% ДИ-В-ДИ IX (2-6), и 0,5 мол.% $MgBrKL$ с 0,5 мол.% X (7)

Таблица 4. Кинетические параметры анионной полимеризации капролактама в изотермических условиях. $T=150^{\circ}\text{C}$. $[\text{MgBrKL}]=1$ мол. %. $[\text{димид}]=0,5$ мол. %

№	ДИ	Тепловой эффект, кДж/моль			K** %	q ₀ , % (при [АцКЛ] мол. %)	τ ₀ , мин	τ _{max} , мин.	W ₀ *10 ² , кДж/моль мин	ПКА после экстракции водой	
		Q _{сум}	Q _{пол}	Q _{кр}						Выход %	η _{лог} , дL/g (крезол, 25°C)
1*	-	20	15,6	4,4	23,3	29 (0,5)	9,9	12,3	45,0	96	0,37
2	V	18	15,6	2,4	12,7	25	36,8	39,4	13,2	96	0,80
3	VI	18,5	15,6	2,9	15,3	20	57,1	65,9	9,6	96	1,08
4	VII	15	13,1	1,9	9,9	20	98,3	107,3	4,3	81	0,50
5	VIII	0	0	0	-	-	-	-	0	-	-
6	IX	17	15,85	1,15	6,1	44,8	32	40,2	19,2	98	2,0
7	X	17,4	15,6	1,8	9,5	22,7	60,9	75,2	5,9	96	1,08

* [АцКЛ] = [MgBrKL] = 0,5 мол. %.

**Степень кристалличности K определяли из Q_{кр} с учетом $\Delta H_{кр}=18,9$ кДж/моль

в ряд по активности в анионной полимеризации КЛ: АцКЛ > IX > V > VI > VII > X > VIII, (рис. 4 и табл. 4). В присутствии ДИ V и ДИ VI и IX ПКА образуется практически с количественным выходом (табл. 4, опыты 1-4). Существенно более высокие η_{sp} образцов ПКА, полученных с этими дииимидаами, чем с АцКЛ, по-видимому, обусловлены невысокой концентрацией в этом случае ациллактамных центров роста. Определенную роль может играть и бифункциональная природа дииимидов.

Уменьшение скорости тепловыделения (кривые 2-7 рис. 4) после ее непродолжительного увеличения вызвано частичной локализацией активных центров полимеризации в образующейся кристаллической фазе ПКА.

В табл. 5 приведены результаты исследования влияния ароматических дииимидов на параметры полимеризации ϵ -капролактама за 90 мин. в неизотермическом режиме при 150°, кристаллизацию ПКА, а также на время помутнения и отлипания блока от стенок реакционного сосуда. Указанные параметры, хотя и носят качественный характер, могут служить мерой активности рассмотренных активаторов в условиях, более близких к реальным технологическим.

По скорости полимеризации ϵ -капролактама и кристаллизации ПКА в неизотермических условиях рассмотренные дииимиды располагаются (табл. 5) в той же последовательности, что и при полимеризации в изотермическом режиме. Термостойкость (данные ТГА) и температура плавления (термомеханические исследования) ПКА, полученного в присутствии соединений V-VIII, не уступают соответствующим характеристикам ПКА, синтезированного с АцКЛ.

Значения эффективного заряда q на атомах углерода карбонильных групп дииимидов, рассчитанные с использованием метода Хартри-Фока в приближении MNDO/PM3, оказались мало чувствительными к заместителю R. Для объяснения характера изменения активирующей способности ДИ в зависимости от их химического строения этим же методом были также рассчитаны основные параметры электронного строения (потенциал ионизации, дипольный момент), теплоты образования из элементов молекул МИ, ДИ и продуктов их взаимодействия с анионами КЛ. Были определены также и теплоты этих реакций.

Таблица 5. Анионная полимеризация ϵ -капролактама в неизотермических условиях ($T_0=150^\circ\text{C}$, продолжительность нагревания 90 мин).

№	Каталитическая система			Время, мин			Выход ПКА*, %	$\eta_{\text{лог}}$ (крезол 25°C), дL/г
	ДИ	[ДИ], мол. %	[АцКЛ], 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	V	0,50	1,00	27	31	43	96/96	0,87/0,95
4	VI	0,50	1,00	34	42	58	94/84	2,54/3,33
5	VII	0,50	1,00	39	51	82	84/80	2,13/2,95
6	VIII	0,50	1,00	-	-	-	0/0	-/-

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

** Активатор - N-ацетил- ϵ -капролактам

*** Катализатор - соединение NaKЛ

Таким образом, проведенное исследование показало существование сильного влияния строения модельных диимидов, используемых в качестве активаторов, на кинетические параметры анионной полимеризации КЛ и молекулярную массу образующихся полимеров.

ВЫВОДЫ

1. Установлена принципиальная возможность использования ароматических полиимидов с пятичленными имидными циклами, не подвергнутых специальной функционализации и растворимых в расплаве КЛ, в качестве макромолекулярных активаторов анионной полимеризации ϵ -капролактама.
2. Показано, что образующиеся привитые сополимеры ПКА и ароматических фтор- и флуоренсодержащих ПИ, синтезированные в “адиабатическом” режиме, характеризуются улучшенным по сравнению с ПКА комплексом эксплуатационных свойств (водопоглощение, термостойкость, механические, фрикционные свойства). Установлено также, что по удельной ударной вязкости они превосходят ПКА,

синтезированный с такими известными полифункциональными активаторами, как N-акрилоил- и N-метакрилоилкапролактам.

