

УДК 541.15:542.952.6:541.64

**СИНТЕЗ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ  
РАДИАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ****В. С. Иванов****ОГЛАВЛЕНИЕ**

Введение	93
1. Радиационная полимеризация олефиновых углеводов	95
2. Диеновые углеводороды	97
3. Галогенпроизводные олефиновых и диеновых углеводов	98
4. Ненасыщенные карбоновые кислоты и их производные	99
5. Виниловые эфиры	102
6. Винильные производные карбоциклических соединений	103
7. Винильные производные гетероциклических соединений	103
8. Аллиловые мономеры	104
9. Ацетиленовые мономеры	104
10. Карбонильные соединения	106
11. Нитрилы насыщенных карбоновых кислот	107
12. Изоцианаты	107
13. Циклические мономеры	108
14. Элементоорганические мономеры	111
15. Неорганические мономеры	112

**ВВЕДЕНИЕ**

Как известно, в настоящее время для инициирования полимеризации применяют, главным образом, химические способы, вводя в мономеры или их растворы инициаторы в случае полимеризации, протекающей по радикальному механизму, и катализаторы — в случае ионной полимеризации. Использование термического и фотохимического методов инициирования ограничено — первого из-за неблагоприятных условий развития цепей при повышенных температурах и возникающих при этом вторичных процессов, а второго — из-за малой его эффективности и сложности технологического оформления, связанных, в частности, с влиянием на протекание фотохимических реакций оптических свойств среды.

В последнее время внимание многих исследователей привлекает новый — радиационный — метод полимеризации, по которому инициирование цепного процесса осуществляется действием ионизирующих излучений. Первые наблюдения по образованию полимерных (смолистых) веществ в результате действия излучения радия и радона были сделаны очень давно, но развитие радиационной полимеризации в самостоятельный раздел химии высокомолекулярных соединений относится лишь к нашим дням. По-видимому, в ближайшие годы этот новый метод получит признание в качестве эффективного промышленного метода синтеза некоторых полимерных продуктов.

Вопросы радиационной полимеризации были рассмотрены в ряде работ общего и обзорного характера<sup>1-17</sup>. В этих работах приведены данные, характеризующие, главным образом, принципиальные особенности

метода, в частности механизм радиационно-химического инициирования, влияние на скорость реакции различных факторов, в том числе таких специфических, как доза и мощность дозы, сенсбилизацию в многокомпонентных системах, полимеризацию в соединениях включения и др. Были опубликованы специальные обзоры, посвященные радиационной полимеризации в твердой фазе<sup>18-23</sup>, и обзор патентной литературы<sup>24</sup>. Однако в литературе отсутствуют работы, в которых был бы приведен систематический обзор данных, относящихся к использованию метода радиационно-химического инициирования для полимеризации различных мономеров по их классам. Задача настоящей работы — восполнить этот пробел.

Радиационная полимеризация как метод получения полимеров обладает перед другими методами рядом преимуществ.

1. Она позволяет получать полимерные продукты на основе мономеров, полимеризация которых в обычных условиях или вообще не протекает или может быть осуществлена лишь с большим трудом. К таким мономерам относятся, в частности, некоторые фторсодержащие мономеры, дающие ценные в практическом отношении термостойкие и химически стойкие полимеры<sup>14</sup>, мономеры с симметрично-замещенной двойной связью<sup>25-27</sup>, аллиловые мономеры<sup>28</sup>.

2. Радиационная полимеризация представляет собой наиболее простой и эффективный метод полимеризации мономеров в твердой фазе<sup>14</sup>, а также в канальных<sup>29</sup> и слоевых<sup>30</sup> соединениях включения.

3. Радиационный метод позволяет получать полимеры высокой степени чистоты, не содержащие остатков инициаторов, катализаторов и иных вспомогательных средств полимеризации, что неизбежно при полимеризации обычными приемами<sup>2</sup>. Эти примеси во многих случаях существенно ухудшают эксплуатационные свойства полимеров; особо важное значение это имеет для полимеров, используемых в радиоэлектронике и медицине, где указанные примеси оказывают вредное действие<sup>31</sup>.

4. При радиационном инициировании полимеризация может быть проведена при пониженных температурах, когда условия роста цепей благоприятны для образования лишь минимально разветвленных макромолекул, что способствует улучшению свойств полимерных материалов<sup>2</sup>.

5. Радиационная полимеризация, по сравнению с обычной, протекает более плавно и позволяет регулировать скорость реакции<sup>2</sup>. При «вещественном» инициировании по мере расхода инициатора (катализатора) скорость падает, а в случае экзотермического хода процесса с подъемом температуры возрастает скорость диссоциации инициатора, что ведет к изменению скорости процесса<sup>9</sup>. При облучении же аналогичный рост температуры почти не сказывается на концентрации иницирующих полимеризацию радикалов или ионов, поскольку эта концентрация определяется, в основном, интенсивностью облучения (мощностью дозы). Варьируя последнюю, можно полимеризовать мономеры со значительными количествами ингибирующих добавок, подавляя их действие<sup>2</sup>.

6. Радиационный метод иногда позволяет изготавливать полимерные детали «на месте» — в труднодоступных конструкциях («впечатывающиеся» прокладки, неразъемные детали и т. п.)<sup>31</sup>.

7. Радиационная полимеризация в отдельных случаях позволяет получать готовые текстильные волокна путем только одной операции — облучения кристаллического мономера<sup>32</sup>.

Конечно, применение радиационно-химического метода инициирования связано и с рядом трудностей, из которых следует отметить: специальные требования к аппаратурному оформлению, связанные с применением проникающих излучений (техника безопасности), а также с

необходимостью создания в большинстве случаев в реакционной зоне поля равномерной интенсивности облучения; возможность протекания вторичных и побочных процессов: сшивания или деструкции образующихся полимеров и радиолиза мономеров.

Однако указанные трудности ни в коей мере нельзя считать непреодолимыми. Могут быть, по-видимому, найдены такие инженерно-технологические решения и выбраны такие условия проведения реакции, которые удовлетворили бы указанным требованиям к аппаратуре и позволили бы проводить процесс с максимальной скоростью полимеризации при относительно малых выходах побочных продуктов. В принципе в ряде случаев возможно проведение процесса по непрерывной схеме с выводом образующегося полимера из зоны облучения. В отдельных же случаях можно использовать реакцию сшивания образующегося полимера и соединить в одном процессе получение полимера и его вулканизацию. Следует также отметить, что загрязняющие готовый полимер продукты радиолиза не ухудшают его электрофизических свойств, хотя иногда могут оказывать пластифицирующее действие.

Далее рассматриваются результаты опубликованных работ по применению ионизирующих излучений для синтеза полимерных продуктов из мономеров различной природы. Вопросы радиационной сополимеризации, в том числе привитой сополимеризации и теломеризации, здесь не рассматриваются, поскольку они имеют самостоятельное значение. Мономеры сгруппированы в соответствии с обычной классификацией органических соединений с учетом природы тех структурных элементов, за счет которых осуществляется полимеризация.

## 1. Радиационная полимеризация олефиновых углеводов

Этилен, в зависимости от условий полимеризации, образует продукты различного молекулярного веса — от жидких масел и воскоподобных веществ до твердых пластиков достаточной степени кристалличности<sup>1</sup>. Высокомолекулярные продукты получаются только под давлением ( $\sim 300$ — $400$  атм), однако это давление значительно ниже давлений, применяемых при получении обычного полиэтилена «высокого давления» ( $1500$ — $3000$  атм при  $150$ — $250^\circ$ ). По своим характеристикам (плотность, степень кристалличности, разветвленность) «радиационный» полиэтилен близок к полиэтилену, получаемому при низких давлениях. Он обладает отличными диэлектрическими свойствами, в частности, низкими диэлектрическими потерями при высоких частотах<sup>1</sup>. Для придания таких свойств обычному полиэтилену «низкого давления» необходима специальная очистка полимера от примесей катализаторов. Стоимость полиэтилена низкого давления, подвергнутого такой очистке, в  $1,5$ — $2$  раза превосходит стоимость радиационного полиэтилена. Радиационный процесс взрывобезопасен, легко контролируется, протекает при низких температурах<sup>33</sup> с  $G$  до  $1\ 130\ 000$  (при  $200^\circ$  и  $850$  атм)<sup>34</sup>. Экономические расчеты показывают, что при использовании ТВЭЛ'ов радиационный метод получения полиэтилена способен конкурировать с обычными способами<sup>35</sup>. Сформулированы требования к основным технологическим характеристикам аппарата для радиационной полимеризации этилена в промышленном масштабе<sup>36</sup>. Полимеризация этилена при действии  $\gamma$ -излучения осуществляется из газовой фазы<sup>37-41</sup> и в жидкой среде<sup>24, 42</sup>. Изучение гетерогенной полимеризации этилена<sup>43, 44</sup> под давлением  $300$ — $400$  атм при температурах ниже точки плавления полиэтилена ( $25^\circ$ ) показало, что процесс протекает в кинетической области<sup>45</sup>. Изу-

чена радиационная полимеризация этилена в растворах<sup>41, 46</sup>, но в этом случае образуются продукты с молекулярным весом не более 40 000. В водных растворах в присутствии Ag-солей радиационный выход  $G$  достигает 60 000 молекул/100 eV<sup>47</sup>. Облучение этилена в твердом состоянии ( $-196^\circ$ ) на электростатическом генераторе Ван-де-Граафа (3 MeV) дает ничтожный выход полимера ( $G=2,5$ ). Результаты опытов по облучению смеси этилена и дейтероэтилена приводят к представлениям об ион-молекулярном механизме<sup>48</sup>.

Молекулярный вес радиационного полиэтилена может достигать 800 000<sup>41</sup> и даже 1,5 млн.<sup>33</sup>. Полимер обладает более высокой плотностью (0,945—0,975 г/см<sup>3</sup>) и кристалличностью, чем полиэтилен высокого давления, но мало отличается от него по прочности на разрыв. Макромолекулярная цепь радиационного полиэтилена имеет невысокую степень разветвленности<sup>49</sup>.

Представляет интерес полимеризация этилена на катализаторах Циглера — галогенидах Ti, V, Cr, Co, Fe, Zr и др., при которой роль сокатализатора выполняет ионизирующее излучение. Раствор галогенида металла (например раствор  $TiCl_4$  в гептане) облучают при низкой температуре и затем через облученный раствор продувают газообразный этилен, который в этих условиях полимеризуется. Такого рода исследования направлены на выяснение роли компонентов и механизма действия катализаторов Циглера — Натта<sup>50–52</sup>. При действии  $\gamma$ -излучения на смесь этилена и углекислого газа при температурах от  $-78$  до  $+204^\circ$  образуются жидкие и пастообразные полимеры карбоновых кислот линейной карбоцепной структуры с молекулярным весом до 660 ( $G_{-C_2H_4} \sim 310$  молекул/100 eV)<sup>53</sup>. Радиационно-каталическим методом получены высшие карбоновые кислоты с т. пл.  $121$ — $123^\circ$  и  $M=3000$ <sup>54</sup>.

Полимеризация пропилена при давлениях до 160 атм, температурах от  $-75$  до  $+200^\circ$  и мощности дозы 400 p/сек приводит к маслообразным продуктам низкого молекулярного веса 112—200 ( $G$  изменяется в пределах 800—4400 молекул/100 eV)<sup>55</sup>. Были проведены также работы по радиационной полимеризации пропилена при высоких давлениях 5000—17000 атм и  $21$ — $83^\circ$ <sup>56, 57</sup>. При этом максимальная степень полимеризации доходила до 75, а  $G$  — до 108 000. Полученные результаты указывают на радикальный механизм<sup>56</sup> этого процесса. Радиационный полипропилен растворим в бензоле при комнатной температуре.

Изобутилен явился удобным объектом для изучения катионного механизма радиационной полимеризации<sup>58–60</sup>. При  $0^\circ$  и более высокой температуре изобутилен не полимеризуется. При полимеризации из газовой фазы образуются только низкомолекулярные продукты<sup>70</sup>. При низких температурах ( $-78^\circ$ ) в присутствии электроноакцепторных твердых добавок или растворителей изобутилен образует полимер большого молекулярного веса с такими же свойствами, что и полученный при обычной полимеризации. Установлено влияние чистоты мономера на выход и молекулярный вес радиационного полиизобутилена<sup>55</sup>. Кислород и особенно вода оказывают ингибирующее действие.  $G$  может быть повышен до 2 млн. при полимеризации в стерильных условиях в присутствии специально обработанной окиси цинка<sup>12</sup>. При  $-110^\circ$  и дозе 24 Мрад получен полимер с  $M=3,759$  млн<sup>67</sup>.

Радиационная полимеризация высших олефинов — амиленов<sup>71</sup>, гексена-1<sup>72</sup>, *n*-гептена (в присутствии  $TiCl_4$ )<sup>73</sup>, октена-1<sup>72–74</sup>, октена-2, 2,2,4-триметилпентена-2<sup>74</sup>, 2,4,4-триметилпентена-1<sup>75, 76</sup>, гексадецена-1<sup>77</sup> — приводит к получению, главным образом, жидких и вязких полимеров с небольшим молекулярным весом.

## 2. Диеновые углеводороды

Диеновые углеводороды полимеризуются с невысокими радиационно-химическими выходами. При радиационной полимеризации *дивинила* «в массе»<sup>78–80</sup> при температурах от 0 до  $-196^{\circ}$  образуется полимер, содержащий такие же относительные количества *цис*-1,4, *транс*-1,4 и 1,2-звеньев, что и продукт, полученный по катионному механизму. Это послужило поводом считать, что при низких температурах радиационная полимеризация дивинила также идет по катионному механизму<sup>79</sup>. Во всех случаях, в том числе и при использовании галогенсодержащих растворителей<sup>81</sup> (кроме работы<sup>78</sup>, где конверсия очень мала), образуются низкомолекулярные вязкие полимеры. Канальная полимеризация в комплексах мочевины приводит к 1,4-*транс*-структуре с т. пл.  $135^{\circ}$ <sup>82</sup>.

В патенте<sup>83</sup> изложен способ получения высокомолекулярного полидивинила ( $[\eta]=1,8$ ) при  $+40^{\circ}$  и дозе 0,5 Mr в эмульсии; микроструктура полимера: 1,4-*транс* 57%; 1,4-*цис* 20%; 1,2-23%. Полимер с  $M=100\,000$  получен при облучении в нитрометане при  $-100^{\circ}$ <sup>84</sup>.

