

В ы в о д ы

1. При изучении глубокого жидкофазного хлорирования пентана и изопентана в присутствии азодинитрила диизомасляной кислоты показано, что степень превращения углеводов и хлора, так же как и достигаемая глубина хлорирования образуемых полихлоралканов, определяется условиями процесса, а не природой исходного соединения.

2. Прогрессирующая трудность хлорирования образующихся полихлоридов зависит от возрастающего значения отрицательного индуктивного эффекта атомов хлора в молекулах и уменьшающегося влияния поляризуемости связей С—Н.

3. Предложена двухступенчатая схема глубокого хлорирования пентана и изопентана, при которой в первой ступени предполагается полное связывание углеводорода, а во второй ступени — получение высших полихлоралканов заданной степени хлорирования.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] С. Д. Володкович, Л. М. Коган. Краткая химическая энциклопедия. Изд. «Советская энциклопедия», М., т. 3, 990 (1964). — [2] А. Лемке, Д. Тищенко, ЖОХ, 7, 1995 (1937). — [3] Д. Тищенко, Н. Жуховец, ЖОХ, 18, 43 (1948). — [4] М. Давыдова, З. Папкина, Д. Тищенко, ЖОХ, 7, 1992 (1937). — [5] Е. Т. Меве, С. Ф. Ваганаускас, Ind. Eng. Ch., 41, 806 (1949). — [6] Л. М. Коган и Н. М. Игнатова, ЖПХ, XXXV, 593 (1962). — [7] Л. М. Коган, Н. Г. Рожкова, Н. С. Рабовская, ЖПХ, XXXVIII, 6, 1315 (1965).

Поступило в Редакцию
11 сентября 1964 г.

№ 2, 1966 г.

УДК 547.458.84+542.953

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ КИСЛОТНОЙ КОНДЕНСАЦИИ
ЛИГНИНА *

В. М. Резников и Г. Д. Понуров

Сибирский технологический институт и Белорусский технологический институт

Как отмечалось в предыдущем сообщении [1], авторы настоящего исследования поставили себе задачу проследить изменения в содержании основных функциональных групп лигнина в условиях гидролиза древесины разбавленными кислотами (0.5—1.0%).

Данная статья посвящена химическим методам исследования.

Для исследования, кроме лигнина Бьеркмана, были приготовлены препараты, законденсированные при 100, 150 и 200°, для чего навески лигнина Бьеркмана, суспендированные в растворе 0.5%-й серной кислоты, нагревались в запаянных стеклянных ампулах на масляной бане в течение 2 часов при указанных температурах. Модуль варки равен десяти. Препараты, полученные при 100, 150 и 200°, в дальнейшем будут называться препаратами № 1, № 2 и № 3 соответственно.

Ампулы с лигнином размещались в бане в горизонтальном положении, что позволило получить конденсированный препарат в виде пористого однородного слоя толщиной 2—3 мм. Осуществить перемешивание не представлялось возможным, так как даже при 100° через несколько минут после начала нагревания лигнин спекается и затем отверждается. После вскрытия ампул их содержимое переносилось на стеклянный фильтр № 4 для отделения гидролизата от твердой фазы. Осадок на фильтре тщательно

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

промывался дистиллированной водой, а затем высушивался в вакууме над пятиокисью фосфора.

