

ми полимерами, особенно стабилен дифениленоксидсодержащий полимер, термогравиметрическая кривая разложения которого примерно на 100° сдвинута в сторону высоких температур по сравнению с соответствующей кривой для полидиметилсилоксана. Наименьшей стабильностью из полидиметилсилариленсилоксанов обладает полимер, содержащий *мета*-фениленовые звенья. Введение небольшого количества силиариленовых групп ( $\sim 3$  мол.%) не оказывает существенного влияния на термическую стабильность полидиметилсилоксана.

Полидиметилсилариленсилоксанные гомополимеры начинают окисляться при температурах, на 40–60° более высоких, чем обычные полидиметилсилоксаны, причем скорость отщепления метильных групп при окислении в случае модифицированных полимеров в 5–8 раз меньше. Особенно большое влияние на окислительную стабильность оказывают фениленовые группы, замещенные в *мета*-положении. Интересно отметить, что введение в полидиметилсилоксан небольшого количества фениленсилоксанных групп также приводит к значительному повышению термоокислительной стабильности полимера.

Поступило в редакцию  
28 XII 1965

*E. A. Голдовский, A. С. Кузьминский,  
T. Е. Горюхова, С. Б. Долгоплоск*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. Paulik, H. Macskasy, F. Paulik, L. Erdey, Plaste und Kautschuk, 8, 588, 1961.
2. А. С. Кузьминский, Е. А. Голдовский, Высокомолек. соед., 3, 1054, 1964.

#### EFFECT OF STRUCTURE OF ARYLENESILOXANE POLYMERS ON THEIR THERMAL AND THERMOOXIDATIVE DEGRADATION

*E. A. Goldovskii, A. S. Kuz'minskii, T. E. Gorokhova,  
S. B. Dolgoplosk*

#### Summary

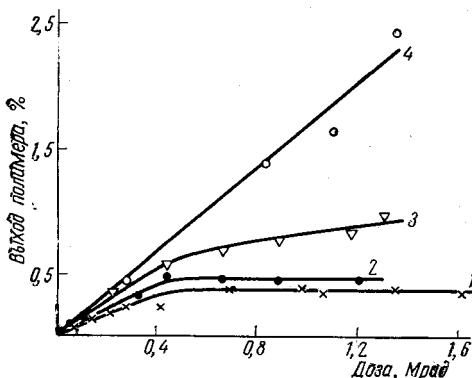
It was studied thermal and thermooxidative stability of some high molecular polydimethylsilylenesiloxanes. The maximum heat resistance is observed for diphenylenoxidecontaining homopolymer the maximum thermooxidation resistance — for homopolymer containing *meta*-substituted phenylene groups.

УДК 66.095.26+678.743+678.745

#### РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И АКРИЛОНИТРИЛА ПРИ 4,2° К

Глубокоуважаемый редактор!

Нам удалось показать, что радиационная твердофазная полимеризация таких мономеров, как тетрафторэтилен (ТФЭ) и акрилонитрил (АН), протекает даже при 4,2° К. На рисунке приведены полученные нами кинетические кривые полимеризации этих мономеров в кристаллическом состоянии при 4,2 и 77° К. Перед облучением расплавленные образцы замораживали в жидком азоте с определенной скоростью; часть из них, облучавшаяся при 4,2° К, переносилась затем в криостат с жидким гелием. После облучения образцы размораживали в условиях, практически исключающих пост-полимеризацию. Образцы с ТФЭ плавились в присутствии низкозамерзающего раствора ингибитора (триэтиламин) в дифтордихлорметане; образцы с АН быстро плавились в этаноле, содержащем гидрохинон. Протекание полимеризации непосредственно в ходе облучения в твердом состоянии при 77° К для ТФЭ показано нами ранее [1]; для АН это убедительно показано в работах [2–4]. Практическое совпадение обеих кинетических кривых полимери-



Кинетические кривые полимеризации ТФЭ и АН при низких температурах. Мощность дозы 0,25 Мрад/час:

1 — ТФЭ, 77° К; 2 — ТФЭ, 4,2° К; 3 — АН, 4,2° К; 4 — АН, 77° К

зации для ТФЭ, а также начальных скоростей полимеризации для АН свидетельствует о том, что для этих мономеров и при 4,2°К выделенный полимер образовался непосредственно в ходе облучения. В то же время «зашределивание» полимеризации для АН при 4,2°К наступает при значительно меньших превращениях ( $\sim 1\%$ ), чем при 77°К (4—5%). Полученные результаты, по-видимому, означают, что при твердофазной полимеризации рассмотренных мономеров при низких температурах макротемпература образца не определяет характера процесса образования полимерной цепи и что этот процесс протекает в «горячих» областях, причем полимерная цепь вырастает за время, пока не успевает произойти релаксация колебательного возбуждения молекул в «горячей» области. Нам кажется также весьма вероятным протекание в этих условиях полимеризации по кооперативному механизму, не требующему активации при присоединении каждой молекулы мономера.

Поступило в редакцию  
6 I 1966

*M. A. Bruck, V. F. Gromov, I. V. Chernyak,  
P. M. Khomikovskii, A. D. Abkin*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Брук, А. Д. Абкин, П. М. Хомиковский, Г. А. Гольдер, Чжу Сян-лии, Докл. АН СССР, 157, 1399, 1964.
2. И. М. Баркалов, В. И. Гольданский и др., Высокомолек. соед., 6, 92, 1964.
3. И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, В. Б. Рапопорт, Докл. АН СССР, 161, 1368, 1965.
4. R. Bensasson, A. Dworkin, Compt. rend., 256, 4903, 1963.

#### RADIATION INDUCED TETRAFLUOROETHYLENE AND ACRYLONITRILE POLYMERIZATION AT 4,2°K

*M. A. Bruck, V. F. Gromov, I. V. Chernyak, P. M. Khomikovskii,  
A. D. Abkin*

#### Summary

It were obtained the kinetic curves of tetrafluoroethylene and acrylonitrile polymerization by  $\gamma$ -irradiation at 4°K.