Радиационная полимеризация *изопрена* «в массе» приводит к получению вязкотекучих полимеров<sup>85–88</sup>. Как и в случае дивинила, показана возможность протекания полимеризации при низких температурах по ионному механизму<sup>85, 87</sup>. Микроструктура (при  $20^{\circ}$ ) включает звенья 1,2- и 3,4- по 8%, 1,4- по 84%, в том числе 1,4-*цис* — 15%. Содержание 1,4-*цис*-звеньев увеличивается до 36,4%, при повышении температуры до  $40^{\circ}$ . Облучение в присутствии  $TiCl_4$  увеличивает скорость процесса, текущего по катионному механизму<sup>89</sup>. Изучена сенсibilизация полимеризации изопрена четыреххлористым углеродом<sup>86, 90</sup>. Радиационная полимеризация изопрена в клатратных комплексах с 4,4'-дигидрокситрифенилметаном приводит к полимеру с отношением звеньев *цис*-1,4/*транс*-1,4=1:9 при почти полном отсутствии 1,2- и 3,4-структур<sup>91</sup>. Облучением изопрена на ускорителе Ван-де-Граафа при  $-100^{\circ}$  получен полимер с  $M=200\,000$ <sup>84</sup>.

*Пиперилен* «в массе» под действием излучения также образует вязкотекучий полимер с  $G \sim 20\text{--}30$  молекул/100 eV. Отмечена сенсibilизация его радиационной полимеризации благородными газами (аргоном и криптоном), а также четыреххлористым углеродом. Пониженное содержание в полимере двойных связей связано с возможной циклизацией<sup>92</sup>.

Микроструктура полимера, изученная ИКС методом<sup>92, 93</sup> и озонированием<sup>93</sup>, состоит в основном из суммы *транс*-звеньев 1,4- и 1,2- (64—67%). Содержание 1,2-звеньев 17,4%, а 3,4- (винильная группа) 3—6,5%. «Канальный» полипиперилен, полученный в комплексе с мочевиной<sup>94</sup>, более регулярен и не содержит ни 3,4-, ни *цис*-звеньев.

2,3-Диметилбутадиен-1,3 и циклогексадиен-1,3 при облучении их комплексов с тиомочевиной<sup>29, 95, 96</sup> образуют высокоплавкие кристаллические полимеры *транс*-строения. Аммиак резко ингибирует процесс полимеризации цикlopентадиена-1,3 при  $-78^{\circ}$ <sup>97, 98</sup>, что может быть обусловлено переходом протона от иона углеводорода к  $NH_3$ , а также реакцией аминoлиза карбониевых ионов<sup>99</sup>; метилендихлорид заметно сенсibilизирует полимеризацию<sup>100</sup>.

При облучении диенов наряду с полимеризацией в некоторой степени происходит также и их радиолиз<sup>101</sup>. Высказано предположение, что продукты радиолиза могут ингибировать полимеризацию.

### 3. Галогенпроизводные олефиновых и диеновых углеводородов

Из галогенпроизводных олефинов лучше других изучены фторолефины. *Тетрафторэтилен* относится к мономерам, наиболее легко полимеризующимся под действием излучения. Радиационный выход полимеризации исключительно высок и доходит до 800 000 молекул/100 eV; это позволяет считать организацию промышленного процесса радиационного получения фторопласта одной из первоочередных задач радиационно-химической технологии. Радиационная полимеризация тетрафторэтилена идет из газовой фазы<sup>102, 103</sup>, «в массе», в среде хлороформа<sup>102, 104</sup>, в водной среде<sup>104</sup>, при низкой температуре в жидкой фазе<sup>105</sup> и в твердой фазе<sup>106–108</sup>. Наблюдается пост-эффект<sup>102, 104</sup>. Радиационная полимеризация *трифторхлорэтилена* «в массе» исследована в широком диапазоне мощности дозы и температуры<sup>104, 109, 110</sup>. Впервые полимеризация была изучена Лазаром<sup>111</sup>. Полимер образует нерастворимую в мономере твердую фазу.  $G$  составляет величину до 10 000 молекул/100 eV. В галогенсодержащих растворителях ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CFCl}_2\text{—CF}_2\text{Cl}$ ) получены полимеры с т. пл. кристаллической фазы от 200 до 80°, — в зависимости от мощности дозы<sup>112</sup>. Полимеризация идет по радикальному механизму и приводит к продукту типа фторопласта-3. Отмечен пост-эффект. *Винилиденфторид* также полимеризуется под действием  $\gamma$ -излучения<sup>113–115</sup>. Скорость полимеризации падает в ряду тетрафторэтилен — винилиденфторид — трифторхлорэтилен<sup>114</sup>;  $G$  соответственно равны  $10^6$ ,  $10^5$  и  $10^4$  молекул мономера/100 eV. Значительный индукционный эффект обусловлен загрязнениями, особенно кислородом<sup>114</sup>. Энергия активации (6—8 ккал/моль) и экспонента мощности дозы (0,6) указывают на радикальный механизм. Полная конверсия мономера требует дозы 24 Mr. Радиационная полимеризация фтористого винила при мощности дозы 34 p/сек приводит к образованию воскообразных продуктов. Имеются указания на радикальный механизм<sup>116</sup>.  $G \sim 10^3$  молекул/100 eV<sup>115</sup>. *С<sub>3</sub>-фторолефины* различной степени фторирования и мономер

$\text{CH}_2=\text{C} \begin{matrix} \text{CF}_3 \\ \text{CF}_3 \end{matrix}$  при воздействии излучений образуют полимеры  $M=510$ —

—800 в виде вязких жидкостей и воскообразных продуктов с  $G$  9—350 молекул/100 eV<sup>117</sup>. *Перфторпропилен*<sup>118, 119</sup>, *перфторизобутилен*<sup>119</sup>, *перфторамилпропилен*<sup>119</sup> образуют олигомеры при весьма значительных дозах ( $\sim 200$ —600 Mr). Такие жидкие «радиационные» фторполимеры могут быть использованы в качестве термостойких смазок. *n-Перфторгептен-1* при облучении под давлением 10—15 тыс. атм образует твердый полимер с  $M=5\,000$ <sup>120</sup>. Наивысшая степень полимеризации  $76 \pm 8$  отмечена при давлении 17 000 атм, 189° и мощности дозы 0,0027 Mrad/час<sup>56</sup>. Следует подчеркнуть, что для большинства рассматриваемых фторированных мономеров метод радиационной полимеризации представляет уникальную возможность превращения их в полимеры.

*Хлористый винил* в газовой фазе был заподимеризован при бомбардировке  $\alpha$ -частицами<sup>121, 122</sup> с образованием жидких и твердых полимеров и продуктов радиолиза, — водорода и метана. Образующийся при действии  $\gamma$ -излучения полимер выделяется в виде белого порошка, который слегка набухает в реакционной среде и при дальнейшем облучении образует твердый монолитный материал красного цвета. Кислород ингибирует полимеризацию<sup>123, 124</sup>, в то время как ртуть при 10—95° ее сенсibiliзирует<sup>123</sup>. При давлении 1,5 атм и комнатной температуре  $G \sim 900$  молекул/100 eV. В жидкой фазе («в массе») при комнатной температуре образуется полимер, аналогичный получающемуся при обычной полимеризации<sup>78, 125–128</sup>. Кинетика полимеризации типична для ге-

терофазного процесса<sup>127, 129</sup>. Отмечен пост-эффект. «В массе» при  $-20^{\circ}$ , дозе 0,2—0,5 *Мрад* образуется продукт с температурой стеклования  $100^{\circ}$  (при «вещественном» иницировании температура стеклования полимера отвечает  $75-80^{\circ}$ )<sup>127</sup>. Радиационный поливинилхлорид характеризуется не только повышенной термостабильностью, но и высокой чистотой, чем положительно отличается от полимеров, полученных обычными методами<sup>125, 130</sup>. Он может найти применение в областях, где требуется продолжительная устойчивость к высоким температурам<sup>1</sup>. Есть патенты на поточное производство поливинилхлорида при иницировании  $\gamma$ -излучением<sup>125, 131</sup>. Винилхлорид полимеризуется в стеклообразном состоянии в твердой дисперсии (минеральное масло и др.)<sup>132</sup>. Полимеризация же собственно мономера в твердой фазе не наблюдается<sup>133, 134</sup>.

*Винилиденхлорид* при канальной полимеризации (комплекс с тиомочевинной)<sup>95</sup> образует полимер коричневого цвета, не отличающийся от получаемого обычным путем. В твердой фазе при  $-196^{\circ}$  полимеризация винилиденхлорида под действием  $\gamma$ -излучения не наблюдается<sup>18</sup>. Изучено образование полимерных продуктов при  $\gamma$ -облучении *цис*- и *транс*-1,2-дихлорэтиленов<sup>26, 135</sup>. Только *транс*-изомер образует твердые полимеры. Общий радиационный выход для *транс*-1,2-дихлорэтилена составляет 204—239 молекул/100 *еВ*; содержание твердого полимера в полимерных продуктах до 24,8%. Для *цис*-1,2-дихлорэтилена  $G=134-138$ . Трихлорэтилен и тетрахлорэтилен имеют  $G$ , равный, соответственно, 31—34 и 9 молекул/100 *еВ*<sup>26</sup>. Из трихлорэтилена образуются жидкие и воскоподобные олигомеры. Таким образом, увеличение числа атомов хлора в молекуле этилена приводит к повышению стабильности мономера по отношению к радиационным воздействиям.

*Иодистый винил* в чистом виде или в концентрированных растворах под действием рентгеновского излучения не полимеризуется. Однако в растворах в  $CCl_4$  (концентрация менее 80%),  $CHCl_3$  (концентрация менее 60%) и  $CH_2Cl_2$  (концентрация менее 45%) он образует твердые полимеры белого цвета, стабильные при двухмесячном выдерживании на воздухе на рассеянном свете; температура разложения в вакууме отвечает  $97^{\circ}$ <sup>136</sup>.

*Перфторбутадиен* при дозе 225,6 *Мр* образует олигомер с выходом 55%<sup>40, 119</sup>, а 4-хлорперфторгептадиен-1,6 — полимер со 100% конверсией при  $150^{\circ}$ , давлении 1 *атм* и мощности дозы 0,2 *Мрад/час* при облучении в течение 71 часа. Низкая характеристическая вязкость полимера (0,09) может быть повышена до величины 0,60 в условиях проведения полимеризации при мощности дозы 0,003 *Мрад/час* в течение 113 часов при  $147^{\circ}$  и давлении 13 600 *атм*<sup>56</sup>; в этом случае образуется твердый продукт.

*Хлоропрен* при облучении «в массе» образует сшитый продукт ( $\mu$ -полимер). Получение растворимого  $\alpha$ -полихлоропрена достигнуто добавками стабилизаторов, регулирующими молекулярный вес и процессы структурирования<sup>137, 138</sup>. По характеристикам радиационный эластомер близок к неопрену GN<sup>137</sup>. 2,3-Дихлорбутадиен-1,3 в комплексе с мочевиной и тиомочевинной полностью полимеризуется на ускорителе электронов (800 *keV*, мощность дозы  $2,3 \cdot 10^5$  *р/сек*) в течение нескольких секунд с образованием высококристаллического регулярно построенного *транс*-1,4-полимера<sup>82, 95</sup>.

#### 4. Ненасыщенные карбоновые кислоты и их производные

Акриловая, метакриловая и бутадиен-1-карбоновая кислоты полимеризуются под действием  $\gamma$ -излучения в твердой фазе<sup>133, 134, 139</sup>. Для акриловой и метакриловой кислот при  $-18^{\circ}$  полимеризация проходит

очень быстро (скорость конверсии 400% в час)<sup>133</sup>. Бутадиен-1-карбоновая кислота полимеризуется спонтанно и образует сшитый продукт<sup>139</sup>. Ее ближайший гомолог — *сорбиновая кислота* — полимеризуется по типу 1,4 в твердой фазе и растворах по радикальному механизму с образованием аморфных растворимых полимеров с  $[\eta]$  до 1,0<sup>140</sup>. *Акрилаты* и *метакрилаты калия, натрия, лития, акрилаты рубидия, кальция и метакрилат бария* также полимеризуются в твердой фазе<sup>18, 141, 142</sup>. Различия в кристаллической структуре мономеров определяет разные скорости их полимеризации. Отмечены значительные различия в полимеризуемости гидратов солей и безводных форм. Например, при дозе 0,8 Мрад для одних и тех же условий конверсия дигидрата метакрилата бария составляет 55%, а безводного мономера 1%<sup>142</sup>. Натриевая, калиевая и бариевая соли бутадиен-1-карбоновой кислоты достаточно устойчивы к  $\gamma$ -излучению<sup>139</sup>.

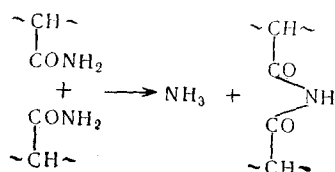
Полимеризация *метилакрилата* «в массе», инициированная  $\gamma$ -излучением, протекает очень быстро при комнатной температуре и сопровождается заметным гель-эффектом<sup>78, 143</sup>. Полимеризация в атмосфере воздуха (доза 40 Mr) приводит к бесцветному, прозрачному эластомеру. Плотность его на 25% выше плотности обычного полимера. Привес образца, погруженного в воду, за 24 часа составил 0,4%<sup>40</sup>. В растворе  $\text{CCl}_4$  отмечена очень слабая сенсibilизация<sup>144</sup>. При  $-78^\circ$  в полярных растворителях механизм полимеризации радикальный<sup>145</sup>. В твердой фазе (при  $-78$  и  $-196^\circ$ ) полимеризация практически не происходит<sup>18</sup>. *Этилакрилат* легко полимеризуется при низких температурах<sup>12</sup> и в эмульсии при  $25^\circ$ <sup>146</sup>. *Метилметакрилат* (ММА) был подвергнут достаточно систематическому обследованию. При полимеризации «в массе» с повышением температуры возрастает конверсия и молекулярный вес полимера. Гель-эффект проявляется очень сильно и заметен уже при конверсии 2%<sup>78</sup>. Исследована полимеризация ММА в присутствии твердых добавок<sup>147–149</sup> и в растворителях: метилацетате<sup>150–152</sup>, этилацетате<sup>150</sup>, четыреххлористом углероде<sup>150–153</sup>, бензоле<sup>78, 150–152</sup>, его смеси с ацетоном<sup>154</sup>, метаноле<sup>78</sup>, изопропиламинe<sup>155</sup>, диметилформамиде<sup>156</sup>. В бензоле она замедляется, тогда как в  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$  и диоксане имеет место эффект сенсibilизации<sup>157</sup>. Разработана специальная технологическая аппаратура, которая испытана в различных режимах<sup>158</sup>, что свидетельствует о попытке внедрения радиационного метода полимеризации ММА. В твердой фазе сам мономер не полимеризуется<sup>18, 156</sup>, но полимеризацию удалось осуществить, вводя добавки параффиновых углеводородов<sup>132, 156</sup>. Проведено кинетическое исследование радиационной полимеризации *цетилметакрилата* в жидкой и твердой фазах<sup>159–161</sup>. Скорость полимеризации кристаллического мономера достаточно велика с самого начала и уменьшается с увеличением глубины конверсии. Это указывает на вырождение автокаталитического характера полимеризации в твердой фазе<sup>162</sup>. Степень полимеризации при  $60^\circ$  доходит примерно до 30 тыс.