3. Методом изотермической калориметрии исследована кинетика полимеризации ϵ -капролактама в присутствии модельных диимидов и катализатора MgBrКЛ. Установлено что активирующая способность диимидов зависит от природы спейсеров, разделяющих имидные циклы.

4. Методом Хартри-Фока в приближении MNDO/PM3 рассчитаны основные параметры электронного строения молекул диимидов, а также продуктов их взаимодействия с анионами капролактама и теплоты этих реакций.

5. Получены пленки ПКА и сополимеров ПКА с ароматическими ПИ различного строения. Изучены их механические свойства. С использованием метода атомно-силовой микроскопии изучена микроструктура пленок ПКА и из сополимеров ПКА с ароматическими ПИ различного строения и установлена ее корреляция с природой ароматических ПИ и механическими свойствами полимерных пленок.

Термогравиметрические исследования полимеров проведены Бузиным М.И. (Лаб. физики полимеров ИНЭОС РАН). Физико-механические свойства полимеров исследовались Казанцевой В.В. и Бычко К.А. (Лаб. полимерных материалов ИНЭОС РАН). Термомеханические кривые полимеров снимались Чайкой Е.М (Лаб. физики полимеров ИНЭОС РАН). Квантово-химический расчет молекул диимидов выполнен Станкевичем И.В. (Лаб. квантовой химии ИНЭОС РАН). Исследование пленок методом АСМ проводилось Ломоносовым А.М. (лаб. физической химии полимеров ИНЭОС РАН)

Список публикаций и тезисов докладов.

1. Я.С.Выгодский, Т.В.Волкова, Т.Л.Баталова, Д.А.Сапожников, И.И.Дубовик, Л.А.Чекулаева. «Анионная полимеризация ϵ -капролактама в присутствии ароматических полиимидов в качестве макромолекулярных активаторов.» // Высокомолек. соед. Сер. А. 2003. Т. 45. № 2. С. 188-195.

2. Я.С.Выгодский, Т.В.Волкова, Т.Л.Баталова, Д.А.Сапожников, Г.Г.Никифорова, Л.А.Чекулаева. «Анионная полимеризация ϵ -капролактама в присутствии ароматических диимидов.» // Высокомолек. соед. Сер. А, 2005. Т. 47. №7. С. 1077-1085
3. Я.С.Выгодский, Т.В.Волкова, О.Н.Пашкова, Т.Л.Баталова, И.И.Дубовик, Л.А.Чекулаева., «Анионная полимеризация ϵ -капролактама и его сополимеризация с ω -додекалактамом в присутствии ароматических полиимидов.» // Высокомолек. соед. Сер. А. 2006. Т. 48. № 6. С. 885-891.
4. А.М.Ломоносов, А.Г.Филатова, Т.Л.Баталова, Т.В.Волкова, Я.С.Выгодский, Е.М.Белавцева «Исследование пленок из сополимеров поликапроамида с ароматическими полиимидами методами АСМ и РЭМ.» Известия РАН, серия физич., 2005. Т.9. № 4. С.529-532
5. Ya.S.Vygodskii, T.V.Volkova, T.L.Batalova, D.A.Sapozhnikov, I.I.Dubovik, L.A.Chekulaeva. "Anionic polymerization of ϵ -caprolactam in the presence of aromatic polyimides".// 4th International Symposium "Polycondensation 2002" and 25. "Hamburger Makromolekulares Symposium", Germany, Hamburg, 2002. P. 21.
6. Я.С.Выгодский, Т.В.Волкова, Т.Л.Баталова, В.В.Киреев. "Ароматические полиимиды – новый класс активаторов анионной полимеризации ϵ -капролактама." III Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры-2004», Москва, 2004. С. 8.
7. Y.S.Vygodskii, T.V.Volkova, T.L.Batalova, I.V.Stankevich, E.G.Gal'pern, A.M.Lomonosov, A.G.Filatova, V.V.Kireev. Anionic Polymerization of ϵ -Caprolactam in the presence of aromatic polyamides. // Международная конференция посвященная 50-ти летию ИНЭОС Ран -2004. Москва, 2004. Р. 104.
8. Ya.S.Vygodskii, T.V.Volkova, T.L.Batalova, O.N.Pashkova, I.V.Stankevich, I.I.Dubovik, L.A.Chekulaeva. "Copolymers of nylon-6 with aromatic polyimides. Formulation and properties." // 7th European Thechnical Symposium on polyimides and High Perfomance Polymers "STEPI 7", Montpellier, France, May 9-11 2005.
9. Я.С.Выгодский, Т.В.Волкова, Т.Л.Баталова. Ароматические полиимиды – активаторы анионной полимеризации ϵ -капролактама. // Конференция студентов и аспирантов. Пущино. 13-14 июня. 2001.С.5.

2006A
26487

26487

Принято к исполнению 24/11/2006
Исполнено 24/11/2006

Заказ № 1010
Тираж: 100 экз.

Типография «11-й ФОРМАТ»
ИИН 7726330900
115230, Москва, Варшавское ш., 36
(495) 975-78-56
www.autoreferat.ru