

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  $7 \pm 1$  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 щелоче-органической матрице. Концентрация стабилизированных элек-

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

103

tronov близка к  $2 \cdot 10^{16} \text{ е}^{-1}$  (примерно 1 электрон на  $10^5$  фенилпропановых звеньев лигнина).

При диспергировании замороженного 6 н. раствора NaOH без лигнина спектр ЭПР не возникает.

Г. И. Горюхов, В. А. Радциг, П. Ю. Бутягин

Поступило в редакцию  
31 III 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Пикаев, Импульсный радиолиз воды и водных растворов, изд-во «Наука», 1965.
2. Г. В. Абагян, П. Ю. Бутягин, Биофизика, 9, 180, 1964.
3. Г. И. Горюхов, Гидролизная и лесохимическая пром-сть, 1965, № 8, 13.

УДК 541.64 : 547.315.2

### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА В ПРИСУТСТВИИ $\text{CH}_3\text{TiCl}_3$ И $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl}$

*Глубокоуважаемый редактор!*

Нами найдено, что катализитическая система, состоящая из  $\pi$ -аллил-никельхлорида и метилтитантрихлорида весьма эффективна и стереоспецифична для полимеризации бутадиена.

Полимеризация бутадиена в присутствии  $\text{CH}_3\text{TiCl}_3$  и  $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl}$  в гептане при  $30^\circ$   
(Концентрация бутадиена 2 моль/л)

| Концентрации компонентов катализатора |                            | Ti/Ni | $v_{\text{нач}} \cdot 10^3$ ,<br>моль/л·мин | Микроструктура, % |                   |     |
|---------------------------------------|----------------------------|-------|---|-------------------|-------------------|-----|
| $\text{C}_3\text{H}_5\text{NiCl}$     | $\text{CH}_3\text{TiCl}_3$ |       |   | <i>цис</i> -1,4   | <i>транс</i> -1,4 | 1,2 |
| ммоль/л                               |                            |       |   |                   |                   |     |
| 2,90                                  | 4,2                        | 1,46  | 7,8   | 90,5              | 7,7               | 1,8 |
| 2,85                                  | 7,4                        | 2,60  | 32,2  | 91,9              | 6,6               | 1,5 |
| 2,98                                  | 6,7                        | 2,26  | 52,0  | 89,1              | 9,5               | 1,4 |
| 3,02                                  | 13,1                       | 4,33  | 135   | —                 | —                 | —   |
| 2,80                                  | 35,2                       | 12,60 | 175   | —                 | —                 | —   |

Процесс протекает без индукционного периода. Скорость процесса  $v$  пропорциональна концентрации мономера. Эффективность системы иллюстрируется данными таблицы.

Э. В. Кристальный, Е. В. Заболотская,  
А. Р. Гантмахер

Поступило в редакцию  
28 IV 1972