

мысль о том, что, очевидно, температура начала процесса образования муллита лежит ниже этой границы, но обнаружить это не удается вследствие высокой дисперсности продукта и, видимо, сильно дефектной кристаллической решетки.

3. Добавка катионов II группы периодической системы к спектрально-чистому алюмосиликатному гелю при температуре 1350° значительно ускоряет процесс муллитообразования, но не доводит массы до спекания.

Катионы других групп периодической системы Ti^{4+} , Zr^{4+} , Mn^{2+} , V^{3+} при 1350° существенного влияния на ход процесса муллитообразования не оказывают. Элементы VIII группы периодической системы Fe^{3+} и Ni^{2+} замедляют процесс муллитообразования.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] П. П. Будников, Т. Н. Кешисян, В. К. Яновский, ДАН СССР, 138, 2, 365 (1961). — [2] Н. А. Торопов, Ф. Я. Галахов, ДАН СССР, XXVIII, 2 (1951). — [3] Н. А. Торопов, Ф. Я. Галахов, Изв. АН СССР, ОХН, 1 (1958). — [4] П. П. Будников, С. Г. Тресвятский, В. И. Кушаковский, ДАН СССР, XCIII, 281 (1953). — [5] М. Ф. Назаренко. Автореф. докт. диссерт. (1962). — [6] J. H. Welch. VII th International Ceramic Congress (1960). — [7] S. Agramaki, R. Roy, J. Amer. Ceram. Soc., 45, 5 (1962). — [8] П. П. Будников и В. И. Кушаковский, ЖПХ, XXXV, 10, 2146 (1962). — [9] А. В. Безносикова. Автореф. канд. диссерт. (1954). — [10] П. П. Будников, К. М. Шмуклер, ЖПХ, XIX, 10—11, 1029 (1946). — [11] G. Gelsdorf, H. Müller-Hesse, H. E. Schwietze, Sprechsaal, 93 (1960). — [12] J. E. Fenstermacher, F. A. Hummel, J. Amer. Ceram. Soc., 44, 6 (1961). — [13] А. И. Китайгородский. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. Гостехиздат. М. (1952).

Поступило в Редакцию
2 октября 1962 г.

О ЛИГНИНЕ, ВЫДЕЛЕННОМ ПО СПОСОБУ БЬЕРКМАНА ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ЕЛИ СИБИРСКОЙ *

В. М. Резников и Г. Д. Понуров

Сибирский технологический институт, г. Красноярск

Гидролизный лигнин по своим свойствам значительно отличается от природного, а поиски путей утилизации этого многотоннажного побочного продукта гидролиза древесины требуют знания его структуры. Поэтому явление кислотной конденсации или инактивации лигнина привлекает внимание многих исследователей.

* Сообщение I из серии работ по исследованию процесса кислотной конденсации лигнина.

Предложено несколько весьма противоречивых гипотез механизма этой реакции [1-8]. Однако все согласны с тем, что при кислотной конденсации происходит укрупнение молекулы лигнина с образованием новых углерод-углеродных связей.

Знание сущности инактивации лигнина необходимо также для выяснения механизма делигнификации древесины, где процессы растворения и конденсации конкурируют. О том, какие функциональные группы вовлекаются в этот процесс, единого мнения нет. Например, в то время как большинство ученых считает, что и в сульфонировании и в конденсации лигнина принимают участие одни и те же группы [9], Цыпкина и Атапина [10] утверждают, что эти реакции идут за счет разных функциональных групп.

Авторы в настоящем исследовании поставили себе задачу проследить изменение в содержании основных функциональных групп лигнина в условиях гидролиза древесины разбавленными кислотами (0.5—1%). Систематические исследования по этому вопросу отсутствуют, а имеющиеся разрозненные работы противоречивы. Адлер, Пеппер и Эриксоо [11] изучали ацидолиз препаратов диоксанлигнина и лигнина Бьеркмана из ели и нашли, что после обработки лигнина раствором 0.2 н. соляной кислоты в среде диоксан—вода происходит увеличение количества фенольных гидроксиллов.

