

# 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. Цепенюк

*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 <sub>общ</sub>
—	—	—	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 CCl<sub>4</sub>, температура 70°C (баня), продолжительность синтеза 5 часов, массовое соотношение (лигнин):(PC1з)=1:5.

Известно, что трихлорид фосфора реа-

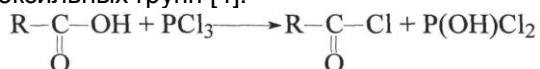
гирует с фенолами, спиртами [1], карбонилсодержащими соединениями[2]. Можно предположить, что лигнин, как полифункциональный полимер, содержащий фенольные и алифатические гидроксильные и кетонные и альдегидные карбонильные группы, будет взаимодействовать с хлоридом фосфора аналогичным образом.

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

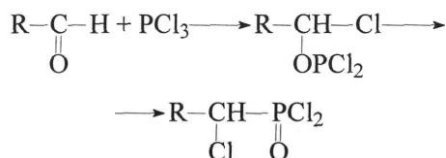
1. Образование неполных эфиров фосфористой кислоты с участием первичных спиртовых и фенольных гидроксильных групп [3]:



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
OH	8,6	3,8
C=O	2,8	0,9
OCH <sub>3</sub>	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 см<sup>-1</sup>. Прослеживается уменьшение интенсивности полос в области 1660 и 1700 см<sup>-1</sup>, ответственных за валентные колебания карбонильной группы. Появился ряд новых полос: 1200 см<sup>-1</sup>, обусловлена колебанием связи P-O-C<sub>аром</sub>, 1000 см<sup>-1</sup> - P-O-C<sub>алиф</sub>, полоса при 1200-1220 см<sup>-1</sup> 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 <sub>3</sub>	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 PCl<sub>3</sub>, 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  $1375\text{ см}^{-1}$ . Прослеживается небольшое уменьшение интенсивности полос в области  $1660$  и  $1715\text{ см}^{-1}$ , ответственных за валентные колебания карбонильной группы. Появилась полоса поглощения в области  $1020\text{ см}^{-1}$ , характерная для P-O-C 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 $\text{OH}$ , %	
	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  $1715\text{ см}^{-1}$ , 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 $\text{OH}$ , %	
	блокированные первичные $\text{OH}$ группы	Блокированные алифатические $\text{OH}$ 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  $\text{см}^{-1}$  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  $\text{см}^{-1}$ , соответствующих валентным колебаниям карбонильной группы. Появилась полоса поглощения в области 1375  $\text{см}^{-1}$  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-