

3. Г. А. Баранова, Н. Н. Корнеев, Б. А. Крендель, Л. Л. Стоцкая. Высокомолек. соед., А9, 1263, 1967.
 4. G. Bussi, T. Schimopazz. J. Polymer Sci., C7, 203, 1964.
 5. В. И. Клейнэр, Диссертация, 1969.

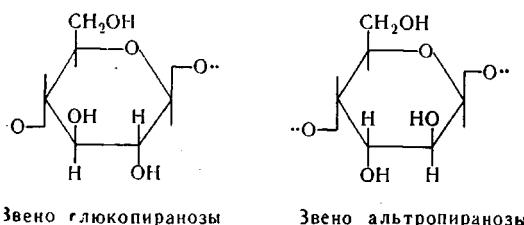
УДК 678.54:541.64

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АЦЕТИЛИРОВАНИЯ
СМЕШАННЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЗВЕНЬЯ
ГЛЮКО- И АЛЬТРОПИРАНОЗЫ**

И. Л. Войтенко, Л. С. Гальбрейх, З. А. Роговин

Ранее было сообщено [1] о синтезе ангидропроизводных целлюлозы, содержащих в отдельных звеньях макромолекулы 2,3-ангидроциклы. Раскрытие α -окисных циклов в полисахариках этого типа позволяет, как показано в [2, 3], получить смешанные полисахариды, содержащие кроме глюкопиранозы звенья с иной конфигурацией атомов C-2 и C-3, а именно, звенья альтропиранозы.

Взаимное расположение вторичных OH-групп в глюко- и альтропиранозных звеньях показано ниже



До настоящего времени не проводилось исследование влияния различного пространственного расположения OH-групп в элементарном звене полисахарида на реакционную способность этих групп при синтезе различных производных.

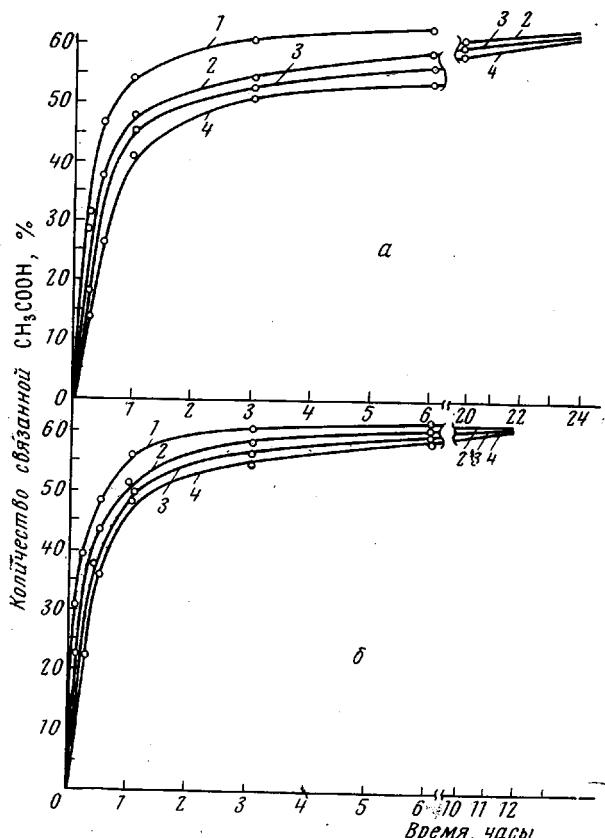
В данной статье приведены основные результаты, полученные при сравнительном изучении процесса ацетилирования целлюлозы и смешанного полисахарида, содержащего от 10 до 30 мол. % звеньев альтропиранозы. Для устранения различий в структуре исследуемого полисахарида и целлюлозы ацетилированию подвергали так называемую «микрокристаллическую целлюлозу» в виде порошка, полученного частичным гидролизом свежесформованного вискозного штапельного волокна [4].

Ацетилирование проводили как в среде бензола, так и метиленхлорида [5]. Полученные данные приведены на рисунке. Как видно из этих данных, смешанный полисахарид, содержащий наряду с глюкопиранозными звеньями звенья альтропиранозы, ацетилируется медленнее, чем целлюлоза. С увеличением количества альтропиранозных звеньев время, требуемое для завершения реакции, увеличивается. Более низкая скорость ацетилирования звеньев альтропиранозы обусловлена, по-видимому, возможностью аксиального расположения OH-групп в звеньях альтропиранозы у C-2 и C-3 атомов в конформации C1 или у C-6 в конформации 1C, которые у моносахаридов этифицируются медленнее [6], чем экваториальные OH-группы глюкопиранозного звена.

