

Описанный метод [1] будет полезен и при исследовании процессов получения волокон из концентрированных растворов полимеров.

2. Введение наполнителей до 10 объемн. % изменяет величины R , σ_n и E_c в расплавах полимеров в той мере, в какой меняются высокоэластические свойства полимера.

3. Надмолекулярное течение при податливости надмолекулярных объединений к деформации, по-видимому, является главной причиной уменьшения вязкости расплавов полимеров в десятки и сотни раз за пределами ньютоновского течения и микронеоднородности замороженных напряжений в готовых изделиях. Эти напряжения вследствие неоднородности могут вызывать микротрещины и велики (без учета изменения агрегатного состояния) даже при небольших остаточных γ , так как модуль сдвига твердых полимеров на много порядков превышает модуль сдвига расплавов [7].

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Р. Е. Смелков и Н. А. Козулин, ЖПХ, XXXV, 12, 2693 (1962). — [2] И. А. Майгельдинов, К. И. Цур, Высокомол. соед., 5, 2, 243 (1963). — [3] B. Wunderlich, M. Dole, J. Pol. Sci., 24, 201 (1957). — [4] R. L. Collins, J. Pol. Sci., 27, 75 (1958). — [5] Е. В. Кувшинский. Доктор. дисерт. ФТИ АН СССР, Л. (1950). — [6] Р. Е. Смелков и Н. А. Козулин, ЖПХ, XXXVII, 11, 2460 (1963). — [7] W. F. O. Pollett, Brit. J. Appl. Phys., 6, 199 (1955). — [8] П. П. Кобско, Е. В. Кувшинский, Е. В. Гуревич, Изв. АН СССР, Сер. физ., 6, 3, 329 (1937). — [9] А. Л. Лабутин, Н. С. Федорова. Герметики на основе каучуков. ЛДНТП, Л. (1962). — [10] В. А. Берестнев, В. А. Каргис, Высокомол. соед., 5, 4, 581 (1963). — [11] М. Б. Константинопольская, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Высокомол. соед., 3, 8, 1261 (1961). — [12] Г. М. Барстнев, И. В. Захаренко, Колл. ж., 24, 121 (1962). — [13] П. А. Ребиндер, ЖВХО им. Менделеева, 8, 2, 162 (1963). — [14] В. А. Каргин, А. Н. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Колл. ж., 19, 131 (1957). — [15] В. Maxwell, J. C. Galt, J. Pol. Sci., 62, 174, S 50 (1962). — [16] E. V. Bagley, H. P. Schreiber, Trans. Soc. Rheol., 5, 341 (1961). — [17] J. P. Tordella, J. Appl. Pol. Sci., 7, 1, 215 (1963).

Поступило в Редакцию
6 июля 1963 г.

О ХИМИЧЕСКОЙ И ФИЗИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ ДИОКСАНЛИГНИНА

Р. Л. Карновская, В. Л. Левдикова, Н. М. Дорзет и В. М. Резников

Диоксанлигнин принято считать препаратом лигнина, выделенным из растительной ткани в сравнительно мягких условиях, так как диоксан с лигнином химически не взаимодействует, причем экстракция осуществляется при низкой температуре в присутствии ничтожных количеств хлористого водорода [1]. Между тем ряд работ по хроматографическому фракционированию органорастворимых лигнинов показал их химическую неоднородность и наличие низкомолекулярных примесей (по-видимому, продуктов деструкции лигнина) [2-4]. Ширяев [5] среди большого числа органорастворимых лигнинов исследовал диоксанлигнин и нашел, что при хроматографии на бумаге он образует три зоны, обладающие различной флуоресценцией в ультрафиолетовом свете.

О физической неоднородности диоксанлигнина можно судить лишь на основании работы Чочневой и Никитина [6], которые сообщили о том, что диоксанлигнин ели аянской может быть разделен на две фракции: высокополимерную, не растворимую в эфире, с молекулярным весом 1290, и растворимую в эфире, с молекулярным весом 320—850.

