

Показано влияние содержания остаточного лигнина на силилирование. В предгидролизованной соломе содержание лигнина составило 48,9%, что значительно превышает содержание лигнина в соломе, подвергнутой ВАГ при T=200 °C (18,6 %), а при T=220 °C – 21,5 %. Увеличение содержания лигнина понижает содержание связанного кремния.

Сравнивая реакционную способность соломы пшеницы, подвергнутой взрывному автогидролизу, и соломы пшеницы, подвергнутой предгидролизу, в реакциях с дихлордиметилсилианом, можно сделать вывод, что целлюлоза соломы, подвергнутая ВАГ, более реакционноспособна, что очевидно связано с более высокой доступностью гидроксильных групп. Поэтому реакцию силилирования соломы, подвергнутой взрывному автогидролизу, можно проводить в менее жестких условиях. Экологическая чистота и принципиальная простота метода взрывного автогидролиза говорят в пользу расширения его применения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен сравнительный анализ реакционной способности предгидролизованной соломы пшеницы и соломы, подвергнутой взрывному автогидролизу при температурах

УДК 661.728.7:577.152.3

АЦИЛИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ СИСТЕМОЙ «УКСУСНАЯ КИСЛОТА – ВЫСШАЯ КАРБОНОВАЯ КИСЛОТА – ТИОНИЛХЛОРИД»

Д.Д. Ефрюшин, О.С. Беушева, Д.П. Финк

В результате обработки древесины осины системой «уксусная кислота – высшая карбоновая кислота - тионилхлорид» с последующей отбелкой получены смешанные сложные эфиры целлюлозы. Изучено строение ацилированных продуктов методом ИК- и ЯМР ¹³C спектроскопии.

Ключевые слова: древесина осины, сложные смешанные эфиры целлюлозы, высшая карбоновая кислота, лигноцеллюлозный материал, трифторуксусная кислота, тионилхлорид

ВВЕДЕНИЕ

Среди сложных смешанных эфиров целлюлозы с карбоновыми кислотами наибольшее промышленное применение получили эфиры, содержащие в связанном виде уксусную и одну из карбоновых кислот: пропионовую, масляную, валериановую, стеариновую, фталевую и бензойную [1].

Наличие в макромолекуле сложного эфира целлюлозы двух различных замести-

телей придаёт совершенно новые свойства, зависящие от общей степени замещения, природы заместителей и их соотношения в продукте. В отличие от ацетата целлюлозы смешанные сложные эфиры целлюлозы позволяют улучшить растворимость в органических растворителях и расширить их число, повысить эластичность, гидрофобность, диэлектрические свойства, понизить температуру плавления и стеклования [2].

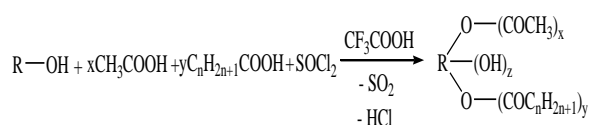
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стейнифорт А.Р. Солома злаковых культур. –М.: Колос, 1983. –С.77-178.
2. Семенов В.В., Гидрофобизация древесностружечных и древесноволокнистых плит кремнийорганическими мономерами и жидкостями // Химия растительного сырья, 2009. - № 4. – с. 177-181.
3. Комарова Н.Г., Гордеева Е.С. Изучение процесса силилирования древесины березы // Ползуновский вестник, 2008. - № 3. – с. 295-298.
4. Комарова Н.Г., Забродина И.В. Модифицирование промышленных отходов древесины сосны дихлордиметилсилианом // Ползуновский вестник, 2009. - № 3. – с. 304-307.
5. Комарова Н.Г., Струлева Е.С. Исследование силилирования отходов древесины осины дихлордиметилсилианом // Ползуновский вестник, 2010. - № 3. – с. 228-230.
6. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. –М.: Экология, 1991. – 320 с.
7. Бобров Ю.А., Жалина В.А. Взрывной способ получения древесной массы // Химия растительного сырья. - 2005. - №2. - С. 15 - 20.

В ходе работы получены сложные смешанные эфиры целлюлозы с уксусной (УК) и одной из высших карбоновых кислот (ВКК): каприновой (КК), лауриновой (ЛК), миристиновой (МК) и пальмитиновой (ПК).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения были получены путем взаимодействия обессмоленной и предгидролизованной древесины осины (лигноцеллюлозный материал - ЛЦМ) с системой «уксусная кислота – высшая карбоновая кислота – тионилхлорид» в среде трифторуксусной кислоты (ТФУК) с последующей отбелкой водным раствором надуксусной кислотой (НУК) Реакция протекает следующим образом [3]:



где R – ЛЦМ, n = 9 - 15

В качестве осадителя была выбрана вода. Ацилированные лигноцеллюлозные материалы затем промывались этиловым спиртом и высушивались на воздухе до постоянной массы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Условия получения и выделения продуктов ацилирования были отработаны при использовании в ацилирующей смеси в качестве высшей карбоновой кислоты - пальмитиновой кислоты. В данном случае варьировалось отношение УК:ПК:ТХ:ТФУК. Условия синтеза ацилированных ЛЦМ, а также результаты определения прореагировавших ОН-групп представлены в таблице 1. Из представленных данных следует, что при соотношении 0,02:0,02:0,04:0,14 наблюдается максимальное замещение гидроксильных групп на ацильные радикалы пальмитиновой кислоты. Дальнейшие исследования по получению смешанных сложных эфиров целлюлозы с остальными высшими карбоновыми кислотами проводились при использовании данного соотношения агентов смеси. Содержание связанных каприновой, лауриновой, миристиновой и пальмитиновой кислот определяли методом потенциометрического титрования. Результаты титрования представлены в таблице 2.

