

ЛИТЕРАТУРА

1. C. T. O'Konski, K. Joshioka, W. H. Orttung, J. Phys. Chem., 63, 1158, 1959.
 2. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Л. Н. Андреева, Ю. П. Гетманчук, Ю. Л. Спирин, Р. И. Драгилева, Высокомолек. соед., А10, 2132, 1968.
-

УДК 541.64 : 547.394

О РАДИАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТЩАТЕЛЬНО ОСУШЕННОГО АКРИЛОНИТРИЛА

Глубокоуважаемый редактор!

Нами была изучена радиационная полимеризация тщательно осущен-
ного акрилонитрила. Акрилонитрил выдерживали над гидридом кальция,
перегоняли на насадочной колонне в вакууме и дополнительно сушили
окисью бария, прокаленной в вакууме при 300°. Осушку мономера и
загрузку реакционных ампул производили на вакуумной установке, про-
гретой в течение 25 час. при 10^{-5} м.м.

Было установлено, что в этих условиях скорость полимеризации акри-
лонитрила под действием γ -лучей при -78° на два порядка выше макси-
мальной скорости, приведенной ранее [1]. Увеличение скорости сопро-
вождается возрастанием молекулярного веса образующегося полимера
(таблица).

Полимеризация акрилонитрила под влиянием γ -лучей (20 рад/сек)

Темпера- тура, °C	$v \cdot 10^5$, моль/л·сек		$M \cdot 10^{-5}$ (без до- бавки) *	Темпера- тура, °C	$v \cdot 10^5$, моль/л·сек		$M \cdot 10^{-5}$ (без до- бавки)
	без добавки	в присут- ствии окиси магния			без добавки	в присут- ствии окиси магния	
-78	0,2 **	2,3 **	0,08 **	-50	21	—	—
-78	21	200	4,5	0	8,0 **	—	1,5 **
-50	1,0 **	—	—	0	21	—	2,9

* В присутствии добавки при -78° по данным работы [1] $M = 0,5 \cdot 10^5$.

** По данным работы [1].

Скорость полимеризации v тщательно осущенного акрилонитрила при -78° практически не отличается от таковой при -50 и 0° , в то время как в обычных условиях эксперимента общая энергия активации процесса радиационной полимеризации акрилонитрила в области температур $25 - -78^{\circ}$ составляет $3 - 5$ ккал/моль [2, 3].

Существенно, что если облучение тщательно осущенного акрилонитрила проводить в присутствии окиси магния, скорость полимеризации возрастает еще на порядок по сравнению со скоростью полимеризации в отсутствие окисной добавки. При этом предварительное выдерживание такого акрилонитрила над окисью магния не влияет на скорость его радиационной полимеризации.

Эти данные ставят под сомнение утверждение авторов работ [4, 5] о том, что увеличение скорости радиационной полимеризации в присут-

ствии твердых добавок связано лишь с дополнительной осушкой мономеров и, таким образом, указывают на специфическое влияние твердых добавок [1].

Поступило в редакцию
1 III 1972

Л. П. Толстоухова, Н. В. Брянцева,
А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. П. Межирова, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, Докл. АН СССР, 153, 1378, 1963.
2. Л. П. Толстоухова, Диссертация, 1965.
3. Н. Н. Семенов, Н. С. Ениколопян, В. И. Гольданский, Rev. Chim., 7, 501, 1962.
4. Э. В. Кристальный, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 7, 1373, 1965.
5. R. B. Taylor, F. Williams, J. Amer. Chem. Soc., 89, 6359, 1967.

УДК 541.64 : 539.124

СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ЭЛЕКТРОНЫ В ПРОДУКТАХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО МЕХАНИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ ЛИГНИНА

Глубокоуважаемый редактор!

Нам удалось зафиксировать методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) возникновение электронов в процессе механической деструкции полимеров. Известно, что механическое разрушение полимеров сопровождается механо-эмиссионными явлениями: статической электризацией, газовым разрядом, эмиссией электронов. Известно, что свободные электроны стабилизируются в замороженных водно-щелочных матрицах при температуре ниже 150° К [1]. В соответствии с этим были выбраны условия измерений.

100 г сернокислотного лигнина (в расчете на сухой вес) пропитывали 6 н. водным раствором NaOH (100 мл). Ограниченный набухший препарат лигнина содержал 24% NaOH. Замороженные образцы диспергировали в стеклянной лабораторной мельнице в вакууме при температуре кипения азота и затем регистрировали спектры ЭПР. Методика диспергирования и измерений спектров та же, что и в [2].

При 80° К спектр ЭПР продуктов деструкции лигнина состоит из двух одиночных линий, накладывающихся друг на друга (рисунок). Одна из линий имеет ширину между точками максимального наклона 7 ± 1 э, другая — ~2 э. Линия шириной 7 э была описана ранее и соответствует, по-видимому, свободно-радикальным продуктам деструкции [3]. Узкий сигнал характеризуется *g*-фактором, близким к *g*-фактору свободного электрона и исчезает после повышения температуры до 157° К. Следует полагать, что этот сигнал соответствует электронам, стабилизованным в щелочно-органической матрице. Концентрация стабилизированных элек-

Спектр ЭПР в продуктах низкотемпературной механической деструкции щелочного препарата лигнина. Продолжительность измельчения 2 часа