

шой связи или гидроксильной группы, а выход ванилиновой кислоты составляет лишь 3—7%.

Наличие карбонильной группы в α -положении приводит к заметному снижению выхода ванилина (33%) при одновременном изменении соотношения между ванилином и ванилиновой кислотой — в пользу последней.

Таким образом, совершенно очевидно, что уменьшение выхода ванилина имеет место не только при конденсационных процессах, но и при изменении структуры боковой цепи.

IV. Была проведена кислотная обработка древесины ели *Picea exelsa* и препаратов лигнина Бьеркмана буфером pH 1,3 во времени при температурах 60°, 70°, 80°, 90°, 100°, 150°, 200°.

Щелочное нитробензольное окисление полученных образцов показало, что при кислотной инактивации лигнина до 100° включительно не происходит конденсационных процессов с образованием новых углерод — углеродных связей, т. к. суммарный выход ванилина и ванилиновой кислоты практически не изменяется по сравнению с исходным препаратом.

Следует полагать, что в рассматриваемых условиях изменение в структуре лигнина произошло в основном в боковой цепи фенол-пропанового звена.

В. М. Резников, Т. В. Сухая

НЕКОТОРЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И МЕХАНИЗМ КИСЛОТНОЙ ИНАКТИВАЦИИ ЛИГНИНА

I. Процесс кислотной делигнификации является следствием наложения конкурирующих реакций: сульфирования лигнина и его инактивации. Поэтому для понимания существа сульфитной варки, наряду с исследованием механизма растворения лигнина, первостепенное значение имеет выяснение закономерностей снижения его реакционной способности в результате действия кислой среды и повышенной температуры.

II. Обработкой опилок ели *Picea exelsa* буферной месью pH 1,3 при температурах от комнатной до 100° С во времени от 1 до 10 часов с последующей кислой бисульфитной варкой впервые изучена кинетика кислотной инактивации лигнина.

III. Исследование скорости реакции показало, что она во всем изученном диапазоне температур изменяется во времени, причем наиболее интенсивно за первые 3—4 часа инактивации и в интервале температур 70—80° С и 90—100° С.

IV. Найдено, что процесс кислотной инактивации лигнина может быть описан топокинетическим уравнением Колмогорова-Ерофеева $\alpha = 1 - \exp(-kt^n)$

При 100° процесс лежит в кинетической области и является реакцией первого порядка.

Об этом свидетельствуют: величина рассчитанного коэффициента и определение порядка реакции интегральным методом и с помощью графического дифференцирования по Вант-Гоффу.

При температурах 50—70° С лимитирующей стадией является диффузия.

Рассчитаны температурные коэффициенты и кажущиеся константы скорости реакции.

V. Показано, что процесс при всех изученных температурах может быть удовлетворительно представлен в аррениусовских координатах. Рассчитанная величина энергии активации для первых пяти часов реакции составляет 20400 кал., для последующих пяти часов — 30400.

VI. Аналогичной кислотной обработкой изолированных препаратов лигнина Бьеркмана и Пеппера обнаружена различная скорость реагирования в этих условиях важнейших функциональных групп лигнина: карбонильных, п-оксибензиловых спиртовых, бензиловых спиртовых и эфирных.

VII. Найденные кинетические закономерности и проведенное химическое исследование позволили показать, что процесс кислотной инактивации лигнина с участием бензиловых спиртовых и эфирных групп представляют собой типичную асинхронную реакцию, протекающую через образование карбоний-катиона.

А. Н. Соколов, А. И. Зеленский, Ф. Г. Осипенко

ВЛИЯНИЕ СТАБИЛИЗАТОРОВ НА СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА

Действие погодных условий и ультрафиолетового облучения

Стабилизация полимеров является одной из основных проблем физики, химии, механики и технологии высокомолекулярных соединений.

Физические и химические изменения полимеров происходят под влиянием тепла, света, кислорода воздуха и других факторов, в результате чего и возникает старение.

Установлено, что старение полимеров обусловлено двумя обычно идущими параллельно процессами — деструкцией и структурированием.

Для того, чтобы предотвратить процесс деструкции и его развитие, в полимер — обычно на стадии переработки в изделие — вводят небольшие (0,1—2%) добавки специальных веществ-стабилизаторов.

Перспективы дальнейшего развития полимерных материалов, в частности полиэтилена и расширение областей его