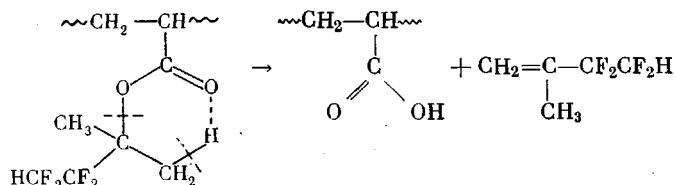


сравнивать его термическую стабильность со стабильностью полиакрилата вторичного спирта — полимера II, имеющего то же количество  $\beta$ -водородных атомов. Из данных [3] и настоящей работы можно видеть, что II несколько более устойчив: температура его максимальной скорости распада  $355^\circ$  по сравнению с  $325^\circ$  у I. Это, вероятно, можно объяснить большей подвижностью  $\beta$ -водородных атомов в результате электроноакцепторного влияния фторалкильного радикала, что способствует более легкому их взаимодействию с карбонильным кислородом при образовании олефина.



В заключение выражаем благодарность А. Б. Буловятовой за предложение мономера и Л. А. Царевой за проведение спектральных измерений.

Институт химии АН СССР

Поступила в редакцию  
13 VII 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

- Ю. П. Горелов, Р. Я. Хваливицкий, Р. П. Черновская, Л. М. Терман, Высокомолек. соед., А18, 2256, 1976.
- J. R. Schaeffgen, J. M. Sarasohn, J. Polymer Sci., 58, 1049, 1962.
- N. Grassie, J. G. Speakman, J. Polymer Sci., 9, A-1, 919, 949, 1971.
- В. Л. Антоновский, Органические перекисные инициаторы, «Химия», 1972.
- Ю. П. Горелов, Р. Я. Хваливицкий, Л. М. Терман, Высокомолек. соед., Б19, 420, 1977.

УДК 541.64:532.78

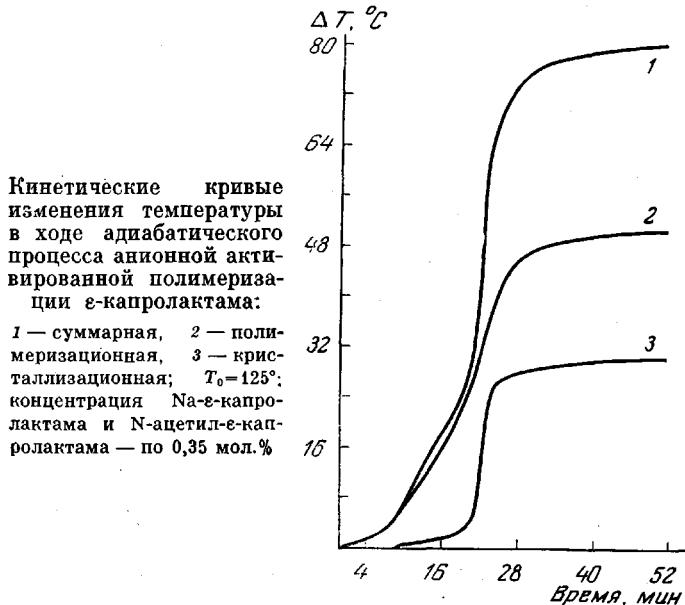
#### АНИОННАЯ АКТИВИРОВАННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ $\epsilon$ -КАПРОЛАКТАМА. РАЗДЕЛЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ ИХ СОВМЕСТНОМ ПРОТЕКАНИИ

*Фрунзе Т. М., Курашев В. В., Котельников В. А.,  
Давтян С. П., Волкова Т. В.*

Известно [1, 2], что для процессов анионной активированной полимеризации лактамов при определенных условиях проведения реакции характерно совместное протекание полимеризации и кристаллизации. Вследствие низких значений коэффициента теплопроводности мономер-полимерной смеси и высокой скорости тепловыделения процесс часто сопровождается перегревом реакционной смеси и переходом в квазиадиабатический режим полимеризации. Следует отметить, что соизмеримость теплот полимеризации и кристаллизации значительно усложняет изучение кинетики реакции. Очевидно, что раздельное изучение процессов полимеризации и кристаллизации при их совместном протекании дает возможность регулировать не только кинетику тепловыделения, но и свойства образующихся полимерных материалов.

В данной работе нами предпринята попытка разделения процессов полимеризации и кристаллизации в адиабатических условиях на примере анионной активированной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама.

На рисунке представлена кинетическая кривая 1 изменения температуры реакции в ходе адиабатической полимеризации. По литературным данным [2], адиабатический разогрев реакционной смеси за счет полимеризационной составляющей равен  $51^\circ$ . Как видно из рисунка, в условиях эксперимента адиабатический подъем температуры составляет  $81,4^\circ$ . Это



связано с дополнительным тепловыделением за счет кристаллизации. Для начальных участков реакции характерно немонотонное повышение температуры системы, обусловленное, по-видимому, началом протекания процесса кристаллизации.

С целью выделения кинетики кристаллизации по ходу адиабатического процесса гравиметрическим методом определяли выход полимера. Полученная таким образом кинетическая кривая повышения температуры за счет полимеризации приведена на рисунке (кривая 2).

По разности кривых 1 и 2 рассчитана кинетическая кривая 3 адиабатической кристаллизации образующегося полипамида.

Таким образом, использованная нами комплексная методика изучения процессов полимеризации лактамов дает возможность более подробно исследовать как кинетику, так и механизм двух параллельно протекающих процессов — полимеризации и кристаллизации.

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР  
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
14 VII 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. O. Whichterle, J. Tomka, J. Sebenda, Collect. Czechoslov. Chem. Commun., 29, 610, 1964.
2. P. Wittmer, G. Gerrens, Makromolek. Chem., 89, 27, 1965.