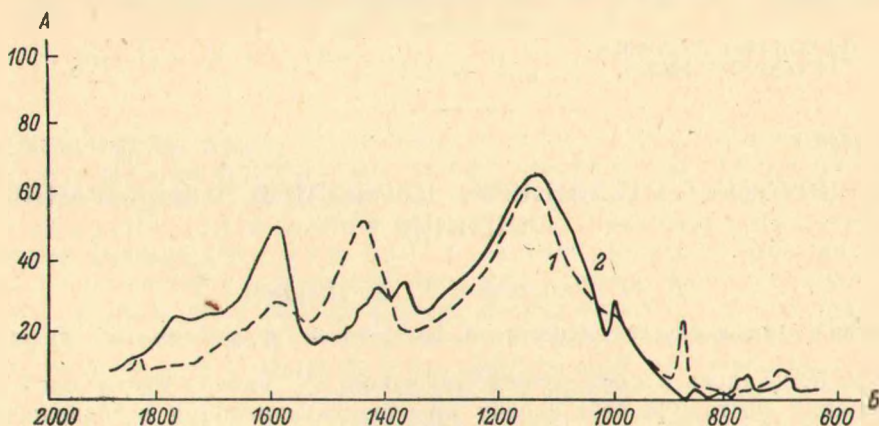
Конденсированные препараты представляют собой твердые окрашенные вещества: препарат № 1 — кремового, препарат № 2 — светло-коричневого и препарат № 3 — темно-коричневого цвета.

ТАБЛИЦА 1
Выход конденсированных препаратов лигнина

Препарат	Выход препарата, считая на исходную навеску (%)	Содержание лигнина в препарате (%)	Выход конденсированного лигнина, считая на лигнин в препарате (%)
Лигнин Бьеркмана	100	94.10	100
№ 1	96.26	96.26	98.48
№ 2	91.67	99.25	96.69
№ 3	86.77	100	92.22

Определение выходов препаратов показало, что при кислотной обработке часть вещества исходного лигнина Бьеркмана теряется и переходит в раствор. В табл. 1 приведены соответствующие данные.

Из данных табл. 1 видно, что в раствор переходят как углеводы, так и лигнин, причем чем более жестки условия обработки, тем сильнее идет



Инфракрасные спектры.

А — поглощение (%), Б — волновое число (см^{-1}).
Сухой остаток гидролизата препарата: 1 — № 2, 2 — № 3.

растворение. Препарат, законденсированный при 200° , совершенно не содержит углеводов и теряет до 8% собственно лигнина.

Потеря лигнинного вещества может происходить либо за счет растворения низкомолекулярных фракций лигнина, либо в результате деструкции макромолекулы. В последнем случае при сравнении содержания функциональных групп в различных препаратах потеря в весе лигнинного вещества должна обязательно учитываться.

Для выяснения этого вопроса был изучен состав гидролизатов и сняты инфракрасные спектры сухого остатка.

Исследование гидролизатов показало, что в них при температурах реакции 100 и 150° содержатся глюкоза, манноза, галактоза, ксилоза и арабиноза — моносахариды, характерные для гемицеллюлоз хвойных пород; при 200° углеводы исчезают и обнаруживаются продукты их вторичного разложения: муравьиная кислота, фурфурол, оксиметилфурфурол и дру-

гне. Кроме того, во всех гидролизатах найдены продукты распада лигнина: формальдегид и ванилин. При температуре конденсации 200° появился метанол.

Инфракрасные спектры сухого остатка (см. рисунок) даже отдаленно не напоминают ИК-спектра лигнина Бьеркмана^[1], и, таким образом, следует признать, что при кислотной конденсации в раствор переходят низкомолекулярные соединения, образующиеся при глубокой деструкции лигнина.

Проведен элементарный анализ препаратов (табл. 2 и 3).

Для того чтобы понять изменения, происходящие в молекуле лигнина при конденсации, оказалось удобным представить данные элементарного анализа конденсированных препаратов в сравнении с лигнином Бьеркмана в виде полуэмпирических формул, рассчитанных на условную весовую единицу с $M=184.7$ — вес фенилпропановой единицы лигнина Бьеркмана (данные табл. 2 рассчитаны без учета содержания С, Н и О в метоксильной группе).

В табл. 2 приведены отношения С/Н в грамм-атомах, иллюстрирующие процесс карбонизации вещества. Хорошо видно, что это отношение неуклонно растет от лигнина Бьеркмана к препарату № 3, причем особенно интенсивно карбонизация проходит при температуре конденсации 200°. В табл. 2 даны также ΔO и ΔH , выраженные в грамм-атомах, и отношения этих величин. Эти данные отчетливо показывают, что при температуре конденсации 100° процесс представляет собой реакцию дегидратации, причем одна молекула воды выделяется на весовую единицу с M около 2400, так как на одну условную весовую единицу ($M=184.7$) теряется 0.08 атома кислорода. При 150° этой реакции сопутствует значительная дополнительная потеря кислорода, а при 200° эти превращения становятся преобладающими.