К противоположным выводам пришли Мацугу и Шираива [12]. Они не отметили при гидролизе мягких пород древесины каких-либо изменений содержания фенольных гидроксиллов.

Нами в качестве объекта исследования взят лигнин ели сибирской (*Picea obovata*), выделенный по способу Бьеркмана [13], с некоторыми изменениями в методе.

Этот препарат наиболее близок по своим свойствам к природному лигнину [14] и, кроме того, при работе с изолированным лигнином исключается возможность его конденсации с полисахаридами и экстрактивными веществами древесины. Поскольку работа по выделению лигнина отличается рядом особенностей, а условия специфичны (конструкция мельницы, исходное сырье, растворитель, очистка), авторы считают полезным ознакомить широкий круг исследователей, работающих в области химии лигнина, с полученными результатами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метод выделения лигнина. В качестве исходного сырья использовали опилки из свежесрубленного дерева. Опилки сушили в вакуумном шкафу при 30° до влажности 2—3%. Высушенная древесина измельчалась на вибрационной мельнице М-10 в течение 1.5—2 часов.

Отбиралась фракция древесной муки, проходящая через сито с размерами отверстий 0.6 мм. Мука экстрагировалась спирто-бензольным азеотропом в течение 20 часов и затем этанолом в течение 30 часов в аппарате Сокслета. В процессе такой обработки удаляются экстрактивные вещества и низкомолекулярная часть лигнина. После сушки на воздухе мука досушивалась в вакуум-эксикаторе над пятиокисью фосфора в течение 7—10 дней с периодической заменой осушителя. Основной размог осуществлялся на мельнице М35Л. В каждую из четырех камер загружались стальные шарики на $\frac{2}{3}$ ее объема и 4 г древесной муки, затем в камеру заливался толуол. Время размола 15 часов. Амплитуда колебаний 4 мм. После размола диспергированная в толуоле мука раз-

гружалась в соответствующую емкость через металлическую воронку с сеткой. Камера споласкивалась, а шарики немедленно промывались на сетке воронки свежим толуолом. Высыхание муки не допускается. Толуол отделялся центрифугированием, после чего древесная мука переносилась в склянку с водным ацетоном (содержание воды 13—15%) и оставлялась для извлечения лигнина на неделю при постоянном перемешивании. На 10 г муки требуется 150 мл экстрагента. Древесная мука отделялась от раствора лигнина в ацетоне центрифугированием.

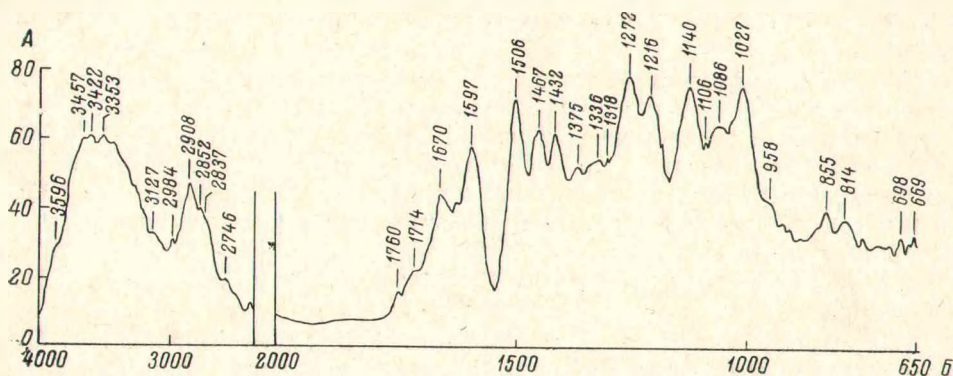


Рис. 1. Инфракрасный спектр лигнина.

А — поглощение (%), Б — частота (см^{-1}).

