

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

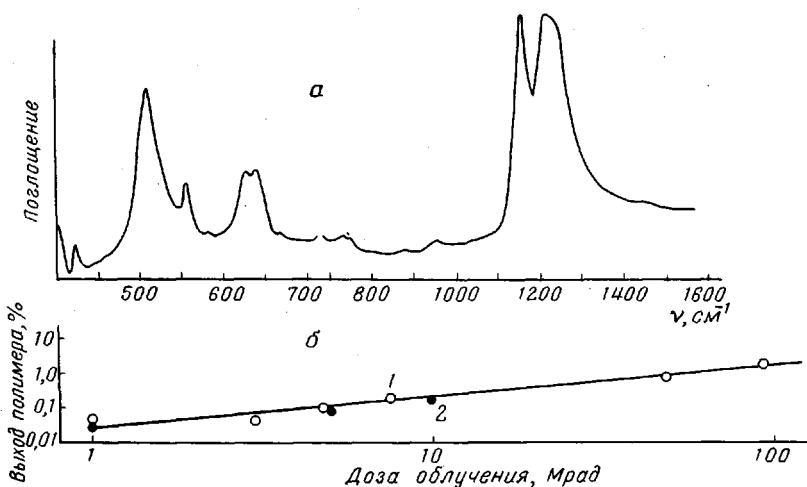
1. А. М. Каплан, Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Химия высоких энергий, 3, 460, 1969.

УДК 541(15+64)

### РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПЕРФТОРЦИКЛОБУТАНА В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

*Глубокоуважаемый редактор!*

Мы установили, что при  $\gamma$ -облучении кристаллический перфторцикло-бутан полимеризуется с раскрытием цикла и образованием устойчивого линейного полимера. Если облучение проводится при  $-196^{\circ}$ , 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  $-196^{\circ}$  (1),  $-78^{\circ}$  (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 %.

Проведенное нами термографическое исследование показало, что кристаллический ц- $C_4F_8$  в интервале температур от  $-196^\circ$  до температуры плавления ( $-48^\circ$ ) имеет два фазовых перехода при  $-99$  и  $-58^\circ$ . Выход полимера в облученных образцах определяли гравиметрически после плавления образцов и удаления в вакууме непрореагированного мономера и низкомолекулярных продуктов радиолиза.

Облучение при различных температурах показало, что при  $-196^\circ$  образуется твердый полимер, при  $-140$  и  $-78^\circ$  полимер имеет воскообразную консистенцию, а при облучении в жидкой фазе образуются жидкые олигомеры.

Независимо от температуры облучения радиационно-химический выход полимеризации на 100 эв близок к единице.

Следует подчеркнуть, что образование полимера при облучении весьма устойчивого (ц- $C_4F_8$  устойчив при нагреве до  $700^\circ$  [1]) насыщенного карбоциклического соединения, а также влияние температуры облучения в твердой фазе на длину цепи образующегося полимера представляют, на наш взгляд, существенный интерес.

Поступило в редакцию  
9 III 1970

*К. К. Чуйко, М. А. Брук,  
А. Д. Абкин*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. А. Галил-Оглы, А. С. Новиков, З. Н. Нудельман, Фторкаучуки и резины на их основе, изд-во «Наука», 1966, стр. 11.

УДК 541.6:678—13

## О КОМПОЗИЦИОННОЙ ОДНОРОДНОСТИ СОПОЛИМЕРОВ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА СО СТИРОЛОМ, ПОЛУЧЕННЫХ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО ЦИНКА

*Глубокоуважаемый редактор!*

В ряде работ [1—10] изучалось влияние координационно-ненасыщенных соединений непереходных металлов (КО) ( $ZnCl_2$ ,  $AlCl_3$ ,  $AlBr_3$ ,  $Al(C_2H_5)_2Cl$  и т. д.) на радикальную гомо- и сополимеризацию виниловых мономеров. В [4—8] была выдвинута гипотеза о том, что механизм действия КО сводится к образованию комплексов с функциональными группами мономеров и растущих радикалов, что приводит к существенному изменению их реакционной способности. Гейлорд и согр. [9, 10] предполагают иной механизм, который включает стадию образования димерных комплексов с переносом заряда между комплексно связанными и свободными молекулами мономеров. Эти димеры превращаются в бирадикалы, полирекомбинация которых приводит к росту макромолекул. Тогда при сополимеризации углеводородного мономера с полярным мономером в присутствии КО продукт реакции должен быть смесью соответствующего чередующегося сополимера с гомополимером полярного мономера или со статистическим сополимером, образующимся по обычному свободно-радикальному пути. Согласно же [4—8], композиционная неоднородность сополимеров не должна существенно отличаться от композиционной неоднородности свободно-радикальных сополимеров, полученных в отсутствие КО.

Мы изучили композиционную неоднородность сополимеров метилметакрилата (ММА) со стиролом (Ст), полученный в присутствии  $ZnCl_2$ . Ре-