Представление о количественных изменениях эфирных и углерод-углеродных связей в молекуле лигнина можно получить, выразив условную весовую единицу нижеследующим образом (табл. 3).

Для эфирных связей — в виде полуэмпирических формул, отражающих содержание основных функциональных групп, исходя из их процентного содержания. Кислород, оставшийся нераспределенным, несет, по-видимому, функцию алкил-

Элементарный состав и полуэмпирические формулы препаратов лигнина
ТАБЛИЦА 2

Препарат	Состав (%)			C / H	Полуэмпирическая формула	$\Delta C / \Delta H$	ΔO	ΔH	$\frac{\Delta H}{10}$
	C	H	O						
Лигнин Бьеркмана № 1 № 2 № 3	64.71	6.27	29.02	1.031	$C_9H_{8.7}O_{2.39}(OCH_3)_{0.96}$	0.032	0.08	0.15	H _{1.90} O
	65.51	6.19	28.30	1.066	$C_{9.13}H_{8.55}O_{2.31}(OCH_3)_{0.96}$	0.017	0.05	0.07	H _{1.40} O
	65.92	6.15	27.93	1.083	$C_{9.19}H_{8.48}O_{2.26}(OCH_3)_{0.96}$	0.057	0.25	0.11	H _{0.44} O
	68.28	6.04	25.68	1.140	$C_{9.56}H_{8.37}O_{2.01}(OCH_3)_{0.96}$				

ТАБЛИЦА 3
Полуэмпирические и эмпирические формулы препаратов лигнина

Препарат	Полуэмпирическая формула	Эмпирическая формула	ΔO эфирный в полуэмпирической формуле	$\Delta H/C$ в эмпирической формуле
Лигнин Бьеркмана				
№ 1	$C_{8,76}H_{7,51}O_{0,96}(OSN_3)_{0,96}ON_{1,10}CO_{0,24}$	$C_9H_{12,06}(C_nH_{1,34n})$	0,05	0,05
№ 2	$C_{8,87}H_{7,39}O_{0,91}(OSN_3)_{0,96}ON_{1,10}CO_{0,17}COON_{0,064}$	$C_{9,12}H_{11,80}(C_nH_{1,29n})$	0,03	0,01
№ 3	$C_{8,86}H_{7,39}O_{0,94}(OSN_3)_{0,96}ON_{1,02}CO_{0,16}COON_{0,072}$	$C_{9,19}H_{11,79}(C_nH_{1,28n})$	0,40	0,13
	$C_{9,23}H_{7,23}O_{0,54}(OSN_3)_{0,96}ON_{0,99}CO_{0,18}COON_{0,15}$	$C_{9,56}H_{11,06}(C_nH_{1,15n})$		

арильных и алкил-алкильных эфирных связей.

Для углерод-углеродных связей — в виде эмпирических формул, полученных посредством замены кислородосодержащих функциональных групп на атомы водорода по следующему принципу: гидроксильные и метоксильные группы — на один атом водорода, а кислород карбонила и внутримолекулярных эфирных связей — на два атома водорода.

Отмеченные здесь закономерности отчетливо проявляются и при исследовании изменений в содержании функциональных групп.

Результаты соответствующих определений приведены в табл. 4 и 5.

Анализы препаратов проводились по следующим методам: метоксильные группы, — по Вибоку и Шваппаху [2] в модификации Филиповика и Стефанека [3]; гидроксильные группы — по Верлею и Белзину [4]; фенольные и карбоксильные группы — методом высокочастотного титрования в неводной среде*; бензиловые спиртовые группировки — метилированием абсолютным метанолом [5, 6]; карбонильные группы — восстановлением боргидридом натрия [7, 8].

