

от γ . Это свидетельствует о получении на ее основе более равномерно этерифицированного продукта.

Создание в древесной целлюлозе системы пор приводит к получению такого же равномерно этерифицированного продукта, что и на основе обычной хлопковой целлюлозы. Из рис. 2 следует, что интенсивность роста I от γ для всех пористых образцов практически такая же, как и для образцов на основе хлопковой целлюлозы. Это означает, что формирование кристаллической структуры нитроцеллюлозы в процессе нитрования древесных пористых образцов происходит по механизму, подобному механизму нитрования хлопковой целлюлозы.

Таким образом, анализируя полученный экспериментальный материал вместе с данными, представленными ранее в работе [3], можно сделать вывод о том, что пористая структура древесной целлюлозы влияет на кинетику реакции нитрования. Установлено, что имеет место экстремальная зависимость скорости нитрования от величины пористости нитруемого целлюлозного образца. Вместе с тем изменение пористости целлюлозы существенно влияет на равномерность протекания реакции этерификации в объеме нитруемого образца.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цилипогтина М. В., Тагер А. А., Тюкова И. С. // Матер. V Всесоюз. конф. по химии и физике целлюлозы. Т. 2. Ташкент, 1982. С. 73.
2. Цилипогтина М. В., Тагер А. А., Тюкова И. С., Храмова Е. П., Папина Н. В. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 8. С. 587.
3. Тагер А. А., Цилипогтина М. В., Тюкова И. С., Марченко Г. Н., Маршева В. Н., Сопин В. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 3. С. 194.
4. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии/Под ред. Киселева А. В. М., 1973. С. 448.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
15.VII.1986

УДК 541.64:547 (315.2+39)

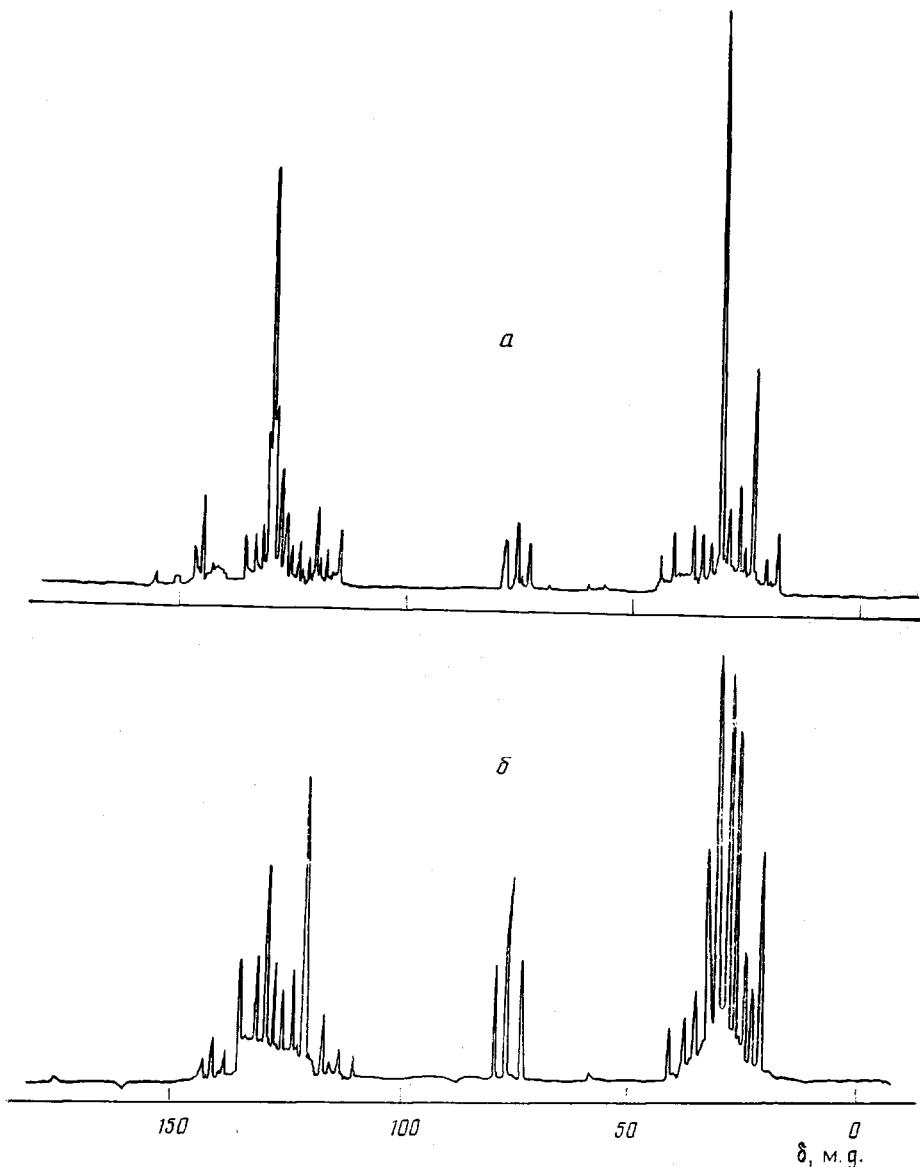
УСТАНОВЛЕНИЕ БЛОЧНОЙ СТРУКТУРЫ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОПОЛИМЕРОВ БУТАДИЕНА, АКРИЛОНИТРИЛА И МЕТАКАРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ЯМР ^{13}C

Грузинов Е. В., Паиков В. П., Гусев В. В.,
Фросин В. Н., Рыбчинская В. С.

Ранее было показано [1], что при радикальной сополимеризации в массе бутадиена-1,3 с акрилонитрилом и метакриловой кислотой в полученных олигомерах сомономеры распределяются в цепи статистически.