Диакрилаты и диметакрилаты (*диакрилат тетраэтиленгликоля, диметакрилаты этиленгликоля и тетраэтиленгликоля*) заполимеризованы под действием быстрых электронов (800 keV)<sup>163</sup>. Подробнее других изучена полимеризация диметакрилата тетраэтиленгликоля. Она протекает при комнатной температуре в 45 раз быстрее, чем полимеризация ММА. Сшитый полимер в виде геля образуется за несколько секунд. Поскольку диффузия растущих цепей за столь короткое время практически ничтожна, образующийся полимер по форме точно воспроизводит геометрию электронного пучка, падающего на мономер<sup>1</sup>. 1,1-*Дигидроперфторбутилакрилат* при дозе 220 Мфэр полностью превращается в сшитый



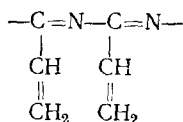
каучукоподобный полимер, который размягчается и разрушается при  $150^\circ$ <sup>119</sup>. В этих случаях полимеризация идет как по  $C=C$ -, так и по  $C=O$ -связям.

Исследована радиационная полимеризация *акриламида* в водных растворах<sup>164, 165</sup>. При облучении растворов с концентрацией мономера выше 10% образуются сшитые продукты и выделяется аммиак, по-видимому, за счет реакции между цепями, ведущей к образованию имидного мостика

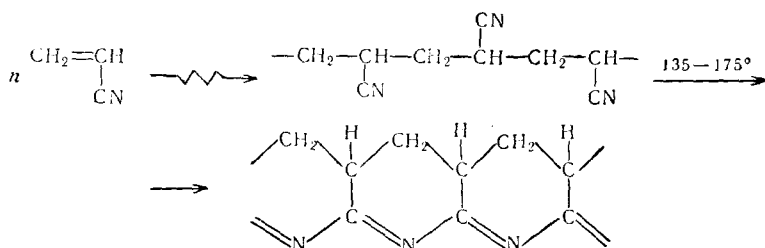


Акриламид хорошо полимеризуется в твердой фазе<sup>133, 134, 166–175</sup>, причем под давлением скорость увеличивается вблизи т. пл. мономера<sup>176, 177</sup>. Высказаны соображения о радикальном механизме твердофазной полимеризации<sup>178, 179</sup>. В твердой фазе полимеризуется также и *метакриламид*<sup>168, 175, 180</sup>. При облучении на воздухе при  $32^\circ$  выход полимера значительно больше, чем при облучении в азоте<sup>181</sup>. Наблюдается пост-полимеризация<sup>180</sup>. В твердой фазе при  $20 \pm 3^\circ$  полимеризуются также *N*-арилметакриламиды (*о*-хлор-, *о*-бутил- и *о*-этокси-производные)<sup>180</sup>. Твердофазная полимеризация *N*-фенил- и *p*-бифенилен-производных наблюдалась непосредственно в электронном микроскопе под иницирующим действием электронного пучка<sup>182</sup>.

Детально исследована радиационная полимеризация *акрилонитрила* как «в массе»<sup>183–186</sup>, так и в растворах: диметилформамида<sup>156, 187–191</sup>, триэтиламина<sup>187, 192</sup>, изопропиламина, ацетона, толуола<sup>87</sup>, хлористого этила, ацетонитрила<sup>58, 192</sup>, бутиронитрила<sup>192</sup>, метанола<sup>1</sup>, воды<sup>193–195</sup>. При полимеризации «в массе» полимер выпадает в виде агрегированных частичек<sup>78</sup>. Отмечается хорошо выраженный пост-эффект. При полимеризации в водных растворах под действием  $\gamma$ -излучения отмечено ингибирующее действие ряда сульфатов<sup>195</sup>. Добавки веществ электроноакцепторной природы (хлористого этила, этилацетата, ацетонитрила, бутиронитрила) к раствору акрилонитрила в триэтиламинe при  $-78^\circ$  ингибируют полимеризацию, а добавки веществ электронодонорной природы (пиридина) ее ускоряют<sup>192</sup>, как и добавки полупроводниковых окислов *p*-типа<sup>147, 148</sup>. Показано, что радиационная полимеризация акрилонитрила может протекать как по радикальному механизму, так и по ионному, каждый из которых преобладает соответственно в области повышенных и пониженных температур<sup>196</sup>. В патенте<sup>197</sup> предложено повышать эффективность радиационной полимеризации путем удаления накапливающихся в ходе облучения электронов по платиновому электроду, соприкасающемуся с полимеризационной системой. Выход полиакрилонитрила таким образом повышается с 6,5 до 19,6% при дозе 7,3 Mr и мощности дозы 0,09 Mr/час. Полимеризация акрилонитрила в жидком этилене, по мнению японских авторов<sup>198</sup>, приводит к продукту, в котором наряду с полиакрилонитрилом обычного строения содержатся также цепи:



При твердофазной полимеризации акрилонитрила<sup>156, 175, 196, 199–207</sup> отмечен пост-эффект. Молекулярный вес полимера доходит до 200 тыс. и более. Полиакрилонитрил, полученный при температурах от  $-94$  до  $-196^\circ$ , представляет синдиотактический полимер, при термообработке которого группа  $\text{—C}\equiv\text{N}$  легко превращается в группу  $\text{—C=N—}$ <sup>208</sup>



Перфторакрилонитрил при дозе  $\sim 200$  Mr образует полимер низкого молекулярного веса с выходом 20%<sup>119</sup>. Метакрилонитрил по своему поведению аналогичен акрилонитрилу<sup>209</sup>. В твердой фазе при низкой температуре полимер образуется, по мнению авторов, за счет раскрытия двойной углерод-углеродной и тройной связи углерод—азот<sup>210</sup>. Предполагают, что здесь образуется синдиотактический полимер,  $\text{—C}\equiv\text{N}$  группы которого, в отличие от аналогичных групп полимера акрилонитрила, превращаются в группы  $\text{—C=N—}$  без действия повышенных температур, по-видимому, за счет влияния метильной группы<sup>208</sup>.

## 5. Виниловые эфиры

Радиационная полимеризация *винилацетата* весьма чувствительна к следам загрязнений. Полимеризация «в массе» исследована в условиях иницирования  $\gamma$ -излучением<sup>78, 150</sup> и на реакторе с отфильтрованным нейтронным излучением<sup>211</sup>. Изучено влияние 70 различных добавок, из которых наиболее эффективными оказались кислоты и их ангидриды<sup>212</sup>. Установлено, что молекулярный вес полимера уменьшается с ростом температуры<sup>213</sup>. В патенте<sup>214</sup> предложен способ полимеризации в различных растворителях при использовании различных источников излучения с дальнейшим омылением полимера в поливиниловый спирт. Изучение полимеризации в твердой фазе при облучении электронами 1,6 MeV показало, что скорость реакции гораздо меньше, чем в жидкой фазе; скорость полимеризации твердого мономера в стеклообразном состоянии на порядок выше, чем в кристаллическом<sup>203, 204</sup>. Показано, что полимеризация идет только под пучком; пост-эффект отсутствует. Из других виниловых эфиров *винилстеарат*<sup>133</sup> и *винилоктадециловый эфир*<sup>215</sup> запolyмеризованы под действием  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$  ниже и выше точки плавления.

Полимеризация *трифторвинилпентафторфенилового* и *трифторвинилфенилового эфиров* была осуществлена только при использовании радиационного метода иницирования ( $\gamma$ -излучение) под давлением 12—14 тыс. атм при  $100\text{—}103^\circ$ <sup>56</sup>. Радиационный выход полимеризации при мощности дозы 0,003 Mrad/час составляет в первом случае 283, а во втором — 1190 молекул/100 eV.

## 6. Винильные производные карбоциклических соединений

Радиационная полимеризация *стирола* «в массе» исследована в условиях ее инициирования  $\gamma$ -излучением<sup>216, 217</sup>. При полной конверсии образуется более термостойкий полимер, чем обычно<sup>2</sup>. Полимеризация «в массе» излучением атомного реактора (нейтронное излучение отфильтровано листовым кадмием) показывает малую конверсию (0,79% за 60 мин.)<sup>211</sup>. Высокомолекулярный радиационный полистирол со средним молекулярным весом 70 000 был получен Абкиным и сотрудниками полимеризацией стирола в растворе хлористого этила при  $-78^\circ$ <sup>61, 218</sup>. Эффективность ионной полимеризации стирола повышается в растворителях с высокой диэлектрической постоянной (хлористый метилен)<sup>219, 220</sup>, в присутствии  $\text{SiO}_2$  и других минеральных добавок при  $-78^\circ$ <sup>221–223</sup>. Весьма эффективным сенсibilизатором является бромформ<sup>224</sup>; слегка ускоряет полимеризацию белый фосфор<sup>225</sup>. Изучалась также радиационная полимеризация стирола в присутствии иницирующих добавок перекиси бензоила<sup>226</sup>, при этом скорость полимеризации в 10 раз превышает величину скорости, вычисленную, исходя из условий аддитивности, что указывает на эффективную передачу энергии возбуждения от стирола к перекиси бензоила. Получены данные в пользу ионного механизма полимеризации стирола в обычных условиях<sup>227</sup> и радикального — в твердой фазе (стеклообразное состояние в среде минерального масла)<sup>132</sup>. Показано, что полимеризация стирола и *2,4-диметилстирола* одновременно идет по ионному и радикальному механизмам<sup>228, 229</sup>.

*$\alpha$ -Метилстирол* при комнатной температуре образует низкомолекулярные полимеры с исключительно малой скоростью полимеризации<sup>230</sup>, которая, как считает автор, протекает по радикальному механизму. При  $-78^\circ$  реакция идет по ионному механизму<sup>59</sup>. Из безводного мономера образуется полимер со степенью полимеризации 15–45 и  $G=8000$  молекул/100 eV<sup>231</sup>. Высокомолекулярный поли- $\alpha$ -метилстирол (средний молекулярный вес 50 000) образуется при действии  $\gamma$ -излучения при  $25^\circ$  и давлении 10 000 атм ( $G=18$  молекул/100 eV)<sup>129</sup>. *m*- и *p*-*Метилстиролы* полимеризуются в растворах при  $25^\circ$  по радикальному и при  $-65^\circ$  по катионному механизму<sup>232</sup>.

*p*-*Ацетамидостирол* мгновенно полимеризуется под действием  $\gamma$ -излучения в твердой фазе, что может иметь важное значение для получения текстильных волокон путем только одной операции — облучения кристаллического мономера<sup>32</sup>.

$\beta$ -*Пинен* также полимеризуется под действием излучения<sup>231, 233, 234</sup>. Следы воды существенно замедляют процесс. Сушка  $\beta$ -пинена повышает  $G$  до 370–1055 молекул/100 eV<sup>231</sup>. Обращено внимание на необходимость очистки мономера не только от следов влаги, но и кислорода. Облучение жидкого мономера дозой  $\sim 4$  Мрад приводит к получению твердого полимера с выходом 45%, осаждающегося в ходе полимеризации и стабильного при  $230^\circ$  в вакууме. По-видимому, полимеризация проходит за счет раскрытия двойной связи, и предполагается, что в результате перегруппировки могут образовываться элементы камфеновой структуры. Данные ИК спектроскопии и ЯМР указывают также на наличие в микроструктуре неопределенных групп<sup>233</sup>.

## 7. Винильные производные гетероциклических соединений

Радиационная полимеризация *винилпирролидона* осуществлена в водных, спиртовых и хлороформенных растворах<sup>1</sup>. Поливинилпирролидон имеет важное значение в медицине (заменитель плазмы крови). Кроме того он может быть использован в красильной промышленности,

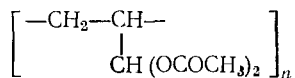
косметике и для других целей. Преимущество его получения радиационной полимеризацией заключается в несколько более узком молекулярно-весовом распределении и в возможности организации непрерывного процесса<sup>1,9</sup>. Винилпирролидон полимеризуется и в твердой фазе<sup>18, 235</sup>. Радиационная полимеризация *N*-винилкарбазола<sup>133, 154, 236, 237</sup>, *N*-винилкапролактама<sup>159, 238</sup>, *N*-винилсукцинимиды<sup>159, 238–241</sup>, *N*-винилфталымиды<sup>18</sup> осуществлена в жидкой и твердой фазах. Два последних мономера в твердой фазе по данным термического анализа полимеризуются автокаталитически — взрывоподобно. Причем, для твердофазной полимеризации и пост-полимеризации *N*-винилсукцинимиды отмечены два случая, различающиеся зависимостью от температуры, мощности дозы и размеров образца: случай термической равномерной стадии полимеризации и случай термического взрыва<sup>160</sup>. Скорость полимеризации *N*-винилкарбазола мало меняется при фазовом переходе твердое тело — жидкость<sup>237</sup>. *N*-винилкапролактамы полимеризуются в твердой фазе очень медленно, в то время как в переохлажденном состоянии процесс идет с большей скоростью<sup>160</sup>. *N*-винилпиридиновые соли также полимеризуются под действием  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$  в растворе (вода, диметилформамид) и в твердой фазе<sup>242, 243</sup>. Полимеры аморфны и имеют в водном растворе свойства полимерного электролита. Предполагается, что в жидкой и твердой фазах реакция идет по радикальному механизму.

Следует подчеркнуть, что полимеризация этой группы мономеров происходит за счет двойной связи винильной группы при сохранении гетероцикла.

## 8. Аллиловые мономеры

Аллиловые производные, за исключением аллилсиланов и аллильных углеводов, в обычных условиях не полимеризуются. Лишь некоторые из них образуют олигомеры. Радиационное иницирование явилось здесь уникальным средством получения полимеров. Действием  $\gamma$ -излучения удалось получить высокомолекулярные продукты из аллилового спирта, хлористого и бромистого аллила, аллилацетата, аллилэтилового эфира, аллиламина, аллилнитрила и других мономеров<sup>28, 244–246</sup>. Полимеризация протекает за счет раскрытия двойной углерод-углеродной связи, однако в случае аллилнитрила принимает участие и функциональная нитрильная группа. Радиационно-химический выход мал (до 50 молекул/100 eV). Однако радиолитического мономера и сшивания полимерных продуктов, несмотря на применяемые большие дозы (до  $10^9$  p/g), практически не происходит<sup>28</sup>.

Аллилиденацетат полимеризуется при облучении «в массе»<sup>247</sup>. Полимер



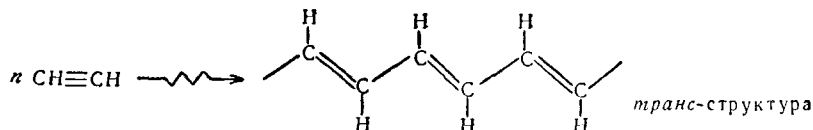
представляет собой белый порошок с молекулярным весом до 2750, т. пл. 130–140°, растворимый в мономере, ацетоне, бензоле, диоксане. Он может быть омылен.