Из изложенного видно, что диоксанлигнин, несмотря на мягкие условия выделения, по-видимому, существенно отличен от природного, а наши сведения о его физических и химических свойствах весьма ограничены. В связи с этим мы считаем возможным предложить вниманию исследователей, работающих в области химии лигнина, нашу работу по фракционированию и определению молекулярного веса диоксанлигнина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фракционирование диоксанлигнина. Для исследования был взят диоксанлигнин ели сибирской, полученной по способу Никитина и Орловой [1]. Перед фракционированием препарат пересаждался в воду и высушивался в вакуум-эксикаторе.

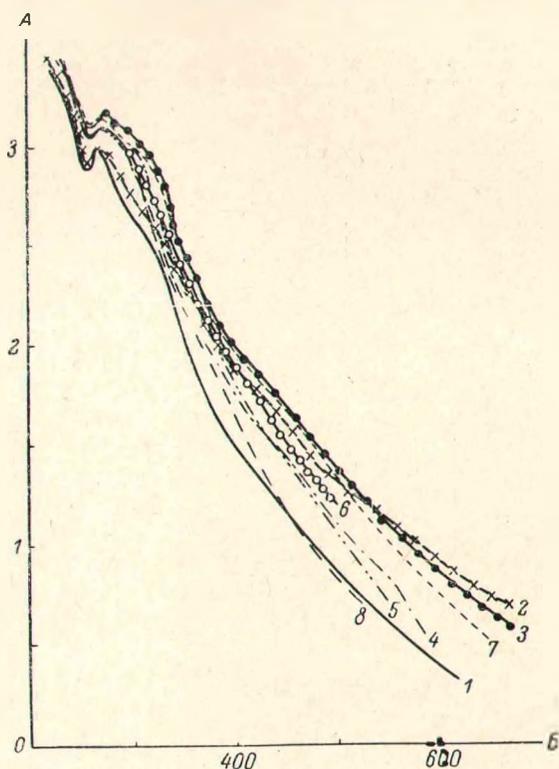
Установка для фракционирования состояла из трехгорлой колбы емкостью 5 л с мешалкой и обратным холодильником, снабженной бюреткой для приливания эфира. Колба была погружена в ванну, в которой поддерживалась постоянная температура с помощью ультратермостата типа «Вобзер».

В колбу заливался 1 л 1%-го раствора лигнина в диоксане, затем к нему из бюретки при непрерывном перемешивании добавлялся эфир до помутнения раствора. Перемешивание [содержимого колбы производилось еще 1 час, после чего раствор отстаивался и жидкость над осадком удалялась декантацией. После декантации осадок переносился в стакан с притертой крышкой, где промывался сначала смесью диоксана с эфиром, приготовленной в соотношении, соответствующем моменту осаждения данного осадка, а затем чистым эфиром. Операция осаждения и промывки осуществлялась при температуре 20°. Отмытый осадок высушивался в вакуум-эксикаторе и взвешивался. Раствор, слитый при декантации, соединялся с промывной жидкостью, упаривался под вакуумом до первоначального объема и затем использовался для осаждения следующей фракции.

При отмывке фракций №№ 1, 2, 13, 15 последние пересаждалась в воду, так как даже многократная промывка эфиром не позволяла освободиться от диоксана. В результате после испарения эфира фракции расплывались. То, что диоксан очень прочно удерживается лигнином, было убедительно показано еще при исследовании инфракрасных спектров последнего [2, 8].

Фракция № 15 осаждалась следующим образом: раствор упаривался до 30 мл и выливался при перемешивании в 4.5 л эфира. Мы предполагали, что таким образом удастся осадить весь оставшийся лигнин, однако эфирный раствор сохранял весьма интенсивную окраску, что свидетельствовало о значительной растворимости в эфире последней фракции лигнина.

В табл. 1 и 2 и на рисунке приведены данные экспериментов по фракционированию диоксанлигнина, исследованию химического состава фракций и их поглощению в ультрафиолетовом свете.



Ультрафиолетовые спектры нефракционированного диоксанлигнина и его фракций.

A — значение $\lg E$, B — длина волны (м μ).
1 — нефракционированный диоксанлигнин; фракции:
2 — № 1, 3 — № 2, 4 — № 3, 5 — № 4, 6 — № 5, 7 — № 6,
8 — № 7.

