

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 3036037, 1962; РЖХим., 23Т187П, 1963.
2. Пат. США 3038879, 1962; РЖХим., 24Т149П, 1963.
3. Пат. США 3038880, 1962; РЖХим., 24Т150П, 1963.
4. Эль Сайд Али Хасан, Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, И. П. Лосев, Высокомолек. соед., 7, 729, 1965.
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Полиарилаты, Изд. АН СССР, 1964.
6. А. Дианин, ЖРФХО, 23, 492, 1891.
7. F. Reindel, F. Siegel, Бер., 56, 1554, 1923.
8. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, Эль Сайд Али Хасан, Высокомолек. соед., 8, 703, 1966.

УДК 664.292+678.01:54

ВИНИЛИРОВАНИЕ ПЕКТИНА

Т. К. Гапоненков, В. Л. Лапенко, Т. М. Калинина

Синтез виниловых эфиров на основе углеводов полимерного типа проводился ранее. Предлагались сложные и малоэффективные методы [1, 2]. Более успешный синтез виниловых эфиров целлюлозы был осуществлен Шостаковским с сотрудниками [3]; позднее было проведено винилирование крахмалодекстринов [4] и крахмала [5].

Задачей наших исследований в этом направлении является синтез виниловых эфиров пектина и получение на этой основе новых полимерных соединений. Пектин, как теперь установлено, представляет собой смесь полимергомологов полигалактуроновых кислот, каждое звено которых содержит две гидроксильные группы. Винилирование пектина проводили по методу Фаворского — Шостаковского ацетиленом в диоксане [6]. В сообщении приводятся данные о синтезе виниловых эфиров пектина в зависимости от условий проведения реакции винилирования и установлении степени замещения.

Пектин, содержащий до 75% галактуроновой кислоты, выдерживали в 50%-ном водном растворе KOH в течение 48 час. (опыты 1—8). В опыте 9, в отличие от предыдущих, пектин предварительно переосаждали 70%-ным спиртом. Полученные KOH-производные пектина после отжатия и многократной промывки диоксаном помещали во вращающийся автоклав емкостью 1 л и заливали диоксаном. Регулирование давления производили варьированием температуры, количества растворителя и степени насыщения реакционной смеси ацетиленом. Давление ацетилена при 20° — 19 ат. Температуру винилирования поддерживали от 120 до 160°, давление — от 60 до 320 ат. Дальнейшее повышение температуры приводило к осмолению продукта. Длительность синтеза — от 2,5 до 4 час. После окончания винилирования реакционная смесь представляла собой красно-коричневую прозрачную жидкость, которую упаривали на водяной бане при 40—50 мм. до $\frac{1}{10}$ первоначального объема. Образовавшуюся сиропообразную массу небольшими порциями при интенсивном перемешивании выливали в воду. Хлопьевидный осадок виниловых эфиров пектина, выпавший при этом, многократно промывали водой, отжимали и сушили в вакууме до постоянного веса. Таким образом, из водорастворимого пектина винилированием получено водонерастворимое производное (виниловые эфиры) (см. таблицу).

Из данных, приведенных в таблице, видно, что выход продуктов растет с повышением температуры реакции. Наибольший выход продукта наблюдался при винилировании пектина, переосажденного 70%-ным спиртом, при 160° и давлении 90 ат (опыт 9). Очевидно, переосаждение пектин-

Винилирование пектина

Опыт, №	Взято		Продолжительность винилирования, часы	Температура, °C	Давление, ат	Выход продукта		Степень замещения
	пектина, г	диоксана, мл				г	%	
1	20	500	4,0	120	60	4	16	0,30
2	20	500	4,0	130	80	5,5	22	0,36
3	20	500	4,0	140	100	6	24	0,42
4	20	500	4,0	150	120	8	32	0,54
5	30	500	4,0	140	200	12	31	0,49
6	20	750	4,0	160	320	6	24	0,45
7	30	500	4,0	160	100	16	41	0,80
8	30	500	2,5	160	100	15	38	1,30
9	30	500	3,0	160	90	28	72	1,60

на из водного раствора спиртом, ведущее к набуханию продукта, положительно сказывается на активации его молекул.

Виниловые эфиры пектина представляют собой порошки светло-желтого цвета, хорошо растворимые в спирте, ацетоне, менее растворимые в эфире, бензоле и практически не растворимые в бензине и изобутиловом спирте. Растворы виниловых эфиров пектина обесцвечивают бромную воду. Т. пл. 110—120°, $[\alpha]_D^{20} +1^{\circ}25' — +1^{\circ}30'$ (0,1—0,5 г вещества в 100 мл диоксана).

Наличие винильных групп и степень замещения определяли спектральным анализом, гидролитическим оксимированием и количественным гидрированием.

ИК-спектр, снятый на приборе UR-10 в области пропускания призмы из LiF, имеет полосы поглощения 2800—3100 cm^{-1} , соответствующие наличию винильных групп.