## 9. Ацетиленовые мономеры

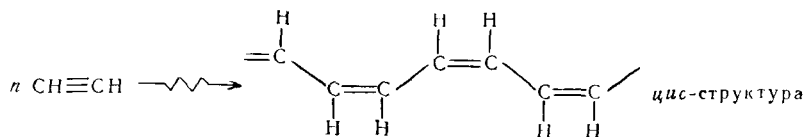
Полимеризация ацетилена и его гомологов приводит к поливиниленам — структурам с сопряженной системой двойных связей. Такие вещества обладают повышенной термостойкостью и электропроводностью.

Действие  $\alpha$ -излучения на газообразный ацетилен было одним из первых наблюдений радиационной полимеризации. Образующийся нерас-

творимый желтый порошок похож на купрен, однако последующее электронно-микроскопическое изучение показало определенное отличие его от купрена, и для него был предложен термин «алпрен»<sup>248, 249</sup>. Наряду с твердым полимером образуется бензол ( $G_{\text{полимера}}=60$ ,  $G_{\text{бензола}}=5,1$  молекул/100 eV). Полимеризация ацетилена проходит также при действии  $\beta$ -излучения трития<sup>250</sup>. Отмечена сенсбилизация полимеризации в газовой среде благородными газами при использовании  $\alpha$ -излучения радона<sup>251, 252</sup> и рентгеновских лучей<sup>253, 254</sup>. Исследована также радиационная полимеризация ацетилена в жидкой и твердой фазах<sup>208, 210, 255, 256</sup>. Отмечена возможность образования полимера регулярного строения (*транс*-конфигурация при облучении ацетилена в твердом состоянии):

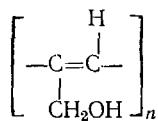


*Транс*-полиацетилен нерастворим, имеет темно-красную окраску. Для объяснения твердофазной полимеризации авторы предлагают механизм «электронной полимеризации»<sup>257</sup> (см. ниже раздел 12). В жидкой фазе, по мнению авторов, полимеризация протекает по катионному механизму с образованием *цис*-структуры<sup>258</sup>:



*Цис*-полиацетилен растворим, имеет коричневую окраску. *Фенилацетилен* полимеризуется под действием электронов (1,5 MeV) в атмосфере воздуха и в вакууме<sup>258–262</sup>.  $G$  мал — 9 молекул/100 eV. Среднечисленный молекулярный вес полимера 1100. Кислород воздуха ускоряет полимеризацию, и выход возрастает в 1,5–2 раза. Радиационный полифенилацетилен<sup>260</sup> — продукт желто-оранжевого цвета, растворимый в ацетоне, бензоле, сложных эфирах и четыреххлористом углероде. Он нерастворим в петролейном эфире и спирте. Очищенный продукт плавится при 170–190°. В отличие от фенилацетилена, кислород воздуха не влияет на полимеризацию *гексина-1* и *циклогексилацетилена*<sup>259</sup>.

При полимеризации *перфторбутина-2* ( $\gamma$ -излучение  $\text{Co}^{60}$ , мощность дозы 0,36 Mr/час, продолжительность облучения 67 часов) количественно образуется термостабильный твердый белый полимер, не подверженный действию и даже смачиванию кипящей конц. серной кислотой, конц. азотной кислотой или 50%-ным раствором едкого натра. Полимер нерастворим в эфире,  $\text{CCl}_4$ , метаноле, бензоле и других обычных растворителях<sup>263</sup>. Термографический анализ показывает, что его разложение в азоте начинается при 425°, а точка 50%-ной деструкции лежит на 75° выше, чем для политетрафторэтилена. Скорость полимеризации *пропаргилбромид* и *пропаргилового спирта* не зависит от присутствия воздуха<sup>261</sup>. Полимер пропаргилового спирта — продукт темно-красного цвета, имеющий структурное звено<sup>208, 210</sup>:



Высокомолекулярные продукты получены при радиационной полимеризации *неопентиленидипропиолата* и *ацетилендикарбоновой кислоты* <sup>264</sup>.

### 10. Карбонильные соединения

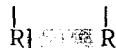
Для радиационной полимеризации альдегидов, протекающей с раскритием С=О-связей, характерны очень высокие скорости и применение вследствие этого чрезвычайно малых доз. Согласно патенту японской фирмы, безводный *формальдегид*, эмульгированный при  $-16^{\circ}$  в растворе *n*-гексана, полимеризуется под действием  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$  при мощности дозы 900 *р/час* <sup>265</sup>. Согласно другому патенту <sup>266</sup>, абсолютно безводный жидкий формальдегид (т. пл.  $-118^{\circ}$ ) при  $-30$  и  $-100^{\circ}$  и значениях мощности дозы  $10^2$ — $10^8$  *р/час* образует полимер большей стабильности, нежели полимер, получаемый при обычной полимеризации. Под действием  $\gamma$ - и рентгеновского излучения полимеризация в твердой фазе <sup>267–269</sup> удовлетворительно развивается при температурах от  $-75$  до  $-196^{\circ}$  при очень малых дозах (менее 2000 *р*), что требует весьма маломощных источников. При более низких температурах наблюдалась взрывная полимеризация. *G* исключительно высок и составляет  $5,4 \cdot 10^6$  молекул/10 *еV*;  $[\eta]$  полимера 3,5—4,0 <sup>269</sup>. При сопоставлении полимеризации *ацетальдегида* в жидкой <sup>270, 271</sup> и в твердой <sup>270, 272, 273</sup> фазах отмечено, что как и в случае формальдегида, процесс в твердой фазе протекает легко и продуктом является каучукоподобный полимер высокого молекулярного веса (до 1,5 млн.). В жидкой фазе образуется полимер с  $M=140\,000$ — $500\,000$ . Пост-эффект не обнаружен. В твердой фазе радиационная полимеризация происходит по механизму ее распространения по кристаллической решетке <sup>272</sup>. Радиационный полиацетальдегид, по-видимому, так же нестабилен, как и полимер, полученный обычной полимеризацией. *Пропионовый альдегид* при  $-196^{\circ}$ , дозе 0,57 *Mr*, мощности дозы 4750 *р/мин* (рентгеновское излучение) образует эластомер (конверсия 3%), весьма похожий на радиационный полиацетальдегид <sup>267, 270, 271</sup>. Полимеризация *акролеина* <sup>274–276</sup> «в массе» приводит к сильно сшитому (за счет полимеризации по С=С и С=О связям) стеклообразному и нерастворимому в водном растворе серной кислоты полимеру. Скорость полимеризации повышается в растворах, особенно водных. При этом образуется полимер, растворимый в серной кислоте и содержащий реакционноспособные альдегидные группы <sup>274</sup>. Такой же эффект достигнут полимеризацией «в массе» при  $-78^{\circ}$  <sup>276</sup>. Радиационная полимеризация в водной среде приводит к образованию водонерастворимого полимера <sup>277</sup>. При  $\gamma$ -облучении *хлораля* мощностью дозы 0,068 *р/час* при низких температурах образуется бесцветный твердый полимер <sup>278</sup>.

*Диметилформамид* при  $\gamma$ -облучении  $\text{Co}^{60}$  при низких температурах образует полимер в виде масла красновато-оранжевого цвета, несмешивающегося с водой <sup>279</sup>. По-видимому, полимеризация происходит за счет раскрытия С=О связей.

Из кетонов была осуществлена полимеризация *ацетона* в твердой фазе при температурах  $-136$  и  $-196^{\circ}$  под действием  $\gamma$ -излучения <sup>280</sup>. Выход полимера 0,1—1%; *G* составляет 30—500 молекул/100 *еV*. Полимер — эластик желтого цвета, стабилен. Данные ИК спектроскопии указывают на наличие элементов полиэфира (—О—С—О—). *Хлорацетон* и *бромацетон* также были заподимеризованы в твердой фазе <sup>280</sup>. Для хлорацетона при  $-78^{\circ}$   $G=8,4$  молекул/100 *еV*. Для бромацетона в тех же условиях  $G=470$ . Полимеризация *метилвинилкетона* «в массе» от  $22$  до  $-78^{\circ}$  протекает по радикальному механизму с мономолекулярным обрывом <sup>281</sup>.

## 11. Нитрилы насыщенных карбоновых кислот

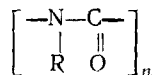
Полимеризация нитрилов по тройной связи должна приводить к гетероцепным полимерам с сопряженной системой связей  $\text{—C=N—C=N—}$ .



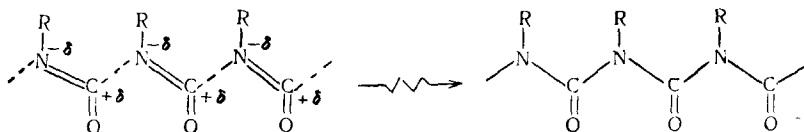
Такие полимеры обладают повышенной термостойкостью и полупроводниковыми свойствами<sup>282</sup>. Радиационная полимеризация *ацетонитрила*<sup>208, 261, 283</sup> проходит по анионному механизму, что установлено путем сравнения радиационного полиацетонитрила с полимерами, полученными с применением катионных и анионных катализаторов и радикальной полимеризацией. Полимеры (темно-коричневые липкие или эластичные продукты) образуются с невысоким  $G$  (10—50 молекул/100 eV). Степень полимеризации также мала  $\sim 10$ —50. Полимер ацетонитрила растворим в мономере и диметилформамиде. ИК спектр радиационного полиацетонитрила свидетельствует о наличии связей  $\text{C=N—C=N}$  и  $\text{N=C=N}$ . По данным патента<sup>284</sup>,  $G$  полимеризации ацетонитрила при дозе  $\sim 4,35$  Mr и мощности дозы 0,0195 Mr/час составляет при 20 и  $-78^\circ$ , соответственно, 8,4 и 12,6 молекул/100 eV. Наблюдалась радиационная полимеризация в твердой фазе *пропионитрила*, *изобутиронитрила*<sup>208, 283</sup> и *n-бутиронитрила*<sup>208</sup>. Опыты с добавкой этилена показали, что он является сенсibilизатором<sup>208</sup>. Результаты радиационной полимеризации пропионитрила, бутиронитрила и бензонитрила в жидкой и твердой фазах<sup>284</sup> аналогичны результатам, полученным при полимеризации ацетонитрила.

## 12. Изоцианаты

Полагают, что при радиационной полимеризации изоцианатов<sup>285, 286</sup>, как и в случае «вещественного» инициирования, образуются полимеры за счет раскрытия  $\text{N=C}$  связи со звеньями:



*Метил- и фенилизоцианаты* в жидкой и твердой фазах образуют аморфные полимеры<sup>286</sup>. Полиметилизоцианат — твердое вещество белого цвета, плавящееся с разложением при  $210^\circ$ <sup>285</sup>. *Бутилизоцианат* в жидкой фазе образует аморфный полимер, а при низкой температуре в твердой фазе — кристаллический стереорегулярный<sup>286</sup>. Скорость полимеризации в твердой фазе гораздо выше, чем в жидкой. Считают, что при низкой температуре при радиационном инициировании имеет место стереоспецифическая полимеризация, так же как в аналогичных условиях это имеет место в случае акрилонитрила, метакрилонитрила<sup>208</sup> и ацетилена<sup>208, 255</sup>. В жидкой фазе процесс протекает по анионному механизму. Для объяснения процесса, протекающего в твердой фазе, авторы привлекают так называемый «электронный» механизм полимеризации, считая, что в этом случае процесс не является ни ионным, ни радикальным<sup>286</sup>. Эти представления, по сути дела, основываются на идее, в принципе высказанной ранее Семеновым<sup>287</sup>. Японские авторы подчеркивают важность электронного состояния кристалла в целом при низкой температуре, отмечая сильное электронное взаимодействие между молекулами мономера в кристаллическом состоянии:



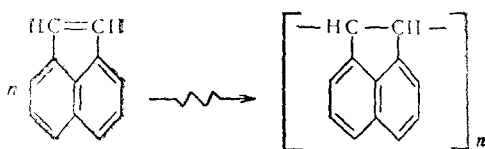
Из такого рассмотрения электронного состояния, по мнению авторов, следует, что мономер в кристалле при низкой температуре находится в возбужденном состоянии, вызванном сильным коллективным взаимодействием. При действии ионизирующих излучений упорядоченные молекулы дают соответствующие высокомолекулярные соединения.

### 13. Циклические мономеры

Полимеризация этой группы мономеров осуществляется либо за счет раскрытия цикла, либо за счет неопределенной связи в цикле.

Из карбоциклических соединений следует отметить ароматические углеводороды и аценафтилен. Образование полимеров при облучении бензола отмечено в работах<sup>288-291</sup>.  $G$  полимеризации ничтожен (0,76<sup>288</sup> и 0,91<sup>290</sup>). Полимерные продукты — неопределенные желтые масла с  $M=250-530$ . Высказаны соображения об образовании полимеров за счет раскрытия бензольного цикла при облучении бензола в жидкой и твердой фазах ( $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ )<sup>210, 280</sup>. Толуол при облучении аналогично бензолу образует полимер с таким же незначительным радиационным выходом (0,92 молекул/100 eV)<sup>288</sup>. Образование полимера *p*-ксилола отмечено при облучении в реакторе (выход 8%)<sup>291</sup>. Многоядерные ароматические углеводороды (дифенил, терфенил и т. д.) весьма устойчивы к радиации и при длительных облучениях образуют лишь следы полимеров<sup>292</sup>. Их устойчивость к действию излучения возрастает, а способность к полимеризации падает с увеличением в молекуле числа ароматических ядер.

Полимеризация аценафтилена протекает под действием рентгеновского излучения в твердой фазе в атмосфере воздуха, азота и в вакууме<sup>293</sup>:

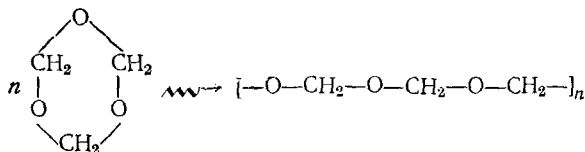


При облучении в жидкой фазе (125°) при дозе 1,6 Mr выход 51,7%. Полимер представляет собой твердое аморфное вещество белого или желтого цвета. Его молекулярный вес 606 000. По данным термического анализа, полимер не изменяет веса при нагревании в атмосфере воздуха или азота до 350°.

Изучение радиационной полимеризации гетероциклических соединений, особенно в твердой фазе, привело к важным результатам.

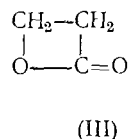
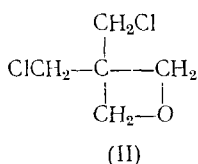
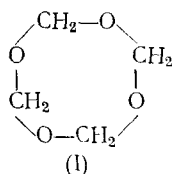
Сильван (2-метилфуран) относительно стоек к действию излучения в силу наличия сопряженной системы двойных связей: чистый мономер не полимеризуется даже при дозах до 25 Mr<sup>294</sup>. Добавка 30—40 об. %  $\text{CCl}_4$  или  $\text{CHCl}_3$  приводит при дозах выше 5 Mr к образованию смолистых продуктов (выход 70—80 вес. %), которые растворяются в ацетоне и дают лаковые покрытия<sup>294</sup>. Указано на образование полимера из фурфуроилового спирта под действием  $\gamma$ -лучей  $\text{Co}^{60}$ <sup>295</sup>.