ТАБЛИЦА 1

Выход, визуальная характеристика и растворимость фракций

№ фракций	Отношение диоксан : эфир	Выход фракций		Растворимость в диоксане	Визуальная характеристика
		г	%		
Диоксанлигнин	—	10.0	100	Растворим хорошо	Аморфный порошок желто-коричневого цвета
1	1:0.05	0.63	6.3	Не растворим	Аморфный порошок темно-коричневого цвета с металлическим блеском
2	1:0.55	0.075	0.75	Не растворим *	Аморфный темно-коричневый порошок
3	1:0.60	0.36	3.6	Растворим при подогреве	То же
4	1:1	1.825	18.25	Растворим хорошо	Аморфный коричневый порошок
5	1:1.5	1.964	19.64		Аморфный светло-коричневый порошок
6	1:2.6	1.201	12.01		Аморфный темно-коричневый порошок
7	1:2.0	0.334	3.34		Аморфный светло-коричневый порошок
8	1:2.5	0.275	2.75		Аморфный порошок телесного цвета
9	1:2.72	0.177	1.77		То же
10	1:2.8	0.136	1.36		Аморфный светло-коричневый порошок
11	1:3.3	0.133	1.33		»
12	1:3.33	0.128	1.28		»
13	1:4.49	0.129	1.29		»
14	1:7.0	0.113	1.13	Аморфный порошок телесного цвета	
15	1:15	0.270	2.70	»	

ТАБЛИЦА 2

Элементарный состав, содержание метоксильных групп и положение максимумов поглощения в ультрафиолетовом спектре

№ фракций	Содержание (%)			R-полоса		K-полоса	
	C	H	OCH ₃	λ_{\max} (м μ)	ϵ_{\max}	λ_{\max} (м μ)	ϵ_{\max}
1	60.61	5.97	14.21	—	—	—	—
2	60.21	5.97	14.36	—	—	—	—
3	59.42	5.90	—	282	3099	310—325	1684
4	62.40	5.98	15.16	280	4718	310—325	2785
5	62.24	6.12	15.29	280	4264	310—325	2114
6	62.29	6.12	15.7	280	4259	310—325	2407
7	—	—	15.19	280	4329	310—325	2262
8	—	—	15.2	282	5000	310—325	2695
9	61.74	6.15	14.9	278	4664	310—320	2510
10	61.47	6.47	15.08	—	—	—	—
11	58.61	5.99	14.97	—	—	—	—
12	61.53	5.95	14.96	—	—	—	—
13	60.66	5.95	14.54	—	—	—	—
14	—	—	—	—	—	—	—
15	60.32	5.95	15.36	—	—	—	—
Диоксанлигнин	62.24	6.92	15.15	282	3164	310—320	1130

* Снежинкообразный осадок растворялся в диоксане при подогревании, однако даже при непродолжительном хранении терял растворимость.

Определение молекулярного веса. Молекулярный вес определялся осмометрически, статическим методом в осмометрах Шульца—Вагнера. Измерения производились в диоксановом растворе. В качестве полупроницаемой мембраны использовались ультрацелло-фильтры типа «файн». Температура в термостате поддерживалась с точностью до 0.01° . Данные эксперимента представлялись в виде графика в координатах $p/c=f(c)$. После уточнения кривых методом наименьших квадратов и экстраполяции к бесконечному разбавлению молекулярный вес определялся по известной формуле:

$$\left(\frac{p}{c}\right)_{c \rightarrow 0} = \frac{RT}{M_n}$$

Молекулярный вес нефракционированного лигнина равен 16 500 и фракции № 4 — 27 000.

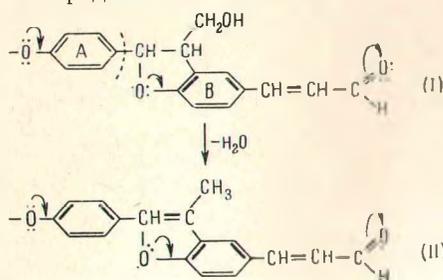
Обсуждение результатов

Химическая неоднородность диоксанлигнина. Под химической неоднородностью мы понимаем различия в химическом составе и химическом строении макромолекул полимерного вещества.

Данные, приведенные в табл. 1 и 2 и на рисунке, убедительно показывают, что диоксанлигнин химически неоднороден. Причем различия в химическом составе фракций не обуславливаются присутствием продуктов деструкции лигнина, так как последние хорошо растворимы в эфире, но являются следствием различия в химическом строении макромолекул. Об этом также говорят ультрафиолетовые спектры фракций и их различная окраска: от темно-коричневой с металлическим блеском до светлой, телесного цвета.