Нами методом ЯМР ^{13}C проведен анализ композиционной микроструктуры сополимеров близкого состава, полученных по аналогичным схемам полимеризации [2]. Сополимеры с $M \approx 4 \cdot 10^3$ различаются долей связанного акрилонитрила (10 и 25% соответственно), имеют близкое содержание метакриловой кислоты (~5,5%), адекватную микроструктуру бутадиеновой части цепи, практически совпадает их ММР.

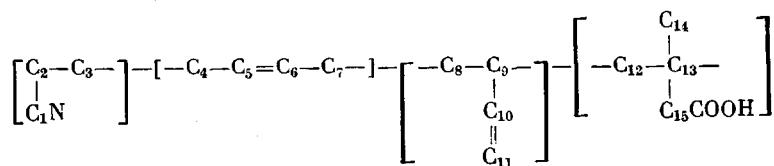
Спектры ЯМР ^{13}C 10%-ных растворов сополимеров в CDCl_3 регистрировали на спектрометре WP-80DS фирмы «Bruker» при частоте 20,115 МГц в режиме фурье-преобразования при шумовой развязке от ядер ^1H . Длительность импульса составляла 9 мкс (30°), время задержки между импульсами 1,1 с. Число сканирований 60 000. Объем памяти для накопления спектра 8 К, для воспроизведения 8 К. Хим. сдвиги отсчитывали в δ -шкале относительно тетраметилсилоана. Отнесение сигналов в спектрах проведено на основании литературных данных [3–6].



Спектры ЯМР ^{13}C низкомолекулярных сополимеров бутадиена, акрилонитрила и метакриловой кислоты при 10 (а) и 25%-ном содержании связанного акрилонитрила (б)

Спектры ЯМР ^{13}C сополимеров разного состава приведены на рисунке. Хим. сдвиги сигналов ^{13}C и их отнесение в спектрах в растворе CDCl_3 сополимеров бутадиена (Б), акрилонитрила (А) и метакриловой кислоты (М) указаны в таблице.

Для описания структуры сополимеров предложена схема нумерации атомов углерода, в которой присутствуют все основные структурно-химические элементы цепи



Хим. сдвиги сигналов, их отнесение в спектрах растворов низкомолекулярных сополимеров бутадиена, акрилонитрила и метакриловой кислоты

Отнесение сигналов	δ , м. д. в сополимере с содержанием акрилонитрила	
	10%	25%
C ₁₃ в БМБ-триадах	21,6	20,6
C ₇ в ББ-диадах (1,4-цис, звено-1,2)	24,3	24,1
C ₇ в ББ-диадах (1,4-цис, 1,4-транс)	26,9	26,7
C ₇ в ББ-диадах (транс-1,4)	29,4	29,2
C ₇ в ББ-диадах (1,4-транс, звено-1,2)	30,6	30,4
C ₈ в ББ-диадах (звено-1,2 1,4-транс)	37,6	37,3
C ₉ в изолированных звеньях-1,2	42,8	42,6
C ₁₃ в гетероатактических МММ-триадах	45,2	45,0
C ₁₁ в звеньях-1,2	113,7	113,8
C ₁ в БАБ-триадах	121,9	121,5
C ₁ в БЛА-триадах	122,6	123,7
C ₁ в ААА-триадах	124,4	124,2
C ₅ в МБМ-триадах (M, 1,4-транс, M)	125,1	125,7
C ₅ в БББ-триадах (1,4-цис)	125,5	127,4
C ₅ в БББ-триадах (1,4-транс)	128,3	128,6
C ₆ в ББ-диадах и в БББ-триадах (1,4-цис)	129,0	129,1
C ₆ в БББ-триадах (1,4-цис, 1,4-транс)	130,7	130,6
C ₆ в БББ-триадах (1,4-транс)	131,3	131,1
C ₆ в МБМ-триадах (M, 1,4-цис, M)	133,8	133,6
C ₁₅ в МММ-триадах	142,0	141,7
C ₁₄ в МММ-триадах	142,6	142,3
C ₁₅ в МБМ-триадах	155,7	155,8
C ₁₃ в БМБ-триадах	181,9	181,0
C ₁₅ в БМБ-триадах	182,7	182,0

На основании проведенного анализа микроструктуры сополимеров удалось установить наличие в них триадных блоков Б, А и М.

ЛИТЕРАТУРА

- Дмитриева Т. С., Валуев В. И., Тризна Н. Н., Шляхтер Р. А. // Каучук и резина. 1977. № 10. С. 6.
- Калаус А. Е., Кузенок Б. Е., Брыль Д. Г., Лейзерович М. Ю. // Каучук и резина. 1974. № 3. С. 5.
- Gatti G., Carbonaro A. // Makromolek. Chem. 1974. B. 175. № 5. S. 1627.
- Шапиро Ю. Е., Швецов О. К., Уставщикова Б. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 10. С. 736.
- Ebdon J. R., Kandil S. H. // J. Macromolec. Sci. A. 1980. V. 14. № 3. P. 409.
- Johnsen A., Klesper E., Wirthlin T. // Makromolek. Chem. 1976. B. 177. № 8. S. 2397.

Всесоюзный заочный институт
пищевой промышленности

Поступила в редакцию
17.VII.1986

УДК 541.64:539.199

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ МАКРОМОЛЕКУЛ В АДДИТИВНОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

Садыкова А. Ю., Аминова Р. М., Латыпова А. С.

Одним из наиболее важных аспектов теоретического изучения строения и свойств молекул методами квантовой химии является возможность предсказания отдельных физико-химических характеристик молекул.

Использование методов локализации волновых функций [1] и строгих неэмпирических методов вычисления электронного распределения отдельных молекулярных фрагментов позволяет в рамках простого аддитивного приближения изучать различные свойства больших молекул.