Триоксан (т. пл. 62°) легко полимеризуется в твердом состоянии при действии  $\gamma$ -излучения или электронов с образованием полиоксиметилена<sup>296-302</sup>:



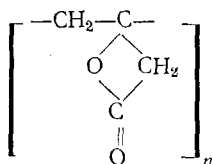


Если при дозе 0,44 *Mr* при полимеризации в жидкой фазе (при 80°) выход полимера ~1%, то в твердой фазе он повышается до 16% при 50° и до 22% при 55°<sup>19</sup>. Конверсия мономера возрастает, если до облучения его подвергнуть действию высокого давления<sup>302</sup>. В крупных единичных кристаллах полимеризация проходит легче, чем в мелких<sup>296</sup>, и полимеры имеют более высокую т. пл. (198 и 186°, соответственно)<sup>303</sup>. Отмечена и изучена пост-полимеризация<sup>302, 304–306</sup>. Радиационный полиоксиметилен, полученный из триоксана, имеет более высокую температуру плавления и лучшую термостойкость, чем полимер из формальдегида<sup>297</sup>. По данным микроскопического исследования он, так же как и описанные ниже радиационные полимеры из 3,3-бис-хлорметилциклооксабутана, β-пропиолактона и дикетена, может быть получен в форме волокна. Серусодержащий аналог триоксана — *тритиан* при γ-облучении при комнатной температуре дозами до 10 *Mrad* с последующим нагреванием при 180° (на 35° ниже т. пл. тритиана) образует политиоформальдегид<sup>307–309</sup>. *Тетраоксан* (тетраоксиметилен) (I) (т. пл. 120°) в виде единичных кристаллов был подвергнут действию γ-излучения  $\text{Co}^{60}$  дозой 0,45 *Mr* при 80° и дал полиоксиметилен с 94% выходом<sup>310, 311</sup>.

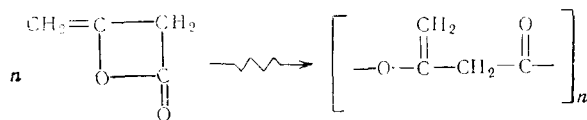


3,3-бис-хлорметилциклооксабутан (3,3-бис-хлорметилнокстан) (II) — мономер «пентона» — образует полимер линейной структуры<sup>296, 297, 312</sup>. Выход из большого единичного кристалла выше, чем из мелких кристаллов<sup>296, 297</sup>. Отмечена пост-полимеризация<sup>304, 312</sup>. Мономер полимеризуется только в твердом состоянии (от 16 до —78°). Т. пл. полимера 171—176°, т. е. на 8—10° выше, чем при полимеризации с  $\text{BF}_3$ <sup>313</sup>. Исследована также твердофазная полимеризация 3,3-бис-бромметилоксациклобутана и 3,3-бис-иодметилоксациклобутана. Наиболее активен хлорсодержащий мономер, а реакционность иод-производного очень низка ( $\text{Cl} > \text{Br} \gg \text{I}$ )<sup>314</sup>.

Из лактонов β-пропиолактон (III) полимеризуется в твердой фазе с раскрытием цикла при действии γ-лучей и электронов. Выход при —78°, дозе 143 000 *p*, мощности дозы 9000 *p/час* составляет 13,2% из большого единичного кристалла и 10,9% из мелких кристаллов<sup>296, 297</sup>. Данные, характеризующие кинетику полимеризации, свидетельствуют в пользу ионного механизма<sup>315</sup>. Полимер, полученный из единичных кристаллов, обнаруживает высокую ориентацию кристаллических областей<sup>303, 310</sup>; его кристалличность и температура плавления выше, чем у полимера, полученного обычной полимеризацией с ионными катализаторами. При химическом иницировании *дикетен* способен полимеризоваться либо за счет связи  $\text{CH}_2=\text{C}$  при радикальном иницировании с образованием полимера винильного типа,



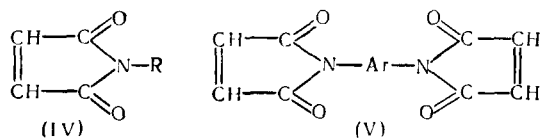
либо за счет раскрытия цикла при действии ионных катализаторов с образованием полимерных продуктов типа сложных эфиров. В случае радиационной полимеризации в твердом состоянии образуется полимер типа полиэфиров<sup>296, 297</sup>:



Радиационный полимер имеет более высокую температуру плавления и лучшую кристалличность, чем полимеры, полученные с ионными катализаторами<sup>297</sup>.

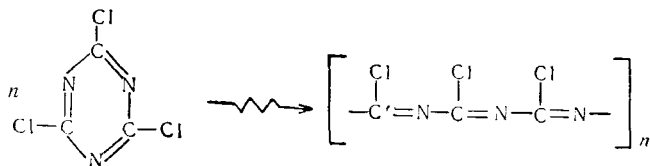
*Малеиновый ангидрид* полимеризуется под действием  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$  «в массе» и в растворах бензола и уксусного ангидрида. В последнем случае при дозе 40 Mr, мощности дозы 0,195 Mr/час конверсия достигает 90%<sup>27</sup>. По-видимому, полимеризация протекает за счет раскрытия двойной углерод-углеродной связи в цикле.

Имиды малеиновой кислоты (мальмиды) легко полимеризуются в твердой фазе. Исследована полимеризация под действием  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$  различных N-замещенных моно-(IV) и ди-(V) мальмидов:



N-фенилмальмида<sup>316-320</sup>, N-p-толилмальмида, N-2,4-диметилфенилмальмида, N-бензилмальмида<sup>320</sup>, N-карбамилмальмида<sup>320, 321</sup>, p-фениленди-N-мальмида и 4,4'-дифениленди-N-мальмида<sup>322, 323</sup>. Вблизи точки плавления мономеров конверсия высока, например для N-p-толилмальмида до 95% при дозе до 3 Mrad<sup>320</sup>. Отмечена сенсбилизация твердофазной полимеризации при 20° твердой трихлоруксусной<sup>318-320</sup> и жидкой трифторуксусной<sup>320</sup> кислотами. Мономальмиды образуют растворимые полимеры<sup>316-321</sup> с температурой размягчения от 168° для N-бензилмальмида до 330° для N-2,4-диметилфенилмальмида<sup>320</sup>. Полимеризация идет по C=C связям при сохранении в цепи имидных циклов<sup>318-320</sup>. Димальмиды образуют термостабильные нерастворимые полимеры<sup>322, 323</sup>.

Производное триазина — *хлористый цианур* (хлорангидрид циануровой кислоты), кристаллическое вещество с т. пл. 154°,



заполимеризован в твердой фазе под действием  $\gamma$ -излучения<sup>324</sup>. При 16°, мощности дозы 0,03 Mr/час, дозе 14 Mr выход полимера 70%. Раскрытие триазинового кольца подтверждено данными ИК спектроскопии. Полимер растворим в диметилформамиде и не плавится ниже 260°.

Из гетероциклических спиро-соединений исследован *диоксаспиро(3,3)гептан*. Он полимеризуется в твердой фазе с образованием аморфного, нерастворимого и неплавкого полимера, но скорость его полимеризации ниже, чем в случае триоксана и 3,3-бис-хлорметил оксетана. Воздух сенсibiliзирует полимеризацию под пучком и пост-эффект<sup>325</sup>.

#### 14. Элементоорганические мономеры

Эти мономеры в свою очередь можно разделить на циклические, виниловые и аллиловые. Образование макромолекулярных цепей происходит здесь аналогично соответствующим группам ранее рассмотренных мономеров.

*Гексаметилциклотрисилоксан* полимеризуется в твердой фазе при действии быстрых электронов (800 keV)<sup>326</sup> или  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$ <sup>327</sup> по различным механизмам, соответствующим его двум кристаллическим модификациям<sup>328</sup>. Продуктом полимеризации при дозах ниже 0,5 Mr, мощности дозы 0,05—0,25 Mr/час, температуре 40° является растворимый полимер, ИК спектр которого аналогичен спектру линейного полисилоксана<sup>327</sup>. Полагают, что полимеризация протекает с раскрытием цикла по ионному механизму, поскольку этот мономер с радикальными инициаторами не полимеризуется<sup>327</sup>. Изучена пост-полимеризация<sup>306</sup>. *Октаметилциклотетрасилоксан* полимеризуется в очень узкой температурной области в твердой фазе вблизи температуры плавления мономера<sup>329, 330</sup>. *Винилгептаметилциклотетрасилоксан* полимеризован в жидкой и твердой фазах. В последнем случае полимеризация происходит за счет винильных групп и образуются растворимые в бензоле волокнистые полимеры<sup>331</sup>. Изучена радиационная полимеризация *аллилдиэтилсилана*, *аллилэтилфенилсилана*, *аллилдифенилсилана*, *диаллилэтилсилана* и *триаллилсилана*<sup>332, 333</sup>. В приведенном ряду легкость полимеризации возрастает, что обусловлено увеличением числа аллильных групп, а в моноаллилсиланах активность мономеров возрастает с введением в их молекулы фенильных групп. Полимеризация проходит за счет двойной связи аллильных групп по радикальному механизму. Ди- и триаллилсиланы образуют сшитые продукты при полимеризации «в массе»; диаллилсиланы при полимеризации в 20%-ном бензольном растворе дают растворимые полимеры<sup>334</sup>. Последние получены также для ди-<sup>335, 336</sup> и три-<sup>336, 337</sup> винилпроизводных.

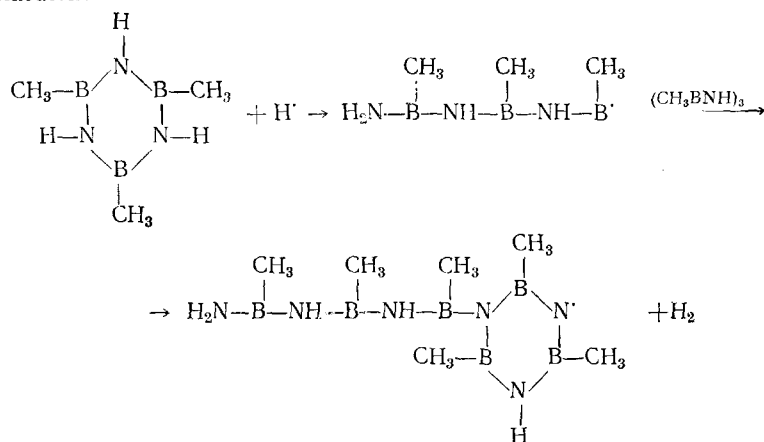
Радиационная полимеризация *окиси диэтилвинилфосфина* и *окиси дифенилвинилфосфина* позволяет получать полимеры с выходом 80—90% и молекулярным весом порядка 30—60 тыс.<sup>338—340</sup>. Молекулярный вес полимеров, полученных из этих мономеров обычными способами полимеризации, не превышает 3000—4000.

*Трибутилвинилфосфоний бромид* явился интересным объектом для изучения твердофазной полимеризации его двух полиморфных модификаций<sup>341</sup>. При действии рентгеновского излучения при температурах от 30 до —80° и мощности дозы 0,28 Mrad/час радиационный выход при 50% конверсии в зависимости от температуры варьировался в пределах 1147—9872 молекул мономера/100 eV. Отмечено необычное влияние кислорода воздуха, который при 30 и —80° ингибирует полимеризацию, а при 0° сенсibiliзирует. Полимер аморфен, растворим в воде, гигроскопичен. Его средневесовой молекулярный вес 50—96 тыс., температура стеклования 5—16°, термостабильность 340—396° (на воздухе) и 396—411° (в азоте). *Трибутилвинилфосфоний иодид* также полимеризуется в твердой фазе под действием рентгеновского излучения<sup>342</sup>.

Исследована радиационная полимеризация *винилсульфонамида* в жидкой и твердых фазах<sup>343, 344</sup>; установлено, что этот процесс проте-

кает с весьма большой скоростью: при мощности дозы 0,25 Мр/час и 22° скорость превращения мономера составляет 75% в час, в то время как для других мономеров скорость 1—17% в час.

Из борорганических мономеров исследована полимеризация боразолов. В-триметилборазол был облучен на электронном ускорителе (800 keV) и на рентгеновском аппарате (800 kV, 200 mA)<sup>345</sup>. Полимер — прозрачная смола с небольшой степенью полимеризации, легко растворимая в бензоле. Высказано предположение о схеме образования полимеров по радикальному механизму. Авторы предполагают образование линейных макромолекул из боразольных циклов и в некоторых случаях раскрытие циклов в линейные звенья, которые в цепи могут чередоваться с циклами:

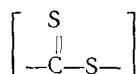


В-трифенилборазол и В-трифенил-N-триметилборазол (последний при облучении в твердой фазе) образуют полимеры, нерастворимые в бензоле, но растворимые в крезоле. Полимеры представляют собой порошкообразные вещества коричневого цвета, не плавящиеся до 300°<sup>345</sup>. Аналогично полимеризовано производное фосфорсодержащего аналога боразола — циклический тример диметилфосфинборина. Молекулярный вес полимера 5200<sup>346</sup>.