Ультрафиолетовые спектры как диоксанлигнина, так и фракций содержат две полосы: R-полосу с максимумом примерно при 2800 \AA и K-полосу, появляющуюся в виде изгиба в области $3100\text{--}3250 \text{ \AA}$. R-полоса обусловлена наличием в лигнине гваяциловой группировки, а K-полоса образована звеньями лигнина типа ванилона и (или) кониферилового альдегида [9, 10].

У отдельных фракций интенсивность R-полосы колеблется от $\epsilon^1=3160$ до $\epsilon^1=5000$ и K-полосы — от $\epsilon^2=4130$ до $\epsilon^2=2785$. Такие, сравнительно большие колебания интенсивности свидетельствуют о различном относительном содержании в составе макромолекул той или иной фракции соответствующих хромофорных групп. Наиболее интересна область ближнего ультрафиолетового и видимого спектра. Здесь наблюдается более или менее закономерное уменьшение интенсивности поглощения с увеличением номера фракции. Это область поглощения сложностроенных хромофоров, о строении которых пока можно говорить лишь предположительно. Адлер [11] показал, что при нагревании лигнина Бюркмана в диоксане в присутствии хлористого водорода кумароновая группировка лигнина переходит в кумароновую. Тогда строение одного из возможных хромофоров, обуславливающего поглощение в видимой области спектра, можно представить схемой



Если в схеме (I) имеется два изолированных хромофора А и В, поглощение которых охватывает область спектра 2200—4000 Å, то в схеме (II) возникает единая сопряженная система π-электронов, которая поглощает в видимой области спектры.

Различия в сочетании структурных единиц в макромолекулах лигнина приводят к образованию нескольких отличных хромофорных систем, наложение поглощения которых и обуславливает сплошное поглощение в этой области спектра. Поглощение фракций в длинноволновой области указывает как на различия в строении хромофоров, так и на изменения в содержании их в макромолекулах.

Физическая неоднородность диоксанлигнина. Под физической неоднородностью мы понимаем полидисперсность полимера или наличие некоторого распределения макромолекул вещества по размерам (молекулярным весам).

Являются ли природный и изолированные лигнины полидисперсными веществами, до настоящего времени неясно, так как сведения, имеющиеся в литературе, весьма ограничены и противоречивы. Полидисперсность экспериментально показана только для лигносульфоновых кислот и щелочного лигнина [12-15], причем, Маккарти [16] считает, что физическая неоднородность лигносульфоновых кислот является следствием паложения двух процессов, идущих при сульфировании: гидролиза макромолекул лигнина и поликонденсации их осколков. Кривые распределения молекулярного веса щелочного лигнина и феноллигнина, полученные Микава [17] и Ишикава [18], соответственно не могут быть признаны удовлетворительными, так как молекулярный вес определялся по способу Раста.

Как отмечалось выше, в пользу полидисперсности диоксанлигнина говорит установленный Чочиевой и Никитиным [9] факт разделения диоксанлигнина на две фракции: растворимую в эфире и растворимую в диоксане. Убедительное подтверждение этих наблюдений можно найти в табл. 1 настоящей работы, в которой показано соотношение между диоксаном и эфиром, необходимое для осаждения соответствующей фракции лигнина; хорошо видно, что с увеличением номера фракции необходимо брать все большее количество эфира для ее осаждения. Если для осаждения первой фракции на 1 объем диоксанового раствора берется 0.55 объема эфира, то для осаждения фракции № 14 количество осадителя (эфира) возрастает почти в 13 раз. Следовательно, с увеличением номера фракции растет ее растворимость в эфире, т. е., очевидно, уменьшается молекулярный вес. Первая фракция после осаждения потеряла способность раствориться в диоксане, а вторая сначала растворялась при нагревании, а затем при непродолжительном хранении также стала нерастворимой.

Шурх [19], Гупта и Горинг [20] наблюдали аналогичное явление при фракционировании лигносульфонатов и бариевых солей щелочного лигнина при осаждении их из водных растворов органическими растворителями. Гупта и Горинг [20] это явление объяснили агрегацией высокомолекулярных фракций в глобулы.