Рассмотрение данных табл. 4 и 5 говорит о нижеследующем.

1. Уже при температуре реакции 100° содержание функциональных групп существенно изменяется: на 40—50% уменьшается содержание фенольных и бензиловых спиртовых групп, на 30% падает количество карбонильных групп, появляются карбоксильные группы. Несколько возрастает количество спиртовых гидроксидов. Метоксильные группы остаются без изменений.

2. При температуре 150° С продолжает интенсивно уменьшаться количество бензиловых гидроксидов и немного снижается содержание спиртовых групп. Карбонильные, фенольные и метоксильные группы остаются на прежнем уровне.

3. В наиболее жестких условиях реакции (при 200°) максимальные изменения наблюдаются в содержании бензиловых спиртовых и карбоксильных групп. Первые почти полностью исчезают, а содержание вторых резко растет. Несколько уменьшается количество спиртовых гидроксидов и метоксильных групп. Отмечается незначительное увеличение количества карбонильных групп.

Обсуждение результатов

Данные элементарного анализа и изменения содержания функциональных групп при раз-

* Метод анализа разработан В. М. Резниковым и О. Н. Чудновской.

ТАБЛИЦА 4

Содержание функциональных групп в лигнине Бьеркмана и продуктах его конденсации

Препарат	Содержание групп (% на вещество лигнина в препаратах)						
	гидроксильных			бензиловых спиртовых свободных и этерифицированных	карбонильных	карбоксильных	метоксильных
	спиртовых	фенольных	всего				
Лигнин Бьеркмана	8.22	2.75	10.97	3.53	3.65	—	16.1
№ 1	8.87	1.23	10.09	2.24	2.57	1.57	16.1
№ 2	8.00	1.36	9.36	1.61	2.45	1.75	16.1
№ 3	8.03	1.11	9.14	0.19	2.80	3.65	15.87

ТАБЛИЦА 5

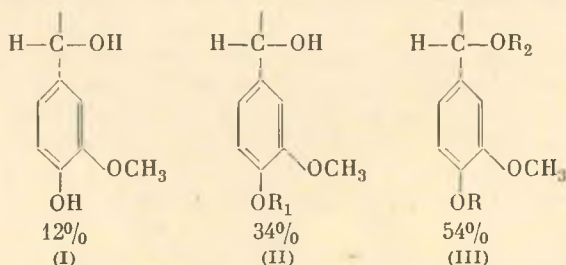
Изменения в содержании функциональных групп в продуктах конденсации лигнина Бьеркмана

Препарат	Изменение в содержании групп (% от содержания их в лигнине исходной навески)					
	гидроксильных			бензиловых спиртовых свободных и этерифицированных	карбонильных	карбоксильных
	спиртовых	фенольных	всего			
Лигнин Бьеркмана	100	100	100	100	100	100
№ 1	106.0	44.0	90.6	62.7	69.3	100
№ 2	94.0	47.0	82.5	43.0	65.2	100
№ 3	90.0	38.0	76.8	4.8	70.9	98.0

личных температурах реакции говорят о том, что процесс конденсации следует рассматривать как двустадийный.

Первая стадия, идущая в мягких условиях, осуществляется за счет неэтерифицированных бензиловых спиртовых групп (I) и (II), альдегидных и β -кетонных группировок. Наряду с этим идут и деструктивные процессы.

По данным Адлера [9], в лигнине Бьеркмана группировки (I) и (II) составляют 46% общего содержания бензиловых гидроксидов. По результатам наших наблюдений, при 100° в реакцию вступает 37.3% бензиловых спиртовых групп, т. е. почти все свободные бензиловые гидроксиды.

