

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА МОДИФИЦИРОВАНИЯ КОРЫ БЕРЕЗЫ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

подвергнутой ВАГ более термостойки во всем исследованном интервале температур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Азаров В.И. Химия древесины и синтетических полимеров / В. И. Азаров, А.В. Буров, А.в. Оболенская учебник для вузов.- СПб.: СПбЛТА, 1999. - 628 с.
2. Покровская Е. Н. Химико-физические основы увеличения долговечности древесины / Е. Н. Покровская.- М.: изд-во АСВ, 2003. - 104 с
3. Оболенская А.В. Лабораторные работы по

химии древесины и целлюлозы / А.В. Оболенская, З.П. Ельницкая, А.А. Леонович М.: Экология, 1991. - 185с.

4. Гравитис Я.А. Теоритические и прикладные аспекты метода взрывного автогидролиза растительной биомассы / Я.А. Гравитис // Химия древесины. – 1987. – № 5. – С. 3-21.
5. Тельшева Г.М. Получение кремнийорга Р.Е. Панкова, Г.Н. Лебедева // Химия древесины. – 1976. - № 3. – С. 117-118.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАПРАВЛЕНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛИГНИНОВ С ХЛОРИДОМ ФОСФОРА (III)

Е.В. Лагуткина, К.Е. Житков, М.Н.Манзюк, Е.С. Цепенек

В настоящей работы выяснены изменения в химических характеристиках макромолекулы гидролизного лигнина при взаимодействии с трихлоридом фосфора. На примере диоксанлигнина и купроксамлигнина осины определено направление его взаимодействия. Изучено фосфорилирование гидролизного лигнина в различных растворителях. На примере выделенных лигнинов исследована зависимость содержания фосфора и хлора в продуктах фосфорилирования от количества взятого для реакции трихлорида фосфора. С целью определения относительной реакционной способности гидроксильных групп проведена их дифференциальная защита с последующим фосфорилированием. Подтверждено взаимодействие карбонильных групп лигнина при взаимодействии с трёххлористым фосфором.

Важность исследований в области приращения природных полимеров определяется несколькими факторами. Одним из них является обширная возобновляемая сырьевая база, дающие неограниченные возможности по внедрению природных полимеров в жизнь.

Сложность строения и полифункциональность макромолекул лигнина, содержащих в своем составе различные фрагменты фенилпропановых звеньев, связанных между собой разнообразными типами связей, делают полезным изучение процесса фосфорилирования лигнина на соответствующих модельных соединениях.

Модифицирование гидролизного лигнина хлоридом фосфора (III) в различных растворителях показало, что наибольшее количество фосфора вводится в среде четырёххлористого углерода. Это связано с тем, что четырёххлористый углерод и трихлорид фосфора образуют комплекс, который в реакции фосфорилирования более активен, чем сам реагент.

Количество же гидроксильных групп сокращается более чем в два раза, т.е. реакция

протекает с образованием эфиров фосфористой кислоты.

Таблица 1

Химический анализ препаратов лигнина

Растворитель	Содержание, %		
	P	Cl	ОН _{общ}
—	—	—	8,6
Четырёххлористый углерод	7,04	3,78	3,8
Хлористый Метилен	4,49	2,62	—
Хлороформ	5,41	4,80	—
Бензол	4,44	3,58	—
Циклогексан	3,90	3,38	—
Гексан	4,18	3,93	—

Наиболее полно нами изучены свойства образца фосфита лигнина, содержащего 7.04% фосфора, полученного в следующих условиях: растворитель CCl₄, температура 70°C (баня), продолжительность синтеза 5 часов, массовое соотношение (лигнин):(PC1з)=1:5.

Известно, что трихлорид фосфора реа-

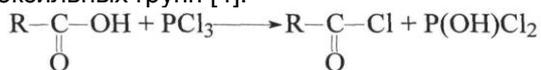
гирует с фенолами, спиртами [1], карбонилсодержащими соединениями[2]. Можно предположить, что лигнин, как полифункциональный полимер, содержащий фенольные и алифатические гидроксильные и кетонные и альдегидные карбонильные группы, будет взаимодействовать с хлоридом фосфора аналогичным образом.

В лигнине имеются первичные спиртовые группы в γ -положение фенилпропановой единицы и вторичные в α -положении. Последние, называемые бензилспиртовыми группами, наиболее реакционноспособны, что обусловлено влиянием бензольного кольца и, способны вступать в реакции нуклеофильного замещения.

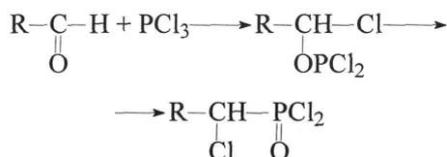
1. Образование неполных эфиров фосфористой кислоты с участием первичных спиртовых и фенольных гидроксильных групп [3]:



2. Образование хлорангидридов от карбоксильных групп [4]:



3. Присоединение треххлористого фосфора к двойной связи карбонильной группы [3]:



Результаты элементного и функционального анализа полученного фосфита гидролизного лигнина подтверждают теоретические предположения.