## 15. Неорганические мономеры

Известно, что полимер *фосфонитрилхлорида* представляет собой так называемый «неорганический каучук», отличающийся своей термостойкостью. Отмечено, что при облучении электронами (4 MeV) циклические олигомеры фосфонитрилхлорида более стабильны; олигомеры с открытой цепью полимеризуются легче<sup>347</sup>. Описана полимеризация тримера, который на ускорителе электронов (1—1,2 MeV) в атмосфере воздуха при 130° может быть полностью заполимеризован в резиноподобную клейкую массу с примесью тетрамера<sup>348</sup>. При полимеризации фосфонитрилхлорида в твердой фазе при 100° под действием рентгеновского излучения (мощность дозы 1,2 Мр/час) за 40 час. облучения достигается конверсия 10%<sup>349</sup>. Тетрамер под действием γ-излучения не полимеризуется ни в твердой, ни в жидкой фазе<sup>350</sup>. При облучении тримера в твердой фазе скорость его полимеризации увеличивается с подъемом температуры до точки плавления, а выше этой температуры падает почти до нуля<sup>350</sup>. При полимеризации из газовой фазы *дициана* (цианогена) — (CN)<sub>2</sub> было отмечено сенсibiliзирующее действие аргона, криптона<sup>253</sup>, ксенона<sup>253</sup>,<sup>351</sup>. Аналогичное исследование проведено и с *цианистым водоро-*

дом<sup>253</sup>. Полимер сероуглерода ранее был получен термической полимеризацией при 185° и давлении порядка 55 тыс. атм<sup>352</sup>. Твердый полимер черного цвета имел, по данным ИК спектроскопии, микроструктуру



При действии  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$  при давлении 1 атм образуется продукт коричневого цвета, при высоких давлениях (до 15 000 атм) — черного цвета. Полимер нерастворим в мономере, но набухает в нем. Выходы полимера очень низки. Максимальный выход 4,1% ( $G=1,5$ ) получен при дозе 400 Мр, мощности дозы 3,2 Мр/час, температуре 98° и давлении 10 000 атм<sup>120, 352</sup>. Указывается на образование полимера из окиси углерода под действием ионизирующего излучения<sup>34</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Chapiro, Radiation Chemistry of Polymeric Systems, Interscience Publ., N. Y.—L., 1962.
2. А. Чарлзби, Ядерные излучения и полимеры, М., ИЛ, 1962.
3. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, М., Изд. АН СССР, 1959, стр. 65.
4. И. В. Верещинский, А. К. Пикаев, Введение в радиационную химию, М., Изд. АН СССР, 1963.
5. Цурута Тэйдзи, Реакции получения синтетических полимеров, М., Госхимиздат, 1963, стр. 113.
6. А. Своллоу, Радиационная химия органических соединений, М., ИЛ, 1963, стр. 109.
7. С. Я. Пшежецкий, Механизм радиационно-химических реакций, М., Госхимиздат, 1962, стр. 290.
8. A. Chapiro, M. Magat, в кн. Actions Chimiques et Biologiques des Radiations, III, Paris, 1958, стр. 65.
9. Сб. Радиационная химия, М., Госатомиздат, 1963.
10. E. Collinson, A. J. Swallow, Chem. Rev., **56**, 471 (1956).
11. Л. Т. Бугаенко, Т. С. Никитина, А. Н. Праведников, Ю. М. Малинский, Химическое действие ионизирующих излучений, М., Изд. ВИНТИ, 1958, стр. 51.
12. С. Пиннер, Химия и техн. полимеров, **1963**, № 5, 3.
13. А. Шапиро, Там же, **1958**, № 1, 3.
14. И. М. Баркалов, В. И. Гольдманский, Хим. пром., **1962**, № 12, 1.
15. S. Jefferson, Massive Radiation Techniques, L. G. Newnes Ltd., 1964, стр. 220.
16. Окамура, Химия и техн. полимеров, **1964**, № 10, 43.
17. С. Е. Бреслер, Б. Л. Ерусалимский, Физика и химия макромолекул, М.—Л., Изд. «Наука», 1965, стр. 443.
18. Мага, Химия и техн. полимеров, **1963**, № 3, 8.
19. Окамура, Там же, **1963**, № 10, 23.
20. A. Chapiro, Proceed. 1962 Tihany Symposium Radiation Chemistry, Budapest, Akademiai Kiado, 1964, p. 163.
21. A. Chapiro, J. Polymer Sci., **C4**, 1551 (1964); Химия и техн. полимеров, **1964**, № 4, 52.
22. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, Ж. ВХО им. Д. И. Менделеева, **9**, 602 (1964).
23. H. Morawetz, в кн. Physics and Chemistry of Organic Solid State, Vol. II, N. Y.—L.—Sydney, Intersc. Publ., 1965, стр. 853 (статья).
24. S. H. Pinner, Brit. Plast. **34**, 30, 76 (1961).
25. R. H. Wiley, D. J. Parish, J. Polymer Sci., **45**, 503 (1960).
26. W. Miller, W. H. Stafford, W. H. Taylor, D. Leaver, A. H. McQuillan, J. Chem. Soc., **1961**, 4485.
27. J. L. Lang, W. A. Pavelich, H. D. Clarey, J. Polymer Sci., **55**, S 31 (1961).
28. С. А. Долматов, Л. С. Полак, Нефтехимия, **3**, 683 (1963).
29. О. Л. Главати, Л. С. Полак, Там же, **2**, 318 (1962).
30. О. Л. Главати, Л. С. Полак, Там же, **4**, 77 (1964).
31. F. Held, Brühwiller, Schweiz. Techn. Ztg., **54**, 894 (1957).
32. H. Morawetz, B. Post, J. Lando, N. Morosoff, S. Jakabhazy, Nucl. Sci. Abstr., **16**, 4188 (1962).

33. P. Colombo, L. E. Kukacka, J. Fontana, R. N. Chapman, M. Steinberg, *Trans. Amer. Nucl. Soc.*, **7**, 313 (1964).
34. М. Стейнберг, XX Международный конгресс по теоретической и прикладной химии, Москва, 12—18 июля 1965 г. Доклад на пленарном заседании секции В.
35. B. G. Bray, R. A. Carstens, J. J. Martin, L. D. Thomas, *Petrol. Refiner.*, **38**, 255 (1959).
36. Н. П. Сыркус, А. Х. Брегер, Б. И. Вайнштейн, Сб. Радиоактивные изотопы и ядерные излучения в народном хозяйстве СССР, т. I, М., Гостоптехиздат, 1961, стр. 176.
37. С. С. Медведев, Труды Всес. н.-техн. конференции по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке (апрель 1957). Изотопы и излучения в химии, М., Изд. АН СССР, 1958, стр. 85.
38. J. G. Lewis, J. J. Martin, L. C. Anderson, *Chem. Eng. Progr.*, **50**, № 5, 249 (1954).
39. R. K. Laird, A. C. Morrell, L. Seed, *Disc. Faraday Soc.*, **22**, 126 (1956).
40. T. D. Callinan, *J. Electrochem. Soc.*, **103**, 292 (1956).
41. С. С. Медведев, А. Д. Абкин, П. М. Хомиковский, Г. Н. Герасимов, В. Ф. Громов, Ю. А. Чикин, В. А. Цингистер, А. О. Ауэр, М. К. Яковлева, Л. П. Межирова, А. В. Матвеева, З. К. Беззубик, *Высокомол. соед.*, **2**, 904 (1960).
42. R. H. Wiley, N. T. Lipscomb, F. J. Johnston, J. E. Guillet, *J. Polymer Sci.*, **57**, 867 (1962).
43. Г. Н. Герасимов, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Симпозиум по радиационной химии полимеров, Москва, 23—28 ноября 1964 г. Тезисы. М., Изд. «Наука», 1964, стр. 14.
44. Г. Н. Герасимов, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, *ДАН*, **156**, 1150 (1964).
45. Г. Н. Герасимов, А. Д. Абкин, П. М. Хомиковский, *Высокомол. соед.*, **5**, 479 (1963).
46. E. J. Henley, C. Chong Ng, *J. Polymer Sci.*, **36**, 511 (1959).
47. S. Rösinger, St. Müllner, *Industrial Uses of Large Radiation Sources Vol. I*, IAEA, Vienna, 1963, стр. 405.
48. C. D. Wagner, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1158 (1962).
49. И. Г. Соболева, Н. В. Маклецова, С. С. Медведев, *Высокомол. соед.*, **2**, 1234 (1960).
50. Англ. пат. 792899 (1958); *C. A.*, **52**, 19105e (1958).
51. R. W. Hummel, J. Hearne, *Intern. Journal of Appl. Radiation and Isotop.*, **9**, 84 (1960).
52. K. Oita, T. D. Nevitt, *J. Polymer Sci.*, **43**, 585 (1960).
53. C. E. Stoops, C. L. Furgow, *Science*, **134**, 839 (1961).
54. Ю. А. Колбановский, Л. С. Полак, В. Т. Попов, В. И. Шабуркина, В. А. Шахрай, *См.* <sup>43</sup>, стр. 15.
55. Ю. Л. Хмельницкий, Е. М. Кононова, В. В. Нестеровский, Труды II Всес. совещ. по радиационной химии, М., Изд. АН СССР, 1962, стр. 450.
56. L. A. Wall, D. W. Brown, *J. Polymer Sci.*, **C4**, 1151 (1964); *Химия и техн. полимеров*, **1964**, № 1, 106.
57. D. W. Brown, L. A. Wall, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1016 (1963).
58. А. Д. Абкин, *см.* <sup>55</sup>, стр. 430.
59. Р. Уоррел, С. Пиннер, *Химия и техн. полимеров*, **1959**, № 2, 3.
60. А. П. Шейнкер, М. К. Яковлева, Э. В. Кристальный, А. Д. Абкин, *ДАН*, **124**, 632 (1959).
61. А. Д. Абкин, А. П. Шейнкер, М. К. Яковлева, Л. П. Межирова, *Международ. симп. по макромолекулярной химии, Секция 2*, М., 1960, стр. 410; *J. Polymer Sci.*, **53**, 39 (1961).
62. W. Davison, S. Pinner, R. Worrall, *Chem. a. Ind.*, **1957**, 1274.
63. W. H. Davison, S. H. Pinner, R. Worrall, *Proc. Roy. Soc.*, **A252**, N 1269, 187 (1959).
64. E. Collinson, F. S. Dainton, H. A. Gillis, *J. Phys. Chem.*, **63**, 909 (1959).
65. F. L. Lampe, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1986 (1959).
66. F. L. Dalton, G. Clawitsch, R. Roberts, *Polymer*, **2**, 419 (1961).
67. C. David, F. Provoost, G. Verduyn, *J. Polymer Sci.*, **C4**, 1135 (1964); *Химия и техн. полимеров*, **1964**, № 2, 39.
68. F. L. Dalton, *см.* <sup>20</sup>, стр. 185.
69. F. L. Dalton, *Polymer*, **6**, 1 (1965).
70. W. Mund, C. Guidee, J. Vanderanwera, *Bull. Acad. Belg., Cl. Sci.*, **41**, 805 (1955).
71. Г. М. Панченков, Л. Л. Козлов, В. И. Яковлев, В. И. Кацобашвили, Л. А. Васильев, Ю. С. Рябухиц, *Изв. ВУЗ, Нефть и газ*, **1962**, № 1, 57.

72. P. C. Chang, N. C. Yang, C. D. Wagner, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2060 (1959).
73. Ю. А. Колбановский, Л. С. Полак, Э. Б. Шлихтер, Нефтехимия, **3**, 222 (1963).
74. E. Gorski, G. Gandemaris, C. r., **249**, 421 (1959).
75. G. Gandemaris, C. r., **247**, 2131 (1958).
76. E. Gorski, G. Gandemaris, C. r., **248**, 969 (1959).
77. E. Collinson, F. S. Dainton, D. C. Walker, Trans. Faraday Soc., **57**, 1732 (1961).
78. A. Chapiro, J. Chim. Phys., **47**, 764 (1950).
79. W. S. Anderson, J. Phys. Chem., **63**, 765 (1959).
80. Y. Tabata, H. Sobue, E. Oda, Там же, **65**, 1645 (1961).
81. H. Sobue, Y. Tabata, E. Oda, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **64**, 380 (1961).
82. Уайт, Химия и техн. полимеров, **1961**, № 7, 24.
83. Англ. пат. 847 456 (1960); С., **1962**, 17952.
84. Ам. пат. 3012950 (1961); С. А., **56**, 10353в (1962).
85. W. J. Burlant, D. H. Green, J. Polymer Sci., **31**, 227 (1958).
86. В. С. Иванов, М. А. Соколова, С. В. Аверьянов, В. Ф. Ебдокимов, И. С. Гурлянд, Высокомол. соед., **2**, 35 (1960).
87. Y. Tabata, R. Shimozawa, H. Sobue, J. Polymer Sci., **54**, 201 (1961).
88. Y. Tabata, Y. Goto, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **67**, 1279 (1964).
89. A. Mitsutaki, Y. Hamamoto, Там же, **67**, 1458 (1964).
90. A. Hirschberger, J. Marchal, J. Chim. Phys., **59**, 450 (1962).
91. G. B. Barlow, A. C. Clapp, J. Chem. Soc., **1961**, 393.
92. В. С. Иванов, Ю. В. Медведев, В. Ф. Василенко, А. Х. Брегер, В. Б. Осипов, В. А. Гольдин, Высокомол. соед., **5**, 1255 (1963).
93. А. И. Якубчик, В. К. Смирнова, ЖПХ, **35**, 1870 (1962).
94. В. С. Иванов, Т. А. Сухих, Ю. В. Медведев, А. Х. Брегер, В. Б. Осипов, В. А. Гольдин, Высокомол. соед., **6**, 782 (1964).
95. Браун, Уайт, Химия и техн. полимеров, **1961**, № 7, 3.
96. О. Л. Главати, Л. С. Полак, См. <sup>43</sup>, стр. 18.
97. T. H. Bates, Nature, **197**, 1101 (1963).
98. M. A. Bonin, W. R. Busler, F. Williams, J. Am. Chem. Soc., **87**, 199 (1965).
99. M. A. Bonin, W. R. Busler, F. Williams, Там же, **84**, 4355 (1962).
100. M. Miura, M. Mazuko, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **67**, 1077 (1964).
101. В. С. Иванов, Ю. В. Медведев, Хоу Гуй, А. А. Таран, ЖОХ, **34**, 3852 (1964).
102. Е. В. Волкова, А. В. Фокин, П. В. Зимаков, В. М. Беликов, См. <sup>55</sup>, стр. 465.
103. В. М. Беликов, Е. В. Волкова, П. В. Зимаков, А. В. Фокин, См. <sup>43</sup>, стр. 26.
104. П. В. Зимаков, Е. В. Волкова, А. В. Фокин, А. П. Сорокин, В. М. Беликов, Сб. Радиоактивные изотопы и ядерные излучения в народном хозяйстве СССР, т. 1, М., Гостоптехиздат, 1961, стр. 219.
105. А. Р. Гаптахер, С. С. Медведев, А. Д. Абкин, Высокомол. соед., **3**, 320 (1961).
106. М. А. Брук, А. Д. Абкин, П. М. Хомиковский, Г. А. Гольдер, Чжу Сян-Лин, ДАН, **157**, 1399 (1964).
107. М. А. Брук, А. Д. Абкин, П. М. Хомиковский, См. <sup>43</sup>, стр. 9.
108. М. А. Брук, А. Д. Абкин, П. М. Хомиковский, ДАН, **149**, 1322 (1963).
109. Е. В. Волкова, А. В. Фокин, А. Д. Сорокин, См. <sup>55</sup>, стр. 460.
110. А. Д. Сорокин, Е. В. Волкова, А. В. Фокин, П. В. Зимаков, См. <sup>43</sup>, стр. 25.
111. M. Lazaг, R. Rado, N. Kliman, Chem. Zvesti, **10**, 584 (1956).
112. А. В. Фокин, Е. В. Волкова, А. Д. Сорокин, Хим. наука и пром., **4**, 806 (1959).
113. Ам. пат. 2865824 (1958); С. А., **53**, 5749с (1959).
114. Е. В. Волкова, А. В. Фокин, А. Д. Сорокин, Л. А. Булыгина, Ж. ВХО им. Д. И. Менделеева, **7**, 593 (1962).
115. Л. А. Булыгина, Е. В. Волкова, См. <sup>43</sup>, стр. 26.
116. Х. У. Усманов, А. А. Юльчибаев, Р. Мухамеджанов, А. А. Гордиенко, А. Валиев, А. А. Потенко, Г. С. Дорджин, Высокомол. соед., **5**, 1277 (1963).
117. В. А. Храмченков, ДАН, **149**, 338 (1963).
118. А. И. Скобина, Е. В. Волкова, См. <sup>43</sup>, стр. 27.
119. D. S. Ballantine, A. Glines, P. Colombo, B. Manowitz, Nucl. Sci. Abstr., **8**, 5812 (1954).
120. Chem. Age, **86**, 823 (1961).
121. W. Mund, J. A. Herman, P. Huyskens, Bull. Acad. Roy. Belg., **37**, 696 (1951).