Ацетоновый раствор лигнина выпаривался досуха на водяной бане под вакуумом; остаточное давление 20 мм рт. ст., температура 30—50°. Остаток растворялся в 90%-й уксусной кислоте (20 мл кислоты на 1 г лигнина) и высаживался по каплям в дистиллированную воду при энергичном перемешивании (250 мл воды на 1 г лигнина). Осадок отделялся центрифугированием и промывался дистиллированной водой. Лигнин сушился в вакуум-эксикаторе и затем растворялся в смеси дихлорэтан—этанол (2 : 1). Раствор центрифугировался и высаживался по каплям при перемешивании в свежеперегранный диэтиловый эфир (250 мл эфира на 1 г лигнина). Отделение осадка от эфира осуществлялось на стеклянном фильтре № 3. Эта операция может быть проведена центрифугированием, если центрифуга снабжена двигателем во взрывобезопасном исполнении.

Лигнин еще раз промывался свежим эфиром, гексаном или петролейным эфиром и сушился вначале на воздухе, а затем в вакуум-эксикаторе над пятиокисью фосфора и парафиновой стружкой.

Физические свойства препарата. Лигнин, выделенный из ели сибирской, представляет собой порошок светло-серого цвета, хорошо растворим в диметилформамиде, в смесях ацетон—вода (85 : 15), диоксан—вода (95 : 5), дихлорэтан—этанол (2 : 1), в 90%-й уксусной кислоте и разбавленной щелочи. Все растворы окрашены в светло-коричневый цвет. Молекулярный вес 28 700.

Молекулярный вес определялся осмометрически. Измерение осмотического давления растворов лигнина в диметилформамиде проводилось статическим методом в осмометре с двумя мембранами. В качестве мембраны использовалась пленка типа ультрацеллофильтр «fein». Полученные данные подвергались математической обработке с помощью метода наименьших квадратов.

Инфракрасный абсорбционный спектр лигнина показан на рис. 1. Инфракрасный спектр* получен на ИК-спектрометре ИКС-14: в области 2000—4000 см⁻¹ на призме из LiF, в области 650—2000 см⁻¹ на призме из NaCl. Лигнин запрессовывался в KBr, толщина пластинки 80—90 м, концентрация препарата 3%.

Ультрафиолетовый абсорбционный спектр лигнина показан на рис. 2. Ультрафиолетовый спектр получен на спектрофотометре СФ-4. Для спектрографирования приготавливался 0.034%-й раствор лигнина в диоксане. Измерения проводились в области длин волн 200—400 м, при толщине слоя 0.206—19.98 мм. Коэффициент молярного поглощения рассчитывался на фенилпропановую единицу 196.

Химический состав. Элементарный состав: 63.54% С, 6.26% Н, 30.20% О; содержание углеводов 5.9%. Вес фенилпропановой структурной единицы вместе с углеводами равен 196.6.

Если принять, что углеводы состоят из ²/₃ гексозанов и ¹/₃ пентозанов [14], формула для фенилпропановой структурной единицы выглядит следующим образом: C₉H_{8.70}O_{2.39}(ОСН₃)_{0.98}.

Содержание основных функциональных групп: метоксильные группы — 15.15%; по Фибоку и Швапаху [15], в модификации Филиповика и Стефанака [16], гидроксильные группы — 12.07%; по Верлею и Бёлзингу [17], фенольные гидроксилы — 2.59%; методом высокочастотного титрования [18], бензиловые спиртовые группы, свободные и стерифицированные — 3.53%; метилированием абсолютным метанолом в присутствии 0.5% хлористого водорода, по Адлеру и Гиреру [19], в модификации Экмана [20], карбонильные группы — 3.44%; восстановлением боргидридом натрия, по Гиреру и Зёдербергу [21].

С хинонмонохлоримидом препарат дает интенсивное синее окрашивание [22].

Обсуждение полученных результатов

Размол в вибрмельнице. Для окончательного размола использовалась вибрационная мельница М35Л. Так как при размолке необходимо обеспечить возможно низкую температуру, камеры мельницы были оборудованы водяным охлаждением. Максимальная температура отходящей воды не превышала 25—30°.

Нужно отметить, что конструкция мельницы не позволяет осуществить достаточного охлаждения подшипников рабочей головки, поэтому через 2 часа работы агрегат приходится останавливать на 10—15 минут.

