

Данные рис. 3 показывают, что температура стеклования (T_g) пластифицированного поливинилхлорида с увеличением содержания алюминиевой пудры изменяется незначительно (кривая 2 на рис. 3); с увеличением содержания силикагеля T_g повышается более существенно (кривая 1 на рис. 3), что согласуется с данными, полученными при изучении других полимеров [2]. Повышение T_g можно отнести за счет снижения подвижности цепей и начальных вторичных структур, обусловленное взаимодействием с поверхностью макрочастиц силикагеля.

На рис. 4 показано изменение свойств пластифицированных систем в зависимости от количества наполнителя — вермикулита.

Из рис. 4 видно, что введение вермикулита снижает разрывную прочность и относительное удлинение образцов, поэтому вермикулит может быть отнесен к категории типичных инертных наполнителей. Однако положительным качеством вермикулита (зонолита), как наполнителя, является возможность получения на его основе поливинилхлоридных пленок малого объемного веса, с красивым внешним видом и пониженной горючестью.

В ы в о д ы

1. Исследование влияния добавок силикагеля, алюминиевой пудры и вермикулита (зонолита) на физико-механические свойства и температуру стеклования пластифицированного поливинилхлорида показало, что алюминий, вермикулит, а также силикагель (при малом содержании) являются инертными наполнителями, снижающими предел прочности при растяжении и относительное удлинение. Большие добавки силикагеля, наоборот, позволяют повысить разрывную прочность образцов.

2. Высказано предположение, что увеличение прочности пластифицированного ПВХ с большим содержанием силикагеля является результатом образования в системе непрерывной объемной «сетки» из макрочастиц силикагеля и поливинилхлорида за счет небольшого числа водородных связей типа —ОН...Cl.

3. Показано, что изменение температуры стеклования образцов под действием указанных наполнителей зависит от количества и типа наполнителей и существенно повышается лишь для систем с силикагелем, поскольку в этом случае снижение подвижности цепей полимера и простейших вторичных структур, обусловленное взаимодействием с поверхностью частиц силикагеля, очевидно, наибольшее.

Л и т е р а т у р а

- [1] В. А. Каргин, Н. А. Платэ, В. Г. Журавлев, В. П. Шибяев, *Высокомол. соед.*, 4, 650 (1961). — [2] Ю. С. Линатов, *ДАН СССР*, 143, 1142 (1962). — [3] В. А. Воскресенский, С. С. Шакирзянова, *ЖПХ*, XXXV, 217, 1962; XXXV, 1145 (1962). — [4] В. А. Каргин, Т. И. Соголова, *Высокомол. соед.*, 2, 1098 (1960). — [5] M. Kriis, *Kunststoffe*, 49, 679 (1959). — [6] Б. Я. Тайтельбаум, *Высокомол. соед.*, 5, 655 (1962); 6, 130 (1961). — [7] П. П. Кобеко. *Аморфные вещества*. Изд. АН СССР, М.—Л. (1952). — [8] Н. Г. Ярославский, *ЖФХ*, 24, 68 (1950). — [9] Б. Догадкин, Н. Пенёковская, *Колл. ж.*, 14, 250, 346 (1952).

Поступило в Редакцию
3 июня 1965 г.

МИКРОМЕТОД СОВМЕСТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВАНИЛИНА И ВАНИЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ПРОДУКТАХ ЩЕЛОЧНОГО НИТРОБЕНЗОЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ

И. В. Сенько и В. М. Резников

Важнейшими компонентами продуктов щелочного нитробензольного окисления лигнина хвойных являются ванилин и ванилиновая кислота. В настоящее время существует ряд микрометодов определения ванилина без очистки продуктов окисления [1-3], а ванилиновую кислоту анализируют после сложной очистки и фракционирования реакционной смеси [4-9]. Подобный метод анализа, как признают сами авторы [4-8], нельзя считать количественным. Кроме того, сложная очистка смеси позволяет определять ванилиновую кислоту лишь при наличии относительно больших навесок исходного материала. Между тем очень часто возникает необходимость работы с микроколичествами лигнина и тогда микрометоды становятся неприемлемыми.

В связи с этим нами был разработан метод определения ванилиновой кислоты без предварительной очистки и фракционирования продуктов нитробензольного окисления. Предлагаемый метод дает возможность совместно с ванилиновой кислотой определять ванилин.

Нитробензольное окисление. В автоклав из нержавеющей стали емкостью 5 мл загружается 20—25 мг лигнина, 0.12 мл нитробензола и 2 мл 2 н. раствора едкого натра. Для окисления был выбран режим, рекомендованный Леопольдом [4], как оптимальный: время 2 часа, температура 180° при непрерывном встряхивании. По окончании окисления автоклав охлаждается холодной водой, и его содержимое подвергается центрифугированию.