Рассмотренные выше качественные наблюдения свидетельствуют о полидисперсности диоксанлигнина, однако наиболее убедительным подтверждением этого вывода являются определения молекулярного веса нефракционированного лигнина и его фракций. Для нефракционированного лигнина найден молекулярный вес 16 500, а для фракции № 4 — 27 000. Полученные значения представляются несколько завышенными, так как из литературных данных известно, что молекулярный вес органорастворимых лигнинов колеблется от 300 до 11 000 [21, 22]. Между тем Грален [23] для фракций тиогликольлигнина нашел молекулярный вес 34 000, Гупта и Горинг [24] для одной из фракций щелочного лигнина нашли «невероятный» молекулярный вес $48 \cdot 10^6$. При этом следует отме-

тить, что их исследования произведены методами светорассеяния и седиментационного равновесия, дающими наиболее достоверные результаты.

Относительно высокие значения молекулярного веса, полученные в наших экспериментах, объясняются тем, что мы молекулярный вес определяли осмотическим методом, используя крупнопористую мембрану типа «файн». При этом низкомолекулярные фракции диффундировали из осмометра через мембрану в растворитель. Диффузия хорошо обнаруживается, во-первых, по окрашиванию растворителя, во-вторых, лигнин осаждался на бумажной подложке, подкладывавшейся при сборке осмометра под мембрану; наконец, объективным свидетельством диффузии был вид кривой осмотического давления, которая до установления равновесия проходила через максимум. Таким образом, в наших экспериментах при определении молекулярного веса одновременно проходил диализ, т. е. фракционирование на две фракции: низкомолекулярную, диффундировавшую в растворитель, и высокомолекулярную, остававшуюся в осмометре, а полученные результаты характеризуют молекулярный вес только высокомолекулярной фракции.

Приведенные в различных работах низкие значения молекулярного веса органорастворимых лигнинов либо получены на нефракционированных препаратах, либо определение молекулярного веса производилось такими неприемлимыми для лигнина методами, как криоскопический или эбулиоскопический.

В заключение хочется отметить, что природный лигнин, по-видимому, обладает огромным молекулярным весом. Если же он образует в растительной ткани трехмерную сетку, как это считают Голомберг [25], Бьеркман [26] и Горинг [27], тогда для природного лигнина понятие молекулярного веса вообще не имеет смысла. Что же касается изолированных растворимых лигнинов, то они должны иметь чрезвычайно широкое распределение по молекулярным весам, так как представляют собой осколки этой трехмерной сетки.

В ы в о д ы

1. Произведено фракционирование диоксанлигнина методом осаждения и получены 15 фракций, для которых определены элементарный состав, содержание метоксильных групп и сняты ультрафиолетовые спектры.

2. Установлено, что фракции незначительно отличаются по элементарному составу и содержанию метоксильных групп. Отчетливые различия наблюдаются в ультрафиолетовых спектрах фракций, особенно в длинноволновой области, что указывает на неполное сходство в строении хромофоров и на различное их содержание в макромолекулах.

3. Для нефракционированного диоксанлигнина и одной из фракций осмотическим методом определен молекулярный вес, который соответственно равен 16 500 и 27 000. Одновременно обнаружено явление диализа низкомолекулярных фракций через целлофановую мембрану. Эти данные свидетельствуют о полидисперсности диоксанлигнина.

4. Анализ процесса фракционирования, исследование химического состава фракций, их ультрафиолетовые спектры и определения молекулярного веса позволяют сделать вывод о химической и физической неоднородности диоксанлигнина.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Н. И. Никитин, И. М. Орлова, ЖПХ, IX, 12, 2210 (1936). — [2] D. E. Bland, F. M. Gately, Nature, 173, 4392, 32 (1954). — [3] D. E. Bland, Halzforschung, 12, 1, 19 (1958). — [4] B. Bailey, The Paper of Indast, 32, 4, 395 (1950). — [5] Д. В. Ширяев, Тр. Инст. лесохозяйственных проблем и химии древесины ЛатвССР, X/X, 119 (1960). — [6] М. М. Чочиева и Н. И. Никитин,

