ЛИТЕРАТУРА

1. Одинцов, П. Эриньш, Изв. АН ЛатвССР, сер. хим., 1964, № 4, 291

CLEAVAGE OF THE ELEMENTS OF THE SUPRAMOLECULAR STRUCTURE OF CELLULOSE IN THE CELL WALLS OF WOOD

P. P. Erinsh, P. N. Odintsev

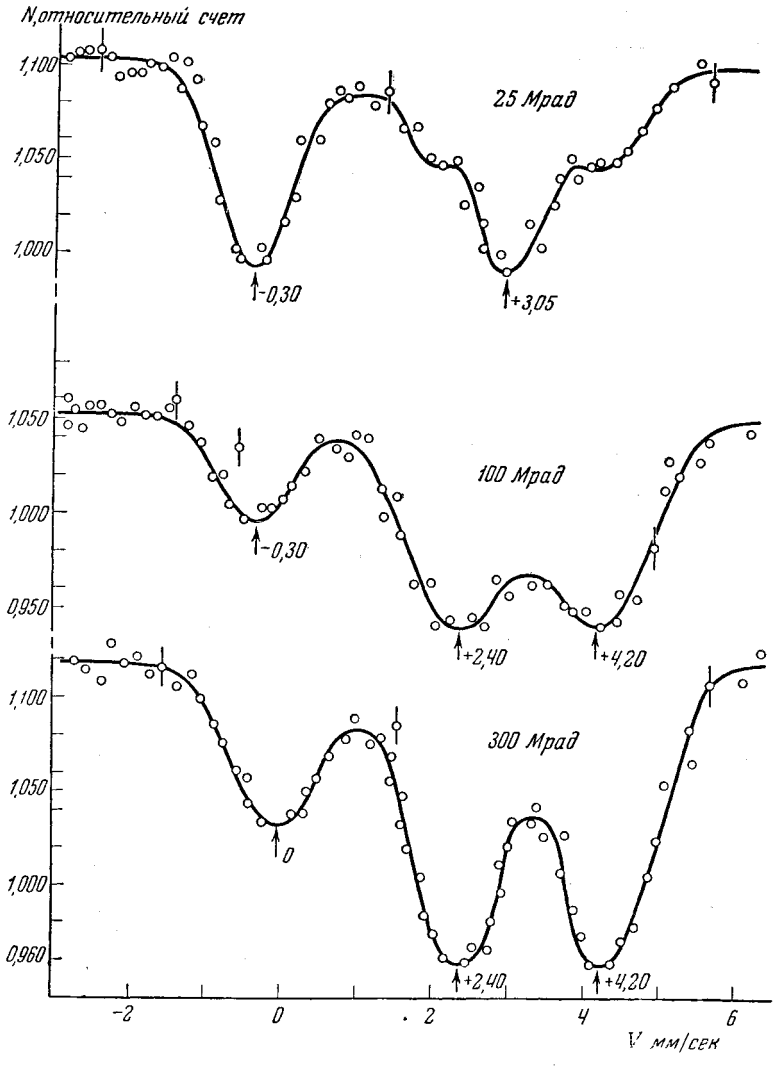
Summary

It has been established by the vapor sorption method that aqueous solutions of acids and alkalis cleave the supramolecular cellulose elements in the cell walls of wood to lesser units. Capillaries, called elementary, with radii about 20 Å and volumes up to 12 cm^3/g appear and the internal surface of the wood increases from 100 to 300—400 m^2/g. It is believed that the microfibriles of the cellulose are cleaved to elementary units. The concentrations required for the cleavage at room temperature are 1—2% NaOH and 3.5% NH_4OH for birchwood; 8—12% NaOH and 55—60% H_2SO_4 for pinewood. As the result of the treatment the reactivity of the wood increases and there is a considerable change in the mechanical properties of the wood and the wood fibers. It is proposed that cleavage of the microfibriles is associated with rupture of the crosslinks between the elementary fibriles.

УДК 678.01:54+678.742.2

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ДИМАЛЕАТА ДИБУТИЛОЛОВА, КАК СТАБИЛИЗАТОРА В ОБЛУЧЕННОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ ПРИ ПОМОЩИ ЭФФЕКТА МЕССБАУЭРА