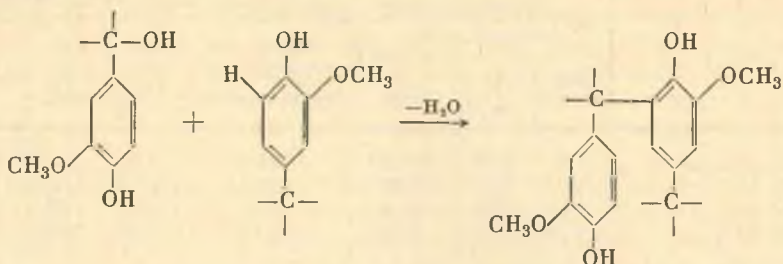


Карбонильные группы лигнина, по данным исследования того же автора, распределяются следующим образом: кониферилловые альдегидные — 19%, α -кетонные — 33%, β -кетонные — 48%. Высокая реакционная способность альдегидных групп, сопряженных с двойной связью, общеизвестна.

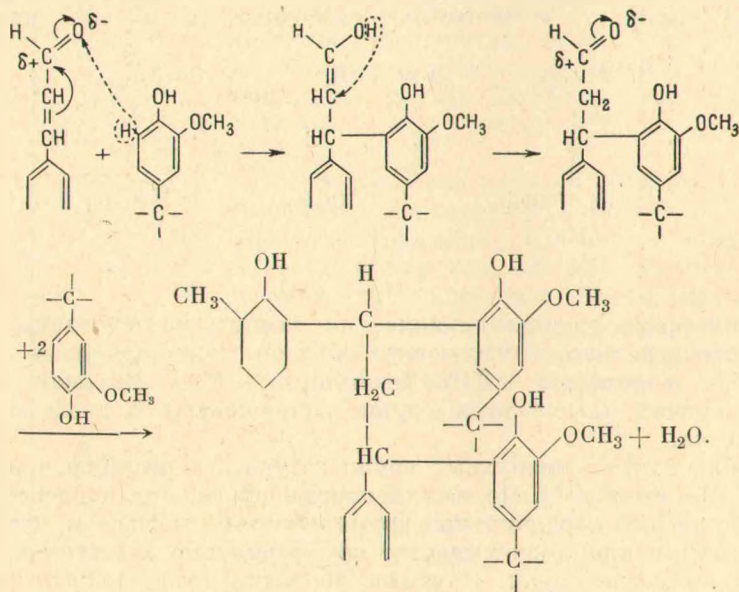
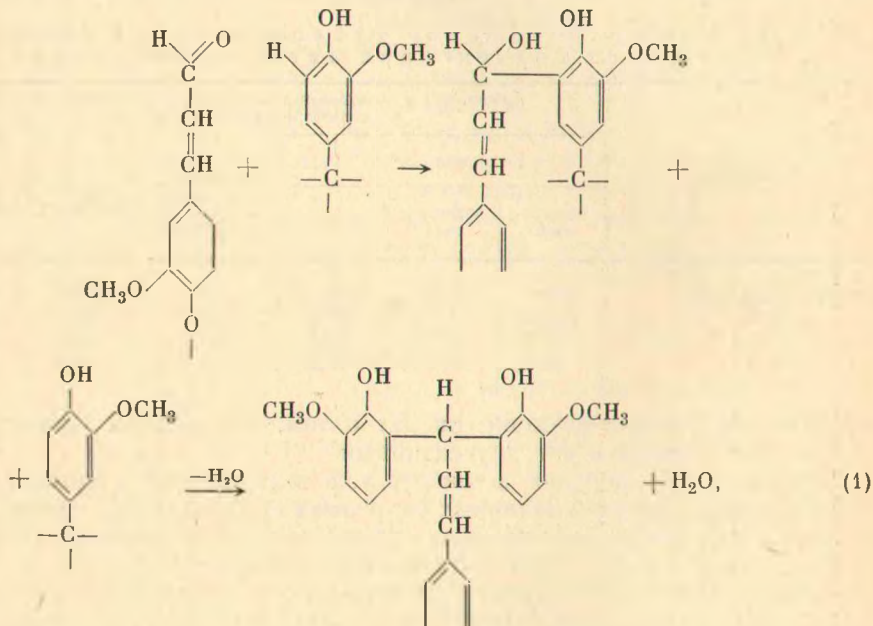
Способность β -карбонильных групп вступать в реакцию конденсации показана Мартоном [10]. По нашим определениям, при конденсации реагируют около 30% карбонильных групп, поэтому мы считаем, что в первой стадии реакции принимают участие кониферилловые альдегидные группы и часть β -кетонных групп. Наиболее вероятно предположить, что меха-

низм конденсации с участием карбонильных и бензильных спиртовых групп должен быть отнесен к фенол-альдегидному типу.