ЖИХ, XXXIV, 12, 2733 (1961). — [7] E. J. Jones, *Tappi*, 32, 167 (1949). — [8] В. М. Резников, Ю. С. Пилипчук, Л. С. Соловьев. Материалы первой научной конференции пробл. лаборат. Сиб. технол. инст., 36 (1962). — [9] G. Aulin-Erdtman, *Svensk papperstidning*, 55, 745 (1952). — [10] В. М. Резников, Г. В. Сви-дерник, В. Л. Левдикова и Г. Д. Понуров, ЖПХ, XXXVI, 1314 (1963). — [11] E. Adler, *Paper ja puu*, 43, 11, 634 (1961). — [12] D. A. I. Goring, *Pulp a. paper*, 166 (1957). — [13] J. L. Gardona, S. G. Mason, *Canad. J. Ch.*, 33, 147 (1955). — [14] D. A. I. Goring, A. Rezanovich, *Canad. J. Ch.*, 36, 12, 1653 (1958). — [15] E. D. Ollerman, D. E. Pennington, D. M. Ritter, *J. Call. Sci.*, 3, 3, 185 (1948). — [16] E. Nokihvara, M. Tuttle, V. Felicetta, J. McCarthy, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 4495 (1957). — [17] H. Mikawa, A. Okada, *J. Chem. Soc. Japan., Ind. Chem. Sect.*, 54, 239 (1952). — [18] H. Ishikawa, *J. Japan Forestry Soc.*, 35, 396 (1953). — [19] C. Schuerch, *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 2070 (1941). — [20] P. R. Gupta, D. A. I. Goring, *Canad. J. Ch.*, 38, 2, 248 (1960). — [21] E. Hagglund, A. H. Urban, *Cellulosechem.*, 9, 49 (1928). — [22] A. Bjorkmann, B. Person, *Svensk papperstidn.*, 60, 5 (1957). — [23] N. Gralen, *J. Call. Sci.*, 1, 453 (1946). — [24] P. R. Gupta, D. A. I. Goring, *Canad. J. Ch.*, 38, 2, 270 (1960). — [25] E. C. Jahn, C. V. Holomberg, C. Schuerch, *Chem. in Canada*, 5, 4, 35 (1953). — [26] A. Bjorkman, *Ind. Eng. Ch.*, 49, 1395 (1957). — [27] P. R. Gupta, R. F. Robertson, D. A. I. Goring, *Canad. J. Ch.*, 38, 2, 259 (1960).

Поступило в Редакцию
8 октября 1962 г.

ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ЖИДКИХ ПАРАФИНОВ ДО ЖИРНЫХ КИСЛОТ ПРИ ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

В. К. Цыковский и Ц. Н. Щеглова

Всесоюзный научно-исследовательский институт нефтехимических продуктов

На протяжении ряда десятилетий процесс окисления парафиновых углеводов до синтетических жирных кислот осуществлялся при сравнительно низких температурах, колебавшихся в пределах 104—108° [1].

При принятых глубинах превращения парафина в высшие жирные кислоты (30—35%) указанные температуры многолетней практикой были признаны оптимальными. Высшие жирные кислоты, выделенные из оксидата, полученного в данных условиях, имели низкие эфирные и карбоильные числа и содержали минимальное количество так называемых «оксикислот» [2]. При таком режиме окисления парафина высшие жирные кислоты получались с наиболее благоприятным выходом. При температуре ниже 110° увеличение продолжительности реакции мало отражалось на составе кислот и их выходе. Объяснялось это тем, что при такой температуре реакции декарбоксилирования и образования низкомолекулярных кислот за счет деструктивного окисления высших кислот идут очень вяло.

Наоборот, с повышением температуры окисления, как это было установлено нами, глубина окисления парафина существенно сказывалась на составе, выходе и качестве кислот [3]. Поэтому до настоящего времени при существующей в практике технологии осуществлять окисление парафина при более высоких температурах не представлялось целесообразным, так как кислоты получались с неудовлетворительной характеристикой и малым выходом.

В работах по изучению реакции окисления парафиновых углеводов лет данных по оптимальным величинам глубин превращения парафиновых углеводов в кислоты в зависимости от температуры реакции окисления. Именно поэтому окисление при более высокой температуре (по сравнению с принятыми в промышленной практике), но до произ-