Мельница М35Л оказалась более эффективной по сравнению с мельницей, применяемой Бьеркманом. Размол в одну ступень в течение 15 часов при загрузке 16 г обеспечивал выход препарата 25% (от лигнина Класона) независимо от того, какой экстрагент использовался:

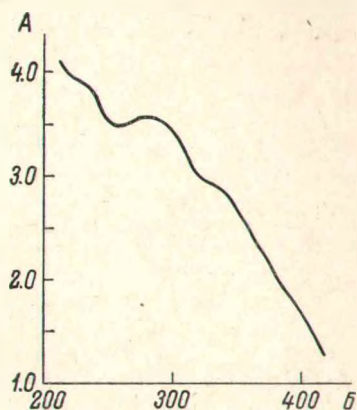


Рис. 2. Ультрафиолетовый спектр лигнина.

A — значение lg ε, B — длина волны (мк).

* Снят Л. С. Соловьевым и Ю. С. Пилипчуком в институте физики Сиб. отд. АН СССР, г. Красноярск.

диоксан или ацетон. Бьеркман же осуществлял окончательный размол в две ступени: первая ступень в течение двух-трех дней, вторая ступень 40 часов. При этом был получен выход препарата 35%.

Зависимость выхода лигнина от времени размолы для амплитуды 2 мм показана на рис. 3. Увеличение времени размолы свыше 15 часов нецелесообразно, так как каждый последующий час размолы дает сравнительно малый прирост выхода препарата.

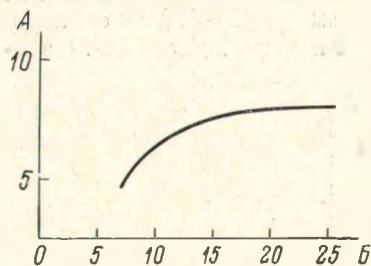


Рис. 3. Зависимость выхода лигнина от времени размолы для амплитуды 2 мм.

А — выход (%), Б — время (час.).

Зависимость выхода лигнина от амплитуды колебаний рабочей головки мельницы показана на рис. 4. Амплитуда может быть доведена до 5 мм, однако при таком режиме корпус мельницы подвержен сильной вибрации, приводящей к поломкам.

На рис. 5 показана зависимость выхода препарата в процентах (кривая 1) и в граммах (кривая 2) от величины загрузки древесной муки. Точка пересечения кривых дает значение оптимальной загрузки, которая равна 16 г (по 4 г в каждую камеру).

Экстрагирование и очистка. В своей работе Бьеркман для экстракции лигнина в качестве растворителя использовал водный диоксан. По нашим наблюдениям, диоксан как экстрагент обладает рядом серьезных недостатков: а) очистка диоксана достаточно сложна и в то же время даже в тщательно очищенном растворителе при хранении в течение нескольких дней накапливаются перекиси, которые реагируют с лигнином; б) при выпаривании диоксанового раствора лигнина остаток получается в виде темно-бурой смолки вследствие осмоления части препарата. При освобождении от продуктов осмоления часть лигнина теряется.

Отмеченные недостатки послужили причиной поисков другого растворителя. Таким растворителем оказался ацетон, являющийся одним из самых распространенных и эффективных нейтральных органических растворителей; Фрейденберг [14] указывает на возможность извлечения лигнина из тонкоразмолотой древесины с помощью ацетона.

Использование ацетона в качестве экстрагента имеет ряд преимуществ по сравнению с диоксаном. Во-первых, исключается окисление и осмоление лигнина; во-вторых, при работе с ацетоном отпадает необходимость в многоступенчатой экстракции, рекомендуемой Бьеркманом. Эта трудоемкая операция не пужна, так как ацетон извлекает почти все возможное количество лигнина в одну ступень. Что же касается небольших количеств толуола, переходящих из муки в экстракт, то он в дальнейшем улетучивается вместе с водой при упаривании, так как образует с ней низкокипящую азеотропную смесь.