Различное пространственное расположение гидроксильных групп в элементарном звене молекулы полисахаридов изменяет растворимость полуляемых ацетатов. Если триацетат целлюлозы полностью растворим в ме-

тиленхлориде, то растворимость триацетата смешанного полисахарида, содержащего 20 мол. % звеньев альтрозы, в тех же условиях составляет 70%, а при увеличении количества альтропиранозных звеньев до 40 мол. % — ~30%.

Аналогичная закономерность сохраняется и для частично омыленных ацетатов смешанных полисахаридов. Если вторичный ацетат целлюлозы, содержащий 54—56% связанный уксусной кислоты, полностью растворим



Влияние содержания альтропиранозных звеньев в молекуле смешанного полисахарида на скорость ацетилирования в среде метиленхлорида (а) и бензола (б):

1 — целлюлоза, 2—4 — смешанный полисахарид, содержащий 10 (2), 25 (3) и 30 (4) мол.-% альтропиранозных звеньев

в ацетоне, то ацетат смешанного полисахарида, содержащего 20 мол. % звеньев альтропиранозы, растворим в ацетоне на 80%, а при увеличении их количества до 40 мол. % — на 70%.

Приведенные данные дают возможность сделать вывод, что растворимость эфиров исследуемого полисахарида определяется не только количеством введенных ацетильных групп, но и взаимным расположением заместителей в пиранозном цикле.

Этот вывод подтверждают также результаты, полученные при определении растворимости целлюлозы и смешанного полисахарида в медноаммиачном растворе. Если целлюлоза быстро и полностью растворяется в указанном растворителе, то растворимость в тех же условиях смешанного полисахарида, содержащего 25 мол. % альтропиранозных звеньев, не превышает 50%, а при увеличении содержания звеньев альтропиранозы до 40 мол. % растворимость смешанного полисахарида понижается до 25—

30%. Этот факт можно объяснить следующим образом. Как известно [7], образование медноаммиачного комплекса целлюлозы, являющееся предварительным условием для ее растворения, возможно только при расстоянии между атомами кислорода соседних OH-групп не более 3 Å. Если альтропиранозные звенья в молекуле полисахарида находятся в конформации 1C, это расстояние должно составлять 3,45, а в конформации C1 — 3,71 Å; следовательно, образование комплекса в этих условиях не представляется возможным.

Выводы

1. Проведено сравнительное исследование ацетилирования целлюлозы и смешанного полисахарида, содержащего звенья глюко- и альтропиранозы. Показано, что изменение пространственного расположения вторичных OH-групп уменьшает скорость ацетилирования смешанного полисахарида по сравнению с целлюлозой и понижает растворимость получаемых первичных и вторичных ацетатов этого полисахарида.

2. Показано, что в отличие от целлюлозы смешанные полисахариды, содержащие 20—40 мол. % альтрозы, не растворяются полностью в медноаммиачном растворе. Приведено возможное объяснение полученных результатов.

Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
11 XII 1969

ЛИТЕРАТУРА

- Г. Н. Смирнова, Л. С. Гальбрайх, А. И. Поляков, З. А. Роговин, Химия природных соед., 1, 3, 1966.
- Г. Н. Смирнова, Л. С. Гальбрайх, А. И. Поляков, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 8, 1396, 1966.
- Л. С. Гальбрайх, З. А. Роговин, М. К. Белякова, С. И. Полухина, Makromolek. Chem., 122, 38, 1969.
- Encyclop. Polymer Sci. and Technol., 3, 285, 1965.
- Э. Л. Аким, Химия и технология производных целлюлозы, Владимир, 1968, стр. 224.
- G. O. Aspinall, G. Zweifel, J. Chem. Soc., 1957, 2271.
- R. E. Reeves, Advances Carbohydr. Chem., 6, 107, 1951.

УДК 678(743+744):536.4

ВЛИЯНИЕ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА НА ТЕРМИЧЕСКОЕ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Г. И. Бурлакова, Л. Н. Малышев, И. К. Пахомова,
Г. Т. Федосеева

Широкое использование различных полимеров и мономеров акрилового ряда в качестве модифицирующих добавок к поливинилхлориду (ПВХ) обусловлено стремлением, с одной стороны, облегчить его переработку, а с другой — улучшить комплекс физико-механических свойств, внешний вид, прозрачность и погодостойкость получаемых изделий [1—3].

Главной особенностью переработки смесей полимеров является различие в характере протекания процессов их разложения. Основной реакцией для ПВХ в этом случае является дегидрохлорирование, в то время как, например, полиметилметакрилат (ПММА) деструктирует с разры-