Таблица 2

Химический состав препаратов лигнина

Содержание, %	Гидролизный лигнин	Фосфит гидролизного лигнина
C	61,69	48,59
H	6,52	6,42
P	—	7,04
Cl	—	3,78
ОН	8,6	3,8
C=O	2,8	0,9
ОСН ₃	16,5	9,5

Указанные направления реакций подтверждаются данными ИК-спектроскопии. По сравнению с ИК-спектрами исходного гидролизного лигнина в спектрах модифицированного препарата уменьшилась интенсивность

валентных колебаний гидроксильных групп в области 3600-3200 cm^{-1} . Прослеживается уменьшение интенсивности полос в области 1660 и 1700 cm^{-1} , ответственных за валентные колебания карбонильной группы. Появился ряд новых полос: 1200 cm^{-1} , обусловлена колебанием связи P-O-C_{аром}, 1000 cm^{-1} - P-O-C_{алиф}, полоса при 1200-1220 cm^{-1} относится к колебаниям группы P=O.

С целью исследования направлений взаимодействия лигнина с трёххлористым фосфором проведено фосфорилирование медноаммиачного и диоксанлигнинов. Исследована зависимость содержания фосфора и хлора в продуктах фосфорилирования от количества взятого для реакции трихлорида фосфора. Для процесса фосфорилирования брались разные массовые соотношения лигнина и хлорида фосфора (III).

Изучение реакций таких неоднородных полимеров, как технические лигнины связано с определёнными затруднениями, поэтому необходимо привлекать модельные соединения. В качестве таких моделей могут служить лигнины, выделенные в мягких условиях – медноаммиачный и диоксанлигнины.

Таблица 3

Содержание фосфора и хлора в фосфорилированных диоксан и купроксамлигнине

Образцы лигнина	Массовое соотношение лигнин: PCl ₃	Содержание, %	
		фосфор	хлор
Диоксанлигнин	1:1	3,03	1,50
	1:3	3,95	2,30
	1:5	5,10	2,80
Купроксамлигнин	1:1	2,30	0,60
	1:3	2,70	1,10
	1:5	3,80	1,90

Исследовано содержание гидроксильных групп в диоксанлигнине до фосфорилирования и после.

Из экспериментальных данных можно сделать вывод, что при массовом соотношении лигнина и фосфорилирующего реагента PCl₃, как 1:5, в лигнин вводится наибольшее количество фосфора, следовательно, с возрастанием количества действующего реагента, содержание фосфора и хлора в выделенных лигнинах увеличивается. Уменьшение содержания алифатических гидроксильных групп после процесса фосфорилирования в среднем на 40%, свидетельствует о прошедшем взаимодействии гидроксильных групп с хлоридом фосфора (III). Данный вывод подтверждается спектральными исследованиями

ИССЛЕДОВАНИЕ НАПРАВЛЕНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛИГНИНОВ С ХЛОРИДОМ ФОСФОРА(III)

ми. Сравнение ИК-спектров исходных лигнинов и продуктов фосфорилирования показывает сильное уменьшение интенсивности полос поглощения в области валентных колебаний гидроксильных групп $3000-3600\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о взаимодействии трихлорида фосфора с гидроксильными группами лигнина. Наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения ответственных за колебания $\text{OH}_{\text{фен}}$, в области 1375 см^{-1} . Прослеживается небольшое уменьшение интенсивности полос в области 1660 и 1715 см^{-1} , ответственных за валентные колебания карбонильной группы. Появилась полоса поглощения в области 1020 см^{-1} , характерная для Р-О-С связи.

Таблица 4

Содержание алифатических гидроксильных групп в исходном и фосфорилированном диоксанлигнине

Образец лигнина	Содержание $\text{OH}_{\text{алиф}}$, %
Исходный лигнин	7,4
Образец 1*	4,0
Образец 2**	3,7
Образец 3***	2,8

* Массовое соотношение лигнин: хлорид фосфора (III) = 1:1

** Массовое соотношение лигнин: хлорид фосфора (III) = 1:3

*** Массовое соотношение лигнин: хлорид фосфора (III) = 1:5

Исходя из литературных данных и полученных нами результатов, можно предположить, что реакция фосфорилирования лигнина хлоридом фосфора (III) будет идти по гидроксильным группам, образуя соответствующие эфиры.

Не исключается в исследуемом процессе фосфорилирования и присоединение выделяющегося хлороводорода по месту двойной связи.

Так как макромолекула лигнина содержит гидроксильные группы различного характера (алифатические и фенольные), для более детального исследования направления взаимодействия трихлорида фосфора с гидроксильными группами лигнина был применён метод блокирования реакционных центров лигнина.

Гидроксильные группы лигнина, в том числе и алифатические, отличаются как по кислотности, так и неравноценностью с точки зрения пространственного расположения. Эти различия обеспечивают различную реакционную способность гидроксильных групп лигнина в реакциях фосфорилирования. С

другой стороны, на их реакционную способность значительное влияние оказывает природа действующего реагента.