122. W. Mund, M. Van Meerssche, J. Momigny, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **62**, 109 (1953).
123. M. Koizumi, K. Nakatsuka, S. Kato, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **27**, 185 (1954).
124. H. Sobue, H. Kubota, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **63**, 536 (1960).
125. Франц. пат. 1121084 (1956); *C. A.*, **53**, 19, 452в (1959).
126. A. Chapiro, *J. Chim. Phys.*, **53**, 512 (1956).
127. Л. Д. Бубис, В. Л. Карпов, Ю. М. Малинский, Д. М. Яновский, *Пласт. массы*, **1962**, № 4, 3.
128. H. Behrens, *Plast. und Kaut.*, **11**, 454 (1964).
129. W. Holz müller, *См.* <sup>20</sup>, стр. 219.
130. R. R. Stromberg, S. Strauss, B. G. Achammen, *J. Polymer Sci.*, **35**, 355 (1959).
131. W. G. Barb, V. E. Yarsley, *Англ. пат.* 784274 (1957); *C. A.*, **52**, 4240f (1958).
132. А. Шапиро, Д. Руссель, XX Международный конгресс по теоретической и прикладной химии. Москва, 12—18 июля 1965 г. Доклад B23.
133. A. J. Restaino, R. B. Mesrobian, H. Morawetz, D. S. Ballantine, G. J. Dienes, D. J. Metz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 2939 (1956).
134. R. B. Mesrobian, P. Adler, D. S. Ballantine, G. J. Dienes, *J. Chem. Phys.*, **22**, 565 (1954).
135. J. H. Futell, A. S. Newton, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2676 (1960).
136. J. A. Herman, P. Roberge, *J. Polymer Sci.*, **62**, S 116 (1962).
137. В. С. Иванов, Ю. В. Медведев, Л. И. Иванова, *Вестник ЛГУ*, **1965**, № 22, 154.
138. Ю. В. Медведев, В. С. Иванов, Л. И. Иванова, А. Х. Брегер, В. Б. Осипов, В. А. Гольдин, *Авт. свид. СССР* 173947 (1965); *Бюлл. изобр.*, № 16, 84 (1965).
139. H. Morawetz, I. D. Rubin, *J. Polymer Sci.*, **57**, 687 (1962).
140. K. Fujiwara, K. Hayashi, S. Okamura, *Ann. Rep. Japan Assoc. Rad. Res., Polymers*, **4**, 183 (1962).
141. H. Morawetz, I. D. Rubin, *J. Polymer Sci.*, **57**, 669 (1962).
142. J. B. Lando, H. Morawetz, *J. Polymer Sci.*, **C4**, 789 (1964); *Химия и техн. полимеров*, **1964**, № 2, 124.
143. S. Okamura, T. Yamashita, T. Higashimura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **29**, 647 (1956).
144. A. Chapiro, E. Goethals, S. Munk, *J. Chim. Phys.*, **57**, 47 (1960).
145. Н. Н. Розовская, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, *См.* <sup>43</sup>, стр. 21.
146. Хуммель, *Химия и техн. полимеров*, **1963**, № 12, 102.
147. Л. П. Межирова, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, *ДАН*, **158**, 1159 (1964).
148. Л. П. Межирова, А. И. Попова, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, *См.* <sup>132</sup>, Доклад B21.
149. Т. П. Корниченко, Ю. Н. Полищук, Т. Г. Зенчукова, М. В. Поляков, *См.* <sup>43</sup>, стр. 17.
150. Т. С. Никитина, X. С. Багдасарьян, *Сб. работ по радиационной химии*, М., Изд. АН СССР, 1955, стр. 183.
151. A. Chapiro, P. Gordier, V. K. Hayashi, I. Mita, J. Sebban-Danon, *J. Chim. Phys.*, **56**, 447 (1959).
152. W. H. Seitzer, A. V. Tobolsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2687 (1955).
153. L. Bouby, A. Chapiro, *J. Chim. Phys.*, **54**, 341 (1957).
154. J. Czajkowski, E. Turska, J. Kroh, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Chim.*, **12**, 795 (1964).
155. S. Okamura, K. Hayashi, M. Nishii, Y. Nakamura, *Isotopes and Radiat. Japan*, **3**, 344 (1960).
156. Y. Amagi, A. Chapiro, *J. Chim. Phys.*, **59**, 537 (1962).
157. A. Henglein, C. Schneider, W. Schnabel, *Ztschr. phys. Chem.*, **12**, 339 (1957).
158. O. F. Joklik, *Chem. Techn.*, **13**, 357 (1961).
159. G. Hardy, K. Nyitrai, G. Kovács, N. Fedorova, J. Varga, *Proceed. 1962. Tihany Symposium Radiation Chemistry, Budapest, Akademiai Kiado*, 1964, p. 205.
160. G. Hardy, K. Nyitrai, J. Varga, G. Kovács, N. Fedorova, *J. Polymer Sci.*, **C4**, 923 (1964); *Химия и техн. полимеров*, **1964**, № 3, 3.
161. G. Hardy, K. Nyitrai, G. Kovács, N. Fedorova, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **43**, 121 (1965).
162. В. А. Кабанов, В. А. Каргин, *ДАН*, **150**, 1073 (1963).
163. J. V. Schmitz, E. J. Lawton, *Science*, **113**, 718 (1951).
164. E. Collinson, F. S. Dainton, C. S. McNaughton, *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 357 (1957).
165. R. Schulz, G. Renner, A. Henglein, W. Kern, *Makromolek. Chem.*, **12**, 20 (1954).



166. C. Sella, R. Bensasson, *J. Polymer Sci.*, **56**, S 1 (1962).  
167. T. A. Fadner, H. Morawetz, Там же, **45**, 475 (1960).  
168. J. Zurakowska-Orzagh, *Polish Acad. Sci., Inst. Nucl. Res., Rept. N 307/XVII*, 1962.  
169. A. Henglein, R. Schulz, *Naturforsch.*, **9 B**, 617 (1954).  
170. G. Adler, D. S. Ballantine, B. Baysal, *J. Polymer Sci.*, **48**, 195 (1960).  
171. H. Morawetz, T. A. Fadner, *Makromolek. Chem.*, **34**, 162 (1959).  
172. G. Adler, *J. Chem. Phys.*, **31**, 848 (1959).  
173. G. Adler, W. Reams, Там же, **32**, 1698 (1960).  
174. B. Baysal, *J. Polymer Sci.*, **C 4**, 935 (1964); *Химия и техн. полимеров*, **1964**, № 1, 75.  
175. R. Bensasson, A. Prevot-Bernas, M. Bodard, R. Marx, *J. Chim. Phys.*, **60**, 950 (1963).  
176. Y. Tabata, T. Suzuki, K. Oshima, H. Sobue, *J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sect.*, **67**, 1460 (1964).  
177. Y. Tabata, T. Suzuki, *Makromolek. Chem.*, **81**, 223 (1965).  
178. B. Baysal, G. Adler, D. Ballantine, A. Glines, *J. Polymer Sci.*, **B1**, 257 (1963).  
179. G. Adler, J. H. Petropoulos, *Trans. Amer. Nucl. Soc.*, **7**, 312 (1964).  
180. P. Jager, E. S. Wight, *J. Polymer Sci.*, **A 1**, 1909 (1963).  
181. J. Zurakowska-Orzagh, T. Achmatowicz, *Inst. Badan Jadrow. PAN, № 207/CHR*, 1960; *РЖХим.*, **1961**, 22Р59.  
182. В. А. Каргин, М. Азори, Н. А. Платэ, С. И. Бандурян, *ДАН*, **154**, 1157 (1964).  
183. A. Prevot-Bernas, J. Sebban-Danon, *J. Chim. Phys.*, **53**, 418 (1956).  
184. R. Bensasson, A. Prevot-Bernas, *J. Polymer Sci.*, **30**, 163 (1958).  
185. H. Bernas, M. Bodard, Там же, **48**, 167 (1960).  
186. Ch. Schneider, J. Herz, *Makromolek. Chem.*, **73**, 128 (1964).  
187. Л. П. Межирова, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, *Высокомол. соед.*, **3**, 99, (1961).  
188. A. Prevot-Bernas, *С. р.*, **237**, 1686 (1953).  
189. R. Bensasson, A. Prevot-Bernas, *J. Chim. Phys.*, **53**, 93 (1956).  
190. N. Colebourne, F. Collinson, D. J. Currie, F. S. Dainton, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 1357 (1963).  
191. L. Kiss, A. N. Pravednikov, S. S. Medvedev, *См.* <sup>20</sup>, стр. 225.  
192. Л. П. Межирова, З. Смигасевич, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, *Высокомол. соед.*, **5**, 473 (1963).  
193. F. S. Dainton, *J. Phys. Coll. Chem.*, **52**, 490 (1948).  
194. E. Collinson, F. S. Dainton, *Disc. Faraday Soc.*, **12**, 212 (1952).  
195. S. Okamura, K. Hayashi, M. Sakamoto, *Isotopes and Radiat., Japan*, **4**, 21 (1961).  
196. Y. Tabata, H. Sobue, *J. Polymer Sci.*, **43**, 459 (1960).  
197. H. Sobue, Y. Tabata, H. Shibano, Японск. пат. 7639 (1962); *С. А.*, **58**, 14141c (1963).  
198. Y. Tabata, H. Sobue, A. Hara, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **65**, 735 (1962).  
199. R. Bensasson, R. Marx, *J. Polymer Sci.*, **48**, 53 (1960).  
200. Y. Amagi, A. Chapiro, *С. р.*, **255**, 299 (1962).  
201. R. Marx, R. Bensasson, *J. Chim. Phys.*, **56**, 673 (1960).  
202. R. Bensasson, A. Dworkin, R. Marx, *J. Polymer Sci.*, **C 4**, 881 (1964).  
203. И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Н. С. Енколопов, С. Ф. Терехова, Г. М. Трофимова, *ДАН*, **147**, 395 (1962).  
204. M. Barkalov, V. I. Goldanskii, N. S. Enikolopyan, S. F. Terekhova, G. M. Trofimova, *J. Polymer Sci.*, **C 4**, 909 (1964).  
205. Д. А. Крицкая, И. К. Ларин, А. Н. Пономарев, В. Л. Тальрозе, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1964**, № 7, 1356.  
206. Д. А. Крицкая, И. К. Ларин, А. Н. Пономарев, В. Л. Тальрозе, *Высокомол. соед.*, **6**, 1944 (1964).  
207. R. V. Bensasson, A. Bernas, M. Bodard, R. Marx, *Procecd. 1962. Tihany Symposium Radiation Chemistry, Budapest, Akademiai Kiado*, 1964, стр. 153.  
208. Х. Собоуэ, Е. Табата, *Химия и техн. полимеров*, **1963**, № 1, 88.  
209. Y. Tabata, E. Oda, H. Sobue, *J. Polymer Sci.*, **45**, 469 (1960).  
210. Y. Tabata, H. Sobue, *4<sup>th</sup> Japan Conf. Radioisotopes*, 1961; *РЖХим.*, **9С53** (1963).  
211. J. W. Breitenbach, O. F. Olaj, B. Wolf, *Monatsh.*, **94**, 373 (1963).  
212. М. Хамасима, *Ниппон кагаку дзасси*, **82**, 910, А 58 (1962); *РЖХим.*, **7П19** (1962).  
213. S. Okamura, Y. Oishi, H. Inagaku, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, **14**, 103 (1957).