Бензильные гидроксилы реагируют по схеме, предложенной Тищенко [11]:



Для альдегидных групп можно представить такой вариант превращений:



Аналогично по схеме (1) протекает конденсация и β -карбонильных групп.

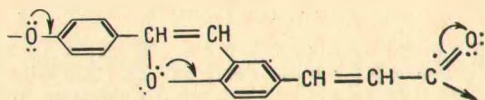
Что касается сопутствующих конденсации деструктивных процессов, то о них, как мы отмечали выше, говорит присутствие в гидролизате ванилина и формальдегида, а также то обстоятельство, что, несмотря на резкое уменьшение в содержании бензильных спиртовых групп, общее количество спиртовых гидроксильных групп не только не падает, но несколько возрастает, достигая 106% от исходного. Это можно объяснить только протеканием гидролитических процессов, при которых вскрываются новые гидроксильные группы.

Механизм образования формальдегида в аналогичных условиях изучен Фрейденбергом [12], который, синтезировав биолигнин из кониферилового спирта с меченым конечным углеродом в боковой цепи, показал, что формальдегид образуется за счет γ -углеродного атома пропановой цепочки.

Обнаружение в гидролизатах ванилина было неожиданно, и это явление требует обстоятельного изучения.

Появление окраски у конденсированных препаратов лигнина свидетельствует об образовании в молекуле сложнопостроенных хромофорных систем, поглощающих в ближнем ультрафиолете и в видимой части спектра. Аналогичный рост интенсивности поглощения в этой части спектра нами отмечался у диоксанлигнина при сравнении спектров его и лигнина Бьеркмана [13]. Диоксанлигнин, как известно, получается в слабокислой среде при температуре около 100°.

Согласно данным Адлера [14], в этих условиях происходит превращение кумарановых группировок в кумароновые, что создает предпосылки для образования хромофоров, которые должны поглощать в видимой области. Например:



Таким образом, уже первая стадия — конденсация процесс сложный, неукладывающийся в схему Д. В. Тищенко, хотя последняя несомненно играет важную роль.

Во второй стадии процесса в зависимости от жесткости реакции превращения молекулы лигнина могут протекать различными путями. С одной стороны, происходит уплотнение структуры с образованием новых углерод-углеродных связей (табл. 3) за счет включения в реакцию этирифицированных бензильных группировок (III). С другой стороны, усиливаются процессы деструкции, сопровождающиеся потерей молекулой эфирного кислорода (табл. 3), возникновением и последующим отщеплением карбоксильных групп и этметилированием. Наконец, идут реакции циклизации с образованием полициклических систем. Последнее подтверждается ультрафиолетовыми спектрами препаратов, полученных в жестких условиях [13], и обнаружением в продуктах их окисления поликарбонновых кислот [15, 16].

Мы приходим к выводу, что нельзя говорить о механизме реакции конденсации безотносительно к условиям протекания процесса.

В мягких условиях, таких как кислотный предгидролиз древесины, выделение медноаммиачного лигнина, периодатного лигнина и других, имеет место «первичная конденсация» или «инактивация». Реакция проходит по фенолальдегидному типу с участием альдегидных и β -кетонных группировок и бензильных спиртовых групп. Ей сопутствуют гидролитические и другие деструктивные процессы. Совершенно другой характер превращений лигнина наблюдается в условиях обработки лигнина при температуре выше 150° и в реакциях получения лигнокислот по методу, разработанному Чудаковым [15]. В этом случае протекает «вторичная

конденсация», идущая с образованием полициклических систем и сопровождающаяся глубокой деструкцией лигнинного вещества.