Максимальный выход лигнина достигается при применении 85%-го водного ацетона. Количество воды в растворителе, вероятно, не влияет на содержание углеводов в лигнине. Это подтверждается тем, что препараты, полученные экстракцией 85, 90 и 95%-м водным ацетоном во всех трех случаях содержат 14.9—15.1% метоксильных групп.

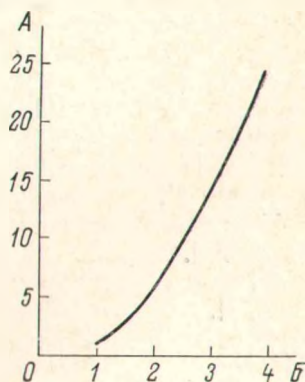


Рис. 4. Зависимость выхода лигнина от амплитуды колебаний рабочей головки.

А — выход (%), Б — амплитуда (мм)

Физические свойства

Молекулярный вес.* Найденный молекулярный вес нефракционированного лигнина (28 700) почти в 3 раза превышает данные, приводимые Беркманом.

Это объясняется тем, что при определении молекулярного веса осмотическим методом с использованием в качестве мембраны ультрацеллофильтров типа «fein» низкомолекулярная фракция лигнина диффундирует через мембрану, повышая тем самым значение среднего молекулярного веса.

При определении молекулярного веса того же препарата лигнина, освобожденного от низкомолекулярной фракции ультрафильтрацией, найден среднечисленный молекулярный вес 200 000.

Инфракрасный спектр. ИК-спектр суспензии лигнина Беркмана в вазелиновом масле описан Гергертом [23], который нашел 14 полос различной интенсивности.

Области 3000—2700 см⁻¹ и 1470—1350 см⁻¹ им не были описаны, так как в этой части спектра очень сильно лигнин поглощает вазелиновое масло. Нами в лигнине Беркмана найдено более 40 полос поглощения. Особенно интересны области, отсутствующие в спектре, приведенном Гергертом, на которые приходится колебания метильных и метиленовых групп. Эти группы не определяются прямыми химическими методами, и их идентификация и количественная оценка по существу возможны только с помощью ИК-спектров. Здесь найдены полосы 2984, 2908, 2852, 2837 см⁻¹ — область валентных колебаний — С—Н-связей в метильных и метиленовых группах; 1467, 1462 см⁻¹ — область деформационных колебаний тех же связей.

Анализ и идентификация основных полос лигнина Беркмана должны послужить предметом дальнейших исследований.

Ультрафиолетовый спектр. УФ-спектр почти тождествен описанному Беркманом. Найдены три полосы: одна с четко выраженным максимумом при 280 мμ, две в виде изгиба кривой — 230 мμ и 338 мμ. Полосы 230 мμ и 280 мμ типичны для поглощения двухатомных фенолов и их эфиров. Они несомненно обязаны своим происхождением гваяциловой группировке лигнина. Пологий ход кривой после 300 мμ и полоса, обозначившаяся в виде изгиба при 338 мμ, говорят о том, что молекула лигнина содержит и другие хромофорные группировки.

Аулин-Эрдтман [25] полагает, что полоса в области 330—340 мμ является следствием наличия в лигнине сопряженных систем типа

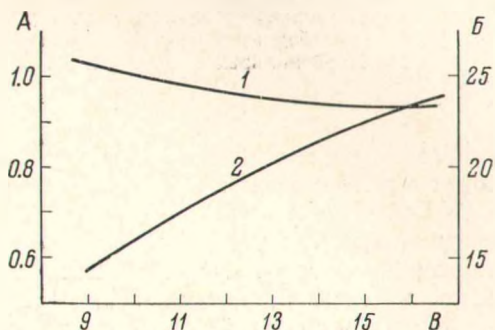
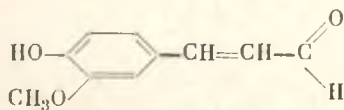


Рис. 5. Зависимость выхода лигнина от величины загрузки древесной муки.

А — выход (г), Б — выход (%), В — загрузка (г).