Гидролитическое оксимирование виниловых эфиров пектина проводили в запаянных ампулах при 60° по методу, описанному в [6]. Для анализа использовали насыщенный спиртовый раствор $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, подкисленный концентрированной HCl (1 мл на 100 мл раствора). В ампулу загружали 0,2—0,25 г вещества и 20 мл раствора гидроксиамина. Из двух параллельных опытов находили количество HCl, выделившегося при оксимировании, и на основе полученных данных вычисляли степень замещения.

Гидрирование виниловых эфиров пектина проводили с целью установления степени замещения и получения соответствующих этильных производных по методу, описанному в [6]. Во встряхиваемый реактор загружали 0,2—0,3 г вещества, 15—20 мл спирта и 1—1,5 г никеля Ренея. Спирт над катализатором предварительно насыщали водородом. Определяли расход водорода на гидрирование взятой навески вещества и вычисляли необходимое количество водорода в расчете на две винильные группы каждого звена винилового эфира пектина. Из полученных данных рассчитывали степень замещения.

Раствор, содержащий гидрированный продукт, фильтровали и вакуумировали. Получено порошкообразное вещество желтого цвета, т. пл. 110—116°, выход 70%.

Данные об определении степени замещения методами гидролитического оксимирования и каталитического гидрирования довольно близки; их средние значения приведены в таблице.

Степень замещения зависит от условий проведения реакции винилирования. Наибольший выход продукта соответствует высшей степени замещенности (опыт 9).

Выводы

1. Из пектина и ацетилена синтезированы виниловые эфиры.
2. Методами спектрального анализа, гидролитического оксимирования, катализитического гидрирования установлено наличие винильных групп и определена степень замещения.
3. Изучены условия процесса винилирования пектина.

Воронежский сельскохозяйственный
институт

Поступила в редакцию
13 XI 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Штишевский, Н. А. Оболонская, Н. И. Никитин, Ж. прикл. химии, 24, 1045, 1951.
2. С. Н. Ушаков, И. М. Геллер, Авт. свид. № 63682, 1940.
3. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Л. В. Цымбал, Ж. общ. химии, 26, 739, 1956.
4. В. Лапенко, Краткие сообщения и рефераты докладов научной конференции химического факультета. Изд. ВГУ, 1962, стр. 33.
5. J. Vegguy et al., Industr. and Engng. Chem., 55, 318, 1963; J. Vegguy et al., J. Organ. Chem., 29, 2619, 1964.
6. М. Ф. Шостаковский. Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, 1952.

УДК 678.01:53+678.675

О ТЕПЛОВОМ ЛИНЕЙНОМ РАСПРОШИРЕНИИ ОРИЕНТИРОВАННЫХ КАПРОНОВЫХ ВОЛОКОН

Ю. М. Малинский, В. В. Гузев, В. А. Каргин

В работе [1] были рассмотрены обратимые изменения длины ориентированных капроновых волокон при изменении температуры в интервале $20 \div 70^\circ$. Было показано, что величина сокращения при нагревании зависит от величины предварительной вытяжки и от степени кристалличности. Аналогичные результаты были получены и на полипропиленовом ориентированном волокне [2]. Эти результаты относились к температурной области, лежащей выше температуры стекловления аморфной части фибрилл волокна. Интересно также проследить изменение длины волокон при нагревании при более низких температурах. В настоящей работе изучена температурная зависимость длины капроновых волокон с различной предварительной вытяжкой в интервале температур $-20 \div 35^\circ$.

Методики экспериментов

Приготовление образцов волокон. Опыты проводили с изотропным и вытянутыми в 1,5–4,5 раза волокнами. Волокна, вытянутые в 1,5–2,5 раза, получали из изотропного волокна (диаметром $\sim 0,85$ мм) вытяжкой при 100° со скоростью $\sim 10\%/\text{мин}$ в специальном приборе. Такие условия вытяжки обеспечивали получение равномерного по толщине волокна, минуя процесс образования «шейки». Волокна с 3–4,5-кратной вытяжкой растягивали вручную. Волокна со степенью вытяжки, большей чем в 4,5 раза, можно получить только при вытяжке при более высокой температуре [1]; такие волокна в данной работе не исследовали. После вытяжки все волокна подвергали нагреванию при 100° в течение 5 час. при постоянной длине, а затем выдерживали при 50° в свободном состоянии 6–7 час. После такой тепловой обработки все изменения длины волокон в интервале $-20 \div +35^\circ$ были обратимыми.

Изучение зависимости длины волокна от температуры. Методика описана в работе [1]. Для того чтобы избежать изменения содержания влаги в волокне во время опыта, его запаивали в тонкостенном капилляре, который к тому же предотвращал изгибание волокна. Скорость изменения температуры составляла 1 град/мин. Теплоносителем в термостате служил спирт, который охлаждался сухой углекислотой.

Коэффициент линейного расширения β при нагревании волокна от T_1 до T_2 рассчитывали по формуле

$$\beta = \frac{L_2 - L_1}{L_1(T_2 - T_1)}$$

где L_1 — длина образца при температуре T_1 , L_2 — длина образца при T_2 . Длину волокна измеряли с точностью 0,01 мм.