

пературы расплава до 143° позволяет сохранить ориентацию при отжиге только в течение 30 мин., а для 150° дезориентация происходит уже после 15 мин. выдерживания образца в расплаве.

Таким образом, использование стеклообразных матриц позволяет фиксировать ориентированное состояние расплава полимера. Результаты по изучению влияния предварительного упорядочения расплава ПЭ на кинетику кристаллизации, структуру и механические свойства полимера будут опубликованы позднее.

Поступило в редакцию
17 II 1970

В. Г. Брусенцова, Л. П. Василевская,
Н. Ф. Бакеев.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Mandelkern, J. Amer. Chem. Soc., 81, 4148, 1959.
2. В. И. Селихова, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 1, 1214, 1236, 1959.
3. T. Kawai, J. Masatoschi, T. Hiraaki, Kolloid-Z. und Z. fur Polymere, 221, 28, 1967.
4. R. Kitamari, H. Chu, W. Tsujii, J. Polymer Sci., B5, 257, 1967.
5. M. Hill, A. Keller, J. Macromolec. Sci., B3, 153, 1969.
6. T. Kawai, T. Matsumoto, M. Kato, H. Maedo, Kolloid-Z. und Z. fur Polymere, 222, 1, 1968.
7. Е. Калиновски, Г. Урбанчик, Химические волокна, изд-во «Легкая индустрия», 1966.

УДК 678.674:541 (15 + 64)

РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТВЕРДОГО ФОРМАЛЬДЕГИДА ПРИ $80\text{--}90^\circ\text{K}$

Глубокоуважаемый редактор!

Для исследования радиационной твердофазной полимеризации формальдегида (ФА) и оценки истинной скорости реакции нами был применен диатермический калориметр, который позволяет следить за процессом полимеризации непосредственно в момент его протекания [1]. Тщательно высушенный и очищенный газообразный ФА намораживали в калориметрические кюветы, которые откачивали до 10^{-2} mm и запаивали.

Калориметрические исследования необлученного ФА показали, что в температурном интервале $80\text{--}160^\circ\text{K}$ наблюдается лишь плавление при 155°K как быстро (50 град/мин), так и медленно (0,5 град/мин) замороженных образцов. В поле γ -излучения при $80\text{--}90^\circ\text{K}$ сразу же после включения установки Co^{60} калориметр регистрирует сильное тепловыделение, скорость которого сначала возрастает более или менее быстро, в зависимости от используемой интенсивности излучения, а затем начинает спадать, несмотря на продолжение облучения. Это тепловыделение, связанное с полимеризацией ФА, после прекращения облучения исчезает.

Полимеризация ФА при температуре жидкого азота может быть проведена полностью. Кювету с ФА облучали в жидким азоте дозой 20 Мрад. При размораживании такого образца от 77°K в калориметре не удалось наблюдать тепловыделения за счет пост-полимеризации, а также плавления непрореагированного мономера. Определенный гравиметрически выход полимера в таком образце составил $\sim 100\%$, а молекулярный вес, определенный по вязкости в диметилформальдегиде, — 10 000.

Количественные измерения показали, что радиационно-химический выход полимеризации твердого ФА при 80° К в начале облучения достигает $G \geq 100\,000$. Для полного описания кинетики полимеризации твердого мономера при 80—90° К необходимо знание констант роста и обрыва полимерной цепи и их температурной зависимости при более низких температурах вплоть до области жидкого гелия, что и составляет предмет наших дальнейших исследований.

Поступило в редакцию
20 II 1970

Д. П. Кирюхин, А. М. Каплан
И. М. Баркалов, В. И. Гольданский

ЛИТЕРАТУРА

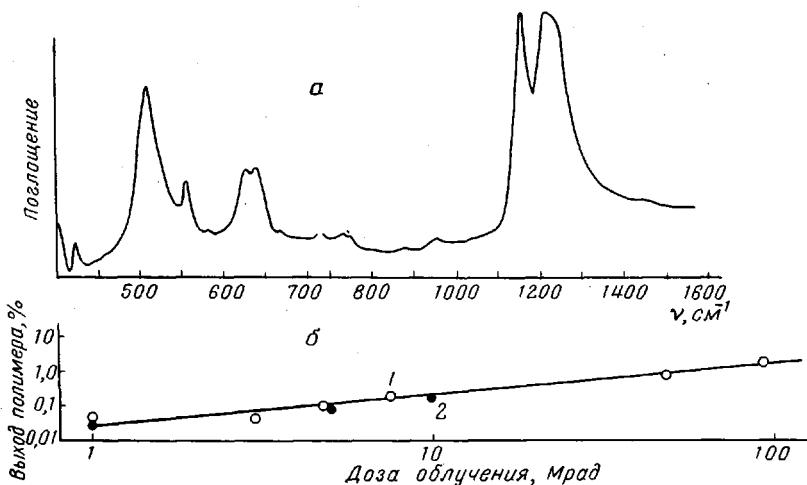
1. А. М. Каплан, Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Химия высоких энергий, 3, 460, 1969.

УДК 541(15+64)

РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПЕРФТОРЦИКЛОБУТАНА В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

Глубокоуважаемый редактор!

Мы установили, что при γ -облучении кристаллический перфторцикло-бутан полимеризуется с раскрытием цикла и образованием устойчивого линейного полимера. Если облучение проводится при —196°, то образу-



а — ИК-спектр полимера, полученного при облучении кристаллического $\text{CF}_3\text{C}_4\text{F}_8$; б — зависимость выхода полимера от дозы облучения при —196° (1), —78° (2)

ется твердый полимер, ИК-спектр которого полностью совпадает с ИК-спектром политетрафторэтилена. Выход полимера линейно зависит от дозы облучения (рисунок).

Для исследования применяли $\text{CF}_3\text{C}_4\text{F}_8$, содержание примесей в котором по хроматографическим данным не превышало 0,1 %.