Известно, что некоторые оловоорганические соединения обладают защитным действием по отношению к окислению карбоцепных полимеров [1]. Однако прямых экспериментальных данных, подтверждающих тот или иной механизм защитного действия, до сих пор нет. Исследование эффекта Мессбауэра в оловоорганических соединениях [2] позволило подойти к решению вопроса о характере превращений оловоорганических стабилизаторов в ходе облучения γ-лучами Co^{60}. В настоящей работе изучены композиции полиэтилена с добавками дималеата дибутилолова (ДДМ). Облучение проводили в вакууме в диапазоне 25—600 *Мрад*. Методика измерения спектров резонансного поглощения опубликована в [2]. Спектр исходного ДДМ был изучен ранее [3] и снят вновь. Спектр исходного образца с введенным в полиэтилен ДДМ оказался идентичным спектру исходного ДДМ. Спектр образца, облученного до 25 *Мрад*, показан на рисунке (по оси абсцисс — скорость поглотителя, по оси ординат — относительная скорость счета). Из рисунка видно, что в интервале скоростей +2 и +4 *мм/сек* наряду с максимумами поглощения, отвечающими исходному образцу, появилось два отчетливо выраженных симметричных максимума поглощения. Появление этих максимумов связано с образованием продуктов радиолиза ДДМ. При увеличении дозы до 100 *Мрад* интенсивность компонентов в интервале скоростей +2 и +4 *мм/сек*, как видно из рисунка, резко возросла, положение максимумов поглощения стало четко определенным (+2,4 и +4,2 *мм/сек*). Интенсивность линии исходного стабилизатора при этой дозе заметно уменьшилась, второй максимум поглощения (+3 *мм/сек*) не виден, так как он перекрыт дублетом образующегося продукта. Спектр образца, облученного до 300 *Мрад*, отличается тем, что компоненты исходного оловоорганического соединения отсутствуют, но появляется линия с максимумом поглощения при нулевой скорости. Дальнейшее облучение до 600 *Мрад* приводит к увеличению этой линии, в то время как положение дублета остается неизменным. По изомерному сдвигу и величине квадрупольного расщепления дублета с положением максимумов поглощения на 2,4 и 4,2 *мм/сек* было установлено, что этот спектр полностью идентичен спектру дималеата олова. За линию с максимумом поглощения при нулевой скорости, по-видимому, ответственны уже продукты радиолиза дималеата олова. Результаты изучения поведения ДДМ, как стабилизатора в облученном



Спектры резонансного поглощения композиции полиэтилен + дималеат дибутилолова при различных дозах облучения

полиэтилене при помощи эффекта Мессбауэра, дают основание считать, что в процессе облучения происходит преимущественно разрыв связей Sn—C, что приводит к образованию свободных бутильных радикалов. Таким образом, образующиеся свободные бутильные радикалы, по-видимому, блокируют ненасыщенные участки полимерной цепи, наиболее подверженные окислению, и ингибируют развитие цепей окисления. Из приведенных на рисунке спектров видно, что защитное действие стабилизатора исчерпывается после облучения в интервале выше 100 и менее 300 *Мрад*, так как при дозе 100 *Мрад* исходная добавка присутствует еще в заметном количестве, а при дозе 300 *Мрад* отсутствует полностью. Работы в этой области нами продолжаются.

Поступило в редакцию
30 VI 1964

А. Ю. Александров, С. М. Берлянт, В. Л. Карпов, С. С. Лещенко, О. Ю. Охлобыстин, Э. Э. Финкель, В. С. Шпинель

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Ингам, С. Розенберг, Г. Гильман, Ф. Рикенс, Оловоорганические и германийорганические соединения, Изд. ин. лит., 1962.
2. А. Ю. Александров, Н. Н. Делягин, К. П. Митрофанов, Л. С. Полак, В. С. Шпинель, Ж. эксп. и теор. физ., 43, 2074, 1962.
3. Ю. А. Александров, Н. Н. Делягин, К. П. Митрофанов, Л. С. Полак, В. С. Шпинель, Докл. АН СССР, 148, 126, 1962.

INVESTIGATION BY THE MOSSBAUER EFFECT OF THE BEHAVIOR OF DIBUTYLTIN DIMALEATE AS STABILIZER IN THE IRRADIATION OF POLYETHYLENE

A. Yu. Aleksandrov, S. M. Berlyant, V. L. Karpov, S. S. Leshchenko, O. Yu. Okhlobystin, E. E. Finkel, V. S. Shpinel

Summary

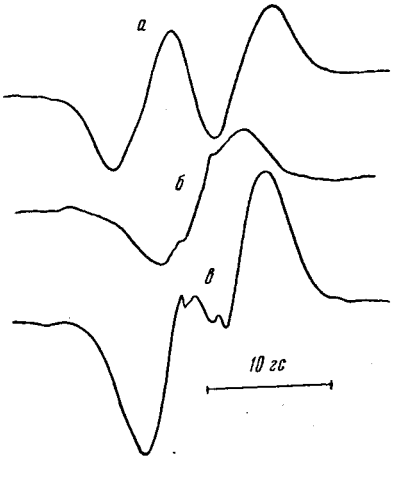
The γ-quantum resonance absorption spectra of dibutyltin dimaleate in polyethylene have been obtained following irradiation of the system with Co^{60} γ-rays. It has been found that in the course of the irradiation C — Sn bonds are predominantly cleaved, leading to the appearance of C_4H_9 free radicals. On this basis a mechanism has been proposed for the stabilizing action of organotin compounds in the irradiation of polyethylene. A study has also been made of the dependence of the transformation of the stabilizer on the radiation rate.

УДК 678.01:53

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В СИСТЕМЕ: ПОЛИМЕР В МАТРИЦЕ МОНОМЕРА

• Глубокоуважаемый редактор!

Работы последних лет [1] показали, что при полимеризации в твердой фазе образуется полимер с высокоупорядоченной структурой. В частности, полиоксиметилен,



Форма линии ЯМР при комнатной температуре:
а — монокристалл триоксана, *б* — полиоксиметилен, отмытый от мономера, *в* — полиоксиметилен в матрице триоксана

полученный радиационной полимеризацией из монокристалла триоксана, полностью кристалличен и состоит из правильно ориентированных кристаллов-двойников [2].

Представляло интерес проследить за процессом образования полимерной цепи непосредственно в матрице мономера. Мы сняли спектры ЯМР: монокристалла