Для дифференциальной защиты гидроксильных групп лигнина использовали фталирование в бензоле, которое позволяет блокировать первичные гидроксильные группы и фталирование в пиридине, которому подвергаются все алифатические гидроксильные группы. Для приготовления образцов лигнинов с заблокированными гидроксильными группами различного характера, диоксанлигнин и купроксамлигнин восстанавливали боргидридом натрия в щелочной среде. В восстановленных препаратах определяли содержание гидроксильных групп.

Таблица 5

Содержание гидроксильных групп в восстановленных лигнинах

Восстановленные препараты лигнина	Содержание OH , %	
	первичные	алифатические
Купроксамлигнин	5,1	8,8
Диоксанлигнин	5,2	9,8

На ИК - спектрах восстановленных лигнинов хорошо заметно увеличение интенсивности полос поглощения в области валентных колебаний гидроксильных групп $3000-3600\text{ см}^{-1}$ и отсутствие полос поглощения в области 1660 и 1715 см^{-1} , ответственных за колебания карбонильных групп.

Фосфорилирование образцов лигнина с заблокированными гидроксильными группами проводилось по методике описанной выше, при массовом соотношении лигнина и фосфорилирующего реагента, как 1:5. Содержание фосфора в препаратах модифицированных фталированием определяли по методике.

Таблица 6

Содержание фосфора в образцах лигнина, модифицированных фталированием

Образцы лигнина	Содержание OH , %	
	блокированные первичные OH группы	Блокированные алифатические OH группы
Купроксамлигнин	4,3	1,1
Диоксанлигнин	6,7	1,9

Из экспериментальных данных представленных в таблице следует, что в реакции фосфорилирования принимают участие гид-

роксильные группы лигнина всех типов. При отсутствии в лигнине алифатических гидроксильных групп, в него вводится наименьшее количество фосфора, что означает прохождение реакции фосфорилирования в основном по алифатическим гидроксильным группам лигнина.

Лигнин имеет в своей структуре карбонильные группы различного характера. Общее содержание карбонильных групп в препаратах выделенных лигнинов составляет: 2.6% в диоксанлигнине и 2.4% в купроксамлигнине.

С целью подтверждения взаимодействия карбонильных групп лигнинов с хлоридом фосфора (III) получены препараты с полностью защищенными гидроксильными группами. Защита гидроксильных групп проводилась путём исчерпывающего метилирования лигнина диметилсульфатом [5].

На ИК - спектре метилированного купроксамлигнина наблюдается почти полное исчезновение полос в области 3000-3600 см^{-1} ответственной за валентные колебания гидроксильных групп. И наблюдается увеличение интенсивности полосы поглощения соответствующей колебаниям метоксильных групп.

Фосфорилирование метилированного препарата купроксамлигнина проводилось по методике.

В продукте фосфорилирования было определено содержание фосфора, которое составило 1.1%, что свидетельствует о протекании реакции по карбонильным группам.

На ИК - спектре фосфорилированного препарата купроксамлигнина с блокированными гидроксильными группами заметно уменьшилась интенсивность полос поглощения в области 1660 и 1715 см^{-1} , соответствующих валентным колебаниям карбонильной группы. Появилась полоса поглощения в области 1375 см^{-1} соответствующая колебанию $\text{P}=\text{O}$.

На основании проведённых исследований можно сделать вывод о том, что взаимодействие лигнинов с хлоридом фосфора (III) протекает по двум направлениям: этерификация гидроксильных групп и присоединение к карбонильным группам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гефтер Е.Л. Фосфорорганические мономеры и полимеры /Е.Л. Гефтер. – М.: Изд-во Академии наук СССР, 1960. – 288с.
2. Халмухамедова М.В. Фосфорилирование ацетофенона трихлоридом фосфора / М.В. Халмухамедова, Т.А. Агзамов, А.Б. Алотвидинов // ЖОРХ. – 1990. - №3. – 397-399.
3. Нифантьев Э.Е. Химия фосфорорганических соединений /Э.Е. Нифантьев. -М.: Изд-во МГУ, 1971. - 352с.
4. Форостян Ю.Н. Модификация лигнина фосфорилированием и аминированием //ХПС.-1977.-№4.-с.570-572.
5. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных /Г.Ф. Закис. -Рига: Зинатне, 1978.-250с..

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ВЗРЫВНОГО АВТОГИДРОЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ, ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ОБРАБОТАННОЙ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

О.С. Беушева, Н.П. Мусько, М.М. Чемерис

Представлена математическая модель процесса взрывного автогидролиза древесины лиственницы, предварительно обработанной пероксидом водорода. Показано влияние параметров взрывного автогидролиза на поведение компонентов древесины лиственницы.

ВВЕДЕНИЕ

При выделении из древесины ее основных компонентов (целлюлозы, лигнина, легкогидролизуемых полисахаридов) главной проблемой является их селективное разделение. Для древесины невозможно использовать обычные методы разделения химиче-

ских веществ, так как необходимо нарушить структуру древесины. В качестве перспективного метода активации древесины рассматривается взрывной автогидролиз (ВАГ) [1]. Автогидролиз включает кратковременную обработку древесины водяным паром и последующий моментальный сброс давления – «выстрел» обработанной древесины из реак-