* М. В. определен Р. Л. Карповской в Московском текстильном институте в лаборатории проф. З. А. Роговина под руководством И. С. Гильман.

Содержание основных функциональных групп в лигнине

Наименование функциональных групп	Количество групп на одну фенилпропановую единицу	
	по данным авторов	по данным Бьеркмана
Метоксильные группы	0.96	0.96
Гидроксильные группы, общее содержание	1.19	1.20
Фенольные гидроксилы	0.300	0.300
Бензиловые спиртовые группы, свободные и этерифицированные	0.41	0.56 *
Карбонильные группы	0.242	0.24—0.28 *

Весьма вероятно, что пологая длинноволновая ветвь, простирающаяся почти до ИК-области, образуется благодаря наличию в лигнине незначительного количества конденсированных бензольных группировок. Это предположение находит себе подтверждение в том, что из продуктов окисления древесной муки перманганатом были выделены поликарбоновые кислоты и, в частности, меллитовая кислота [26].

Химический состав. В своей работе Бьеркман [13] приводит элементарный состав лигнинов, полученных размолом древесной муки, как в присутствии воздуха, так и при замене последнего азотом. Наш препарат по содержанию кислорода приближается к лигнину, полученному Бьеркманом в атмосфере азота. Это послужило основанием для вывода о том, что диоксан, применяемый для экстракции, вызывает окисление препарата, являясь переносчиком кислорода.

В таблице для сравнения приведены содержания основных функциональных групп в нашем препарате и препарате, описанном Бьеркманом.

При определении бензиловых спиртовых групп исходят из того, что каждая вновь образованная метоксильная группа соответствует свободной или этерифицированной бензиловой спиртовой группе [19]. Однако для расчета количества введенных метоксилов Адлер использует только ту часть метилированного лигнина, которая растворима в органических растворителях; выход препарата 50%. Эрман [20] учитывает в расчетах весь метилированный лигнин; выход препарата 98.0%.

С нашей точки зрения, метод Адлера дает завышенные результаты, так как позволяет определить бензиловые спиртовые группы лишь в низкомолекулярной фракции лигнина, растворимой в ацетоне.

Карбонильные группы определялись по способу Гирера и Зедерберга. Этот метод был подвергнут критическому рассмотрению Адлером с сотрудниками [27], которые показали, что боргидридный метод дает надежные результаты лишь при соблюдении некоторых условий. При проведении анализа нами эти рекомендации были учтены и полученные данные сопоставимы с содержанием карбониллов в лигнине, полученных по способу Адлера.

Выводы

Показаны преимущества использования в качестве экстрагента ацетона, вместо диоксана, при выделении лигнина по способу Бьеркмана.

* По данным Адлера [24].