Разделение продуктов окисления. Для выделения ванилина и ванилиновой кислоты из продуктов щелочного нитробензольного окисления используется ступенчатая бумажная хроматография с применением двух систем растворителей.

Применяется бумага Ленинградской фабрики марок М и С, пропитанная фосфатным буфером с $pH=7.8$. Разделение осуществляется следующим образом: 0.01—0.02 мл осветленного центрифугированием щелочного раствора наносится на полоски хроматографической бумаги размером 3×50 см, просушивается на воздухе и помещается в камеру с кислым растворителем состава бутанол : уксусная кислота : вода = 4 : 1 : 5. Этот растворитель обеспечивает движение смеси альдегидов и кислот со старта, которые перемещаются, не разделяясь, вместе с фронтом растворителя. Для лучшего центрифугирования веществ был применен метод 2-кратного восходящего хроматографирования: сначала в течение 12 часов, а затем после высушивания еще 7—8 часов. По истечении заданного времени полоски бумаги извлекаются из хроматографической камеры, подсушиваются на воздухе и помещаются в камеру с другим растворителем, обеспечивающим выделение ванилина и ванилиновой кислоты из смеси веществ. Состав растворителя петролейный эфир (т. кип. 100—120°): дибутиловый эфир : уксусная кислота : вода = 6 : 1 : 1 : 1. Время хроматографирования 24 часа. После извлечения из камеры растворитель удаляется высушиванием на воздухе (1—2 часа) или в токе теплого воздуха в течение 20—30 минут. Положение пятен устанавливается по их флуоресценции в ультрафиолетовом свете. Были обнаружены 4 пятна с $R_f=0.09$, 0.43, 0.5, 0.86.* Пятно с $R_f=0.09$ соответствует ванилиновой кислоте (яркая сиреневая флуоресценция); пятно с $R_f=0.43$ — ванилин (темно-фиолетовая, малоинтенсивная флуоресценция), остальные два пятна не идентифицированы. Кроме того, положение пятен может быть обнаружено на контрольной полоске бумаги при проявлении 2,4-динитрофенилгидразином (альдегиды) и диазотированной сульфаниловой кислотой (кислоты).

Количественное определение ванилиновой кислоты. Соответствующий участок хроматограммы с пятном ванилиновой кислоты вырезается и элюируется 5 мл спирта в течение 3—4 часов в пробирке с притертой пробкой. Рядом с пятном кислоты (по ходу хроматограммы выше пятна) вырезается прямоугольник тех же размеров и аналогично обрабатывается. Этот элюат выполняет функцию «холостой» пробы. Оптическая плотность элюата ванилиновой кислоты измеряется на спектрофотометре СФ-4А по отношению к «холостой» пробе при длине волны 252 мμ и толщине слоя 1 см.

Концентрация кислоты определяется по калибровочной кривой, построенной при $\lambda=252$ мμ для концентраций кислоты от 1 до 8 γ в 1 мл.

Аналогично определяется ванилин. Оптическая плотность растворов ванилина измеряется при $\lambda=280$ мμ и толщине слоя 1 см.

При анализе модельных смесей средняя относительная ошибка в определении ванилиновой кислоты в указанном интервале концентраций составила $\pm 3-4\%$, ванилина $\pm 4-5\%$. При анализе продуктов окисления лигнина относительное отклонение от среднего значения составило для ванилина $\pm 1.5-2\%$, для кислоты $\pm 5-7\%$.

Л и т е р а т у р а

- [1] J. E. Stone, M. J. Blundell, Anal. Ch., 23, 771 (1951). — [2] Р. З. Пен, ЖАХ, 20, 2, 277 (1965). — [3] Л. А. Кодица, ДАН СССР, 129, 6 (1959). — [4] B. Leopold, Acta Chem. Scand., 4, 1523 (1950). — [5] K. Freudenberg, W. Lautsch, K. Engler, Ber., 73, 167 (1940). — [6] А. А. Соколова, Е. В. Назарьева и Л. А. Семакова, ЖПХ, XXXIV, 9, 2084 (1961). — [7] B. Leopold, Acta Chem. Scand., 39, 6 (1952). — [8] Anton V. Wasek, K. Krazl, Ber., 76, 891 (1943). — [9] C. Pew, J. Am. Chem. Soc., 77, 2831 (1955).

Поступило в Редакцию
16 декабря 1966 г.

* Значения R_f рассчитывались от положения пятна смеси веществ на линии второго старта.