Что касается гидролизного лигнина, то он, очевидно, представляет собой некоторый промежуточный тип конденсированного препарата, в котором образовалась пространственная сетка и появились полициклические группировки; в то же время еще сохранились спиртовые, карбонильные и фенольные группы (табл. 2, а, графа 2), обуславливающие его способность вступать в такие химические реакции, как фенолирование и сульфонирование при длительном нагревании с варочной кислотой.

Сейчас должно быть совершенно ясно, что все без исключения препараты лигнина, в процессе выделения которых применялась (при повышенной температуре) кислотная обработка растительной ткани, будут сильно изменены по сравнению с протолигнином, так как они подверглись конденсации с потерей бензиловых спиртовых и карбонильных групп, т. е. наиболее активных функций, определяющих химические превращения лигнина.

В ы в о д ы

1. При исследовании кислотной конденсации лигнина, выделенного из ели сибирской по Бьеркману, получены данные, свидетельствующие о том, что кислотная конденсация лигнина протекает как двустадийный процесс, идущий вначале по фенол-альдегидному типу, а затем с уплотнением структуры за счет значительного образования углерод-углеродных связей, потери молекулой эфирного кислорода и образования полициклических группировок.

2. Показано, что основному течению процесса сопутствуют разнообразные реакции деструкции макромолекулы, усиливающиеся во второй стадии реакции.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] В. М. Резников и Г. Д. Понуров, ЖПХ, XXXVI, 6, 1068 (1963). — [2] F. Viebok, A. Schwarrach, Ber., 63, 28 (1930); Z. Anal. Ch., 91, 360 (1953). — [3] L. Filipovik, Z. Stefanek, Croatica Chemika Acta, 30, 149 (1958). — [4] A. Verley, F. Bolsing, Ber., 34, 3354 (1901). — [5] E. Adler, J. Gieger, Acta Chem. Scand., 9, 84 (1955). — [6] K. Ekman, Societas Scientiarum Fennica Commentationes physico-mathematicae, 23, 1 (1958). — [7] J. Gieger, S. Söderberg, Acta Chem. Scand., 13, 127 (1959). — [8] Г. Д. Понуров, И. Д. Шапиро. Сборник материалов конференции по итогам научно-исследовательских работ за 1962 г. Сиб. ТИ, вып. II, 19 (1963). — [9] E. Adler, Paperi ja puu, II, 634 (1961). — [10] J. Morton, Paperi ja puu, II, 655 (1961). — [11] Д. В. Тищенко, Бум. пром., 12, 5 (1957). — [12] K. Freundenberg, F. Bittner, Ber., 86, 155 (1953). — [13] В. М. Резников, Г. В. Свидерик, В. Л. Левдикова и Г. Д. Понуров, ЖПХ, XXXVI, 1314 (1963). — [14] E. Adler, J. Perreg, E. Eriksoo, Ind. Eng. Ch., 49, 1391 (1957). — [15] М. И. Чудяков, С. И. Сухановский и М. П. Акимов. ЖПХ, XXXII, 608 (1959). — [16] М. Зарубин и Д. Тищенко, ЖПХ, XXXIV, 194 (1961).

Поступило в Редакцию
8 января 1964 г.

№ 2, 1966 г.

УДК 547.361.2—126

НЕВОСПЛАМЕНЯЮЩИЕСЯ ПОЛИВИНИЛСПИРТОВЫЕ ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ РЕАКЦИЙ ПВС С ДИМЕТИЛОЛМОЧЕВИНОЙ И ТЕТРАМЕТИЛОЛФОСФОНИЙХЛОРИДОМ

Г. А. Киселев, Л. А. Вольф и А. И. Меос

Ленинградский институт текстильной и легкой промышленности имени С. М. Кирова

Невоспламеняющиеся ПВС-волокна получены путем этерификации хлорокисью фосфора [1]. Этот пока единственный способ придания невоспламеняемости ПВС-волокнам связан с обработками в неводных средах. С технологической точки зрения желательнее органические растворители заменить водой.