ЛИТЕРАТУРА

- [1] H. Erdtman, *Svensk Pappers.* 43, 255 (1940). — [2] А. А. Берлин. Исследования в области химии и технологии облагороженной древесины и древесных пластических масс. Гослесбумиздат (1950). — [3] Д. В. Тищенко, *Бум. пром.*, 12, 5 (1957); *ЖПХ*, XXXII, 1, 157 (1959). — [4] М. И. Чудаков, С. И. Сухачевский, М. П. Акимова, *ЖПХ*, XXXII, 608 (1959); М. И. Чудаков, *ДАН СССР*, 137, 6, 1389 (1961). — [5] B. Lindgren, *Svensk Pappers.*, 55, 78 (1952). — [6] E. Harris, H. Bergstrom, *Ind. Eng. Ch.*, 41, 2093, (1949). — [7] A. Ivancic, S. A. Kydholm, *Svensk Pappers.*, 62, 554 (1959). — [8] В. Г. Панасюк, Л. В. Панасюк, Тр. инст. лесохоз. проблем и хим. древесины АН ЛатвССР, 19, 85 (1960). — [9] М. Г. Элиашберг. Проблемы развития целлюлозно-бумажной гидролизной и лесохимической промышленности. Гослесбумиздат (1959). — [10] М. Н. Цыпкина, М. Н. Атанина, Тр. инст. лесохоз. проблем и хим. древесины АН ЛатвССР, 19, 95 (1960). — [11] E. Adler, J. Perper, E. Eriksoo, *Ind. Eng. Ch.*, 49, 1391 (1957). — [12] T. Matsuga, H. Shiraiwa, *J. Japan Techn. Assoc. Pulp. a. Paper Ind.*, 13, 371, 738 (1959). — [13] A. Bjorkman, *Svensk Pappers.*, 59, 477 (1956); 60, 158, 243, 285, 329 (1957); *Ind. Eng. Ch.*, 49, 1395 (1957). — [14] K. Freudenberg, *J. prakt. Ch.*, 10, 228 (1960). — [15] F. Viebok, A. Schwappach, *Ber.*, 63, 2818 (1930); *Z. Anal. Ch.* 91, 360 (1933). — [16] L. Filipovik, Z. Stefanak, *Croatika Ch. Akta*, 30, 149 (1958). — [17] A. Verley, F. Bolsing, *Ber.*, 34, 3354 (1901). — [18] Л. Н. Можейко, В. Н. Сергеева, В. Р. Яунземс, Тр. инст. лесохоз. проблем и хим. древесины АН ЛатвССР, 19, 135 (1960). — [19] E. Adler, J. Gierer, *Acta Chem. Scand.*, 9, 84 (1955). — [20] K. Ekman, *Soc. Sci. iarum Fennica, Commentationes phisico-mathemat.*, 23, 1 (1958). — [21] J. Gierer, S. Soderberg, *Acta Chem. Scand.*, 13, 127 (1959). — [22] J. Gierer, *Acta Chem. Scand.*, 8, 1319 (1954); *Ber.*, 89, 257, (1956). — [23] H. L. Hergert, *J. Org. Ch.*, 25, 405 (1960). — [24] J. Marton, E. Adler, K. Persson, *Akta. Chem. Scand.*, 15, 370, 384 (1961). — [25] J. Aulin-Erdtman, *Tappi*, 32, 160 (1960). — [26] D. E. Read, C. B. Purves, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 120 (1952); М. И. Чудаков, *Усп. хим.* 30, 2, 184 (1961).

Поступило в Редакцию
26 января 1962 г.

ПОЛУЧЕНИЕ И АЦЕТИЛИРОВАНИЕ НИЗКОЗАМЕЩЕННОЙ ОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Э. Л. Аким и Н. И. Никитин

Впервые оксиэтилцеллюлоза была описана в 20-х годах Губертом [1-3], однако ее детальное исследование начал лишь спустя десятилетие Шорджер [4, 5].

В 1933 г. Никитиным и Рудневой [6, 7] было найдено, что сравнительно легкая обработка мерсеризованных щелочью целлюлозных волокон окисью этилена очень сильно повышает их лиофильные свойства, гигроскопичность, набухание, а также скорость их ацетилирования уксусным ангидридом в присутствии серной кислоты и хлористого цинка.

Шорыгин и Рымашевская [8, 9] описали в 1933 г. получение оксиэтиловых эфиров различной степени замещения путем обработки целлюлозы раствором окиси этилена в органических растворителях и исследовали свойства получившихся продуктов. С того времени появилось большое количество отдельных статей и целых монографий, посвященных получению, исследованию и применению оксиэтилцеллюлозы. Наиболее подробными из них являются работы Фурнье [10], Зонерскога [11], Хиншона [12-14]. Основное внимание в этих работах уделяется высокозамещенной оксиэтилцеллюлозе, хотя не меньший интерес представляет низкозамещенная оксиэтилцеллюлоза, изучением которой занимались Никитин, Кленкова и сотрудники [6, 7, 15].

Практическое использование низкозамещенной оксиэтилцеллюлозы предлагалось в основном в двух направлениях: для производства бумаги и для химической переработки.

При производстве бумаги низкозамещенная оксиэтилцеллюлоза может применяться как в виде добавок к композиции [16, 17], так и в виде самостоятельного волокнистого сырья [18-20]. В обоих случаях повышается прочность бумаги, особенно на