214. M. Matsumoto, K. Imai, Ам. пат. 3096267 (2.7.1963); Nucl. Sci. Abstr., **17**, 29019 (1963).
215. S. Port, L. Witnauer, J. Polymer Sci., **33**, 95 (1958).
216. A. Chapiro, С. г., **228**, 1490 (1949).
217. A. Chapiro, С. г., **229**, 827 (1949).
218. М. К. Яковлева, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, Высокомол. соед., **3**, 828 (1961).
219. A. Chapiro, V. Stannet, J. Chim. Phys., **56**, 830 (1959).
220. S. Okamura, S. Futami, J. Appl. Rad. Isotop., **8**, 46 (1960).
221. A. Charlesby, J. Morris, Proc. Roy. Soc., **A 273**, 387 (1963).
222. A. Charlesby, J. Morris, J. Polymer. Sci., **C 4**, 1127 (1964).
223. A. Charlesby, J. Morris, Proc. Roy. Soc., **A 281**, 392 (1964).
224. A. Chapiro, Y. Tsuda, J. Chem. Phys., **60**, 1021 (1963).
225. H. Drawe, A. Henglein, Makromolek. Chem., **84**, 203 (1965).
226. В. А. Кропгауз, X. С. Багдасарьян, ЖФХ, **32**, 1863 (1958).
227. D. J. Metz, Trans. Amer. Nucl. Soc., **7**, 313 (1964).
228. C. S. H. Chen, R. F. Stamm, J. Polymer Sci., **58**, 369 (1962).
229. C. S. H. Chen, Там же, **58**, 389 (1962).
230. G. G. Lowry, Там же, **31**, 187 (1958).
231. T. H. Bates, J. V. F. Best, T. F. Williams, Nature, **188**, 469 (1960).
232. C. S. H. Chen, J. Polymer Sci., **A 1**, 1293 (1963).
233. T. H. Bates, J. V. Best, T. F. Williams, J. Chem. Soc., **1962**, 1531.
234. T. F. Williams, T. H. Bates, Англ. пат. 908192 (1962); С. А., **58**, 2515f (1963).
235. Д. Харди, И. Варга, Г. Надъ, Б. Д. Яношне, Л. Надъ, К. Нитрай, См. <sup>132</sup>, Докл. В25.
236. Е. Кро, В. Пекала, См. <sup>132</sup>, Докл. В27.
237. A. Chapiro, G. Hardy, J. Chim. Phys., **59**, 993 (1962).
238. G. Hardy, K. Nyitrai, и другие, Plast. u. Kaut., **9**, 603 (1962).
239. Д. Харди, И. Варга, Высокомол. соед., **6**, 1725 (1964).
240. Gy. Hardy, J. Varga, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **40**, 419 (1964).
241. Gy. Hardy, J. Varga, Europ. Polymer J., **1**, 127 (1965).
242. Irl. N. Dufing, Ch. C. Price, J. Am. Chem. Soc., **84**, 578 (1962).
243. S. Fujioka, K. Hayashi, S. Okamura, Ann. Rep. Japan Assoc. Rad. Res. Polymers, **4**, 199 (1962).
244. Л. С. Полак, С. А. Долматов, Авт. свид. СССР 159653 (1964); Бюлл. изобр., **1964**, № 1, 45.
245. С. А. Долматов, Автореферат канд. дисс., Ин-т нефтехим. синтеза АН СССР, М., 1964.
246. С. А. Долматов, Л. С. Полак, См. <sup>43</sup>, стр. 19.
247. Y. Toi, Y. Nachihamata, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **63**, 1654, A 91 (1960); РЖХим., **1961**, № 7, 657.
248. J. H. L. Watson, J. Phys. Coll. Chem., **52**, 470 (1948).
249. J. H. L. Watson, Radiation Res., **3**, 121 (1955).
250. L. M. Dorfman, F. J. Shipko, J. Am. Chem. Soc., **77**, 4723 (1955).
251. S. C. Lind, J. Phys. Chem., **58**, 800 (1954).
252. S. C. Lind, Там же, **56**, 920 (1952).
253. D. C. Bardwell, D. K. Naylor, Radiation Res., **11**, 432 (1959).
254. S. C. Lind, Radiation Chemistry of Gases, Monogr. Ser. ACS № 151, Reinhold, Publ., N. Y., 1961, p. 163.
255. Y. Tabata, B. Saito, H. Shibano, H. Sobue, K. Oshima, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **65**, 731 (1962).
256. Y. Tabata, B. Saito, H. Shibano, H. Sobue, K. Oshima, Makromolek. Chem., **76**, 89 (1964).
257. P. Tabata, H. Sobue, K. Oshima, Paper presented of the 2nd International Congress of Radiation Research, England, August, 1962.
258. И. М. Баркалов, А. А. Берлин, В. И. Гольданский, Б. Г. Дзантиев, Высокомол. соед., **2**, 1103 (1960).
259. И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Б. Г. Дзантиев, С. С. Кузьмина, См. <sup>65</sup>, стр. 455.
260. F. Kieffer, J. Chim. Phys., **59**, 422 (1962).
261. S. Okamura, K. Hayashi, M. Yamamoto, Y. Nakamura, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **65**, 728 (1963).
262. И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Го Минь-Гао, Industrial Uses of Large Radiation Sources, Vol. I, IAEA, Vienna, 1963, p. 151.
263. H. C. Brown, H. L. Gewanter, J. Org. Chem., **25**, 2071 (1960).
264. W. H. Yanko, M. E. Gutzve, Nucl. Sci. Abstr., **17**, 14 306 (1963).
265. Sumitomo Chem. Co., Англ. пат. 921804 (27.3.1963). С. А., **58**, 14152b (1963).
266. Англ. пат. 928605 (12.6.1963); Nucl. Sci. Abstr., **17**, 27486 (1963).

267. C. Chachaty, J. Chim. Phys., **57**, 680 (1960).  
268. К. Шашати, М. Мага, Л. Тер-Минасян, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, секция 2, М., 1960, стр. 427.  
269. Y. Tsuda, J. Polymer Sci., **49**, 369 (1961).  
270. C. Chachaty, С. г., **251**, 385 (1960).  
271. S. Okamura, K. Hayashi, T. Natori, Японск. пат. 13893 (1962), (13.9.1962); С. А., **59**, 7678b (1963).  
272. В. С. Пшежецкий, В. А. Каргин, Н. А. Бах, Высокомол. соед., **3**, 395 (1961).  
273. В. С. Пшежецкий, В. А. Каргин, Н. А. Бах, Там же, **4**, 728 (1962).  
274. A. Henglein, W. Schnabel, R. C. Schulz, Makromolek. Chem., **31**, 181 (1959).  
275. Y. Toi, Y. Hachihama, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **62**, 1924 (1959).  
276. Y. Toi, T. Fujii, Y. Hachihama, Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 307 (1964).  
277. Ам. пат. 3081244 (12.3.1963), Nucl. Sci., Abstr., **17**, 16122 (1963).  
278. H. Sobue, M. Tabata, H. Shibano, Японск. пат. 4695 (1963) (25.4.1963); С. А., **59**, 6539e (1963).  
279. H. Sobue, M. Tabata, H. Shibano, Японск. пат. 4694 (1963) (25.4.1963); С. А., **59**, 6539d (1963).  
280. S. Okamura, K. Hayashi, S. Mori, Isotopes and Radiat., Japan, **4**, 70 (1961).  
281. Y. Goto, Y. Tabata, H. Sobue, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **67**, 1276 (1964).  
282. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, А. В. Зезин, ДАН, **139**, 605 (1961).  
283. S. Okamura, K. Hayashi, Y. Nakamura, Isotopes and Radiat., Japan, **4**, 69 (1961).  
284. S. Okamura, K. Hayashi, Японск. пат. 37 (1963) (9.1.1963); С. А., **49**, 6541a (1963).  
285. H. Sobue, S. Okamura, Y. Tabata, M. Hiraoka, Японск. пат. 15932 (1962) (6.10.1962); С. А., **59**, 6540b (1963).  
286. H. Sobue, Y. Tabata, M. Hiraoka, K. Oshima, J. Polymer Sci., **C4**, 943 (1964); Химия и техн. полимеров **1964**, № 1, 80.  
287. Н. Н. Семенов, Химия и техн. полимеров, **1960**, № 7—8, 196.  
288. J. P. Manion, M. Burton, J. Phys. Chem., **56**, 560 (1952).  
289. W. N. Patrick, M. Burton, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2626 (1954).  
290. S. Gordon, A. R. Van Dyken, T. F. Doumani, J. Phys. Chem., **62**, 20 (1958).  
291. F. Van Hecke, Nature, **186**, 382 (1960).  
292. W. C. Burns, W. Wild, T. F. Williams, Proc. 2-nd Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva, 1958, Vol. 29, стр. 266.  
293. С. С. Н. Чеп, J. Polymer Sci., **62**, S38 (1962).  
294. Х. У. Усманов, Р. С. Тиллаев, У. Н. Мусаев, См. <sup>55</sup>, стр. 484.  
295. Х. У. Усманов, Р. С. Тиллаев, У. Н. Мусаев, Д. Турсунов, Труды Ташкентской конференции по мирному использованию атомной энергии. Том 1, Ташкент, Изд. АН УзССР, 1961, стр. 298.  
296. Хайяси, Окамура, Химия и техн. полимеров, **1962**, № 2, 18.  
297. S. Okamura, K. Hayashi, Y. Kitanishi, J. Polymer Sci., **58**, 925 (1962).  
298. Англ. пат. 923154 (10.4.1963); С. А., **59**, 2968h (1963).  
299. М. С. Акутин, Н. С. Тихомирова, А. Д. Ермолаев, Пласт. массы, **1963**, № 12, 12.  
300. Я. Г. Урман, И. Я. Слоним, А. Д. Ермолаев, Высокомол. соед., **6**, 2107 (1964).  
301. Н. С. Тихомирова, М. С. Акутин, В. И. Серенков, Г. С. Беликова, А. Д. Ермолаев, См. <sup>48</sup>, стр. 13.  
302. H. Rao, D. S. Ballantine, Trans. Amer. Nucl. Soc., **7**, 312 (1964).  
303. Хайяси, Китаниси, Нисий, Окамура, Химия и техн. полимеров, **1962**, № 2, 23.  
304. С. Окамура, К. Хайяси, К. Мори, М. Оти, М. Нисий, Я. Китаниси, Х. Ватанабэ, Химия и техн. полимеров, **1963**, № 1, 107.  
305. Г. М. Трофимова, И. М. Баркалов, С. С. Кузьмина, В. И. Гольданский, Н. С. Ениколопан, См. <sup>49</sup>, стр. 12.  
306. И. М. Баркалов, А. А. Берлин, С. С. Кузьмина, Г. М. Трофимова, См. <sup>132</sup>, Доклад В 26.  
307. V. T. Stannet, Nucl. Sci. Abstr., **18**, 37178 (1964).  
308. G. Garazzolo, M. Mammì, J. Polymer Sci., **B2**, 1057 (1964).  
309. J. B. Lando, V. Stannet, J. Polymer Sci., **A3**, 2369 (1965).  
310. К. Hayashi, M. Nishii, S. Okamura, J. Polymer Sci., **C4**, 839 (1964); Химия и техн. полимеров, **1964**, № 2, 82.  
311. К. Hayashi, H. Ochi, M. Nishii, Y. Miyake, S. Okamura, J. Polymer Sci., **B1**, 427 (1963).

312. A. Chapiro, S. Penczek, J. Chim. Phys., **59**, 696 (1962).
313. S. Okamura, K. Hayashi, H. Watanabe, Isotopes and Radiat., Japan, **4**, 73 (1961).
314. S. Nakashio, M. Kondo, H. Tsuchita, M. Yamada, Makromolek. Chem., **52**, 79 (1962).
315. S. Okamura, K. Hayashi, J. Chim. Phys., **59**, 429 (1962).
316. В. С. Иванов, Т. А. Сухих, А. Х. Брегер, В. Б. Осипов, В. А. Гольдин, Высокомол. соед., **5**, 628 (1963).
317. В. С. Иванов, Т. А. Сухих, А. Х. Брегер, В. Б. Осипов, В. А. Гольдин, Авт. свид. СССР, 166832 (1964); Бюлл. изобр., **1964**, № 23, 59.
318. В. С. Иванов, М. Мамцзак, Ю. В. Медведев, А. Х. Брегер, В. А. Гольдин, См.<sup>43</sup>, стр. 13.
319. В. С. Иванов, М. Мамцзак, Ю. В. Медведев, Л. К. Левандо, Высокомол. соед., **7**, 193 (1965).
320. В. С. Иванов, В. К. Смирнова, В. Н. Боряз, См.<sup>132</sup>, Доклад В 28.
321. В. С. Иванов, И. П. Коптева, Авт. свид. СССР, 170 677 (1965); Бюлл. изобр., **1965**, № 9, 69.
322. В. С. Иванов, И. П. Коптева, Л. К. Левандо, Авт. свид. СССР 164678 (1964); Бюлл. изобр., **1964**, № 16, 31.
323. В. С. Иванов, И. П. Бежан, Л. К. Левандо, Вестник ЛГУ, **1965**, № 10, 157.
324. S. Okamura, K. Hayashi, M. Nishii, Y. Nakamura, Isotopes and Radiat., Japan, **4**, 69 (1961).
325. H. Watanabe, K. Hayashi, S. Okamura, Ann. Rep. Japan Assoc. Rad. Res. Polymer, **4**, 111 (1962).
326. E. Lawton, W. Grubb, J. Balwitt, J. Polymer Sci., **19**, 455 (1956).
327. W. Burlant, C. Taylor, Там же, **41**, 547 (1959).
328. И. М. Баркалов, Г. М. Трофимова, С. С. Кузьмина, В. И. Гольдманский, Н. С. Ениколопан, См.<sup>43</sup>, стр. 10.
329. Y. Tabata, H. Kimura, H. Sobue, J. Polymer Sci., **B2**, 23 (1964).
330. Y. Tabata, H. Kimura, H. Sobue, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **67**, 1274 (1964).
331. Y. Tabata, H. Kimura, H. Sobue, Там же, **67**, 827 (1964).
332. И. Н. Ляшенко, Н. С. Наметкин, Л. С. Полак, А. В. Топчиев, А. С. Фельдман, Т. И. Чернышева, Высокомол. соед., **3**, 833 (1961).
333. А. В. Топчиев, И. Н. Ляшенко, Н. С. Наметкин, Л. С. Полак, М. П. Тетерина, А. С. Фельдман, Т. И. Чернышева, См.<sup>55</sup>, стр. 477.
334. Л. Е. Гусельников, Н. С. Наметкин, Л. С. Полак, Т. И. Чернышева, Высокомол. соед., **6**, 2002 (1964).
335. Л. Е. Гусельников, Н. С. Наметкин, Л. С. Полак, Т. И. Чернышева, Авт. свид. СССР, 168022 (1965); Бюлл. изобр., **1965**, № 3, 64.
336. Л. Е. Гусельников, Л. С. Полак, Н. С. Наметкин, Т. И. Чернышева, См.<sup>43</sup>, стр. 24.
337. Л. Е. Гусельников, Н. С. Наметкин, Л. С. Полак, Т. И. Чернышева, Авт. свид. СССР 168023 (1965); Бюлл. изобр., **1965**, № 3, 64.
338. Б. Л. Цетлин, Т. Я. Медведь, Ю. Г. Чикишев, Ю. М. Поликарпов, С. Р. Рафиков, М. И. Кабачник, Высокомол. соед., **3**, 1117 (1961).
339. Ю. Г. Чикишев, С. Р. Рафиков, Б. Л. Цетлин, См.<sup>43</sup>, стр. 21.
340. Ю. Г. Чикишев, Б. Л. Цетлин, С. Р. Рафиков, Ю. М. Поликарпов, Т. Я. Медведь, М. И. Кабачник, Высокомол. соед., **7**, 33 (1965).
341. C. S. H. Chen, D. G. Grabar, J. Polymer Sci., **C4**, 849 (1964); Химия и техн. полимеров, **1964**, № 3, 67.
342. C. S. H. Chen, D. G. Grabar, J. Polymer Sci., **C 4**, 869 (1964); Химия и техн. полимеров, **1964**, № 2, 29.
343. R. H. Wiley, D. E. Gensheimer, J. Polymer Sci., **42**, 119 (1960).
344. R. H. Wiley, F. B. Alvey, Там же, **56**, 11 (1962).
345. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, Ю. Г. Чикишев, В. А. Замятина, Б. Л. Цетлин, С. Р. Рафиков, Высокомол. соед., **5**, 1447 (1963).
346. В. А. Замятина, В. В. Коршак, А. И. Соломатина, Ю. Г. Чикишев, Б. Л. Цетлин, С. Р. Рафиков, П. Я. Глазунов, ДАН, **159**, 1361 (1964).
347. M. W. Spindler, R. L. Vale, Makromolek. Chem., **43**, 231 (1961).
348. В. И. Спицын, Н. А. Афанасьева, И. Д. Колли, А. К. Пикаев, П. Я. Глазунов, См.<sup>55</sup>, стр. 507.
349. V. Caglioti, D. Cordischi, A. Mele, Nature, **195**, 491 (1962).
350. V. Caglioti, D. Cordischi, A. Mele, P. Porta, Industrial Uses of Large Radiation Sources, vol. I. IAEA, Vienna, 1963, p. 233.
351. C. E. Melton, P. S. Rudolph, J. Chem. Phys., **33**, 1954 (1960).
352. E. Whalley, Can. J. Chem., **38**, 2105 (1960).

Ленинградский  
государственный университет