Таблица 1 - Условия синтеза и результаты анализа взаимодействия древесины осины с системой «УК – ВКК – ТХ»

Соотношение исходных реагентов (моль на 1 г опилок)				Количество прореагировавших ОН-групп, % (в пересчёте на исходный ЛЦМ)	
УК	ПК	ТХ	ТФУК	УК	ПК
0,02	0,02	0,02	0,14	13,6	13,9
0,03	0,03	0,065	0,2	12,4	11,7
0,02	0,02	0,04	0,14	16,4	14,5
0,02	0,02	0,02	0,14	17,8	13,1
0,025	0,025	0,02	0,14	17,5	13,3
0,03	0,03	0,02	0,14	6,8	7,4
0,02	0,03	0,04	0,14	9,6	10,4
0,03	0,02	0,04	0,14	18,0	12,3

ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ПРОДУКТЫ ПИТАНИЯ

Таблица 2 - Результаты химического анализа ацилированной древесины осины высшими карбоновыми кислотами

ВКК, используемая при ацилировании ЛЦМ	Содержание связанных карбоновых кислот, % от массы ацилированного ЛЦМ		Количество прореагировавших ОН-групп, % в пересчёте на исходный ЛЦМ		
	УК	ВКК	УК	ВКК	Сумма
Каприновая	30,7	36,1	18,5	7,6	26,1
Лауриновая	28,7	43,4	20,1	9,1	29,2
Миристиновая	21,5	52,7	16,6	10,9	27,8

Полученные продукты исследовались методом ИК – спектроскопии с целью определения функциональных групп. ИК-спектры

ацилированных ЛЦМ содержащих ацильные радикалы пальмитиновой, каприновой и лауриновой кислот представлены на рисунке 1.

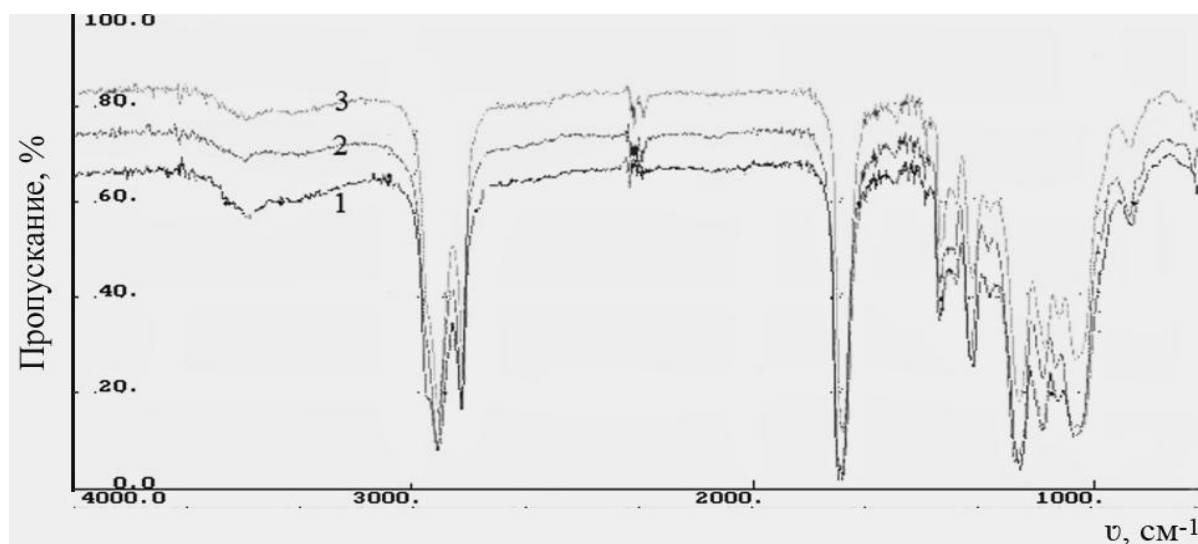


Рисунок 1 - ИК - спектры ацилированных ЛЦМ, содержащих ацильные радикалы высших карбоновых кислот: 1-Пальмитиновая кислота; 2-Лауриновая кислота; 3-Миристиновая кислота

В ИК - спектрах отсутствует широкая и интенсивная полоса в области 3200-3600 cm^{-1} , характерная для валентных колебаний ОН – групп ЛЦМ. Интенсивная полоса поглощения в области 2870-2880 cm^{-1} отнесена к валентным колебаниям метиленовых групп ацильных остатков ВКК. Наличие поглощения в области 1740-1750 cm^{-1} отвечает за валентные колебания группы С=О в сложноэфирной группировки. Слабые колебания в области 1600-1450 cm^{-1} свидетельствуют о колебаниях структурных единиц лигнина. В области 1100 cm^{-1} проявляются колебания в глюкопиранозном звене (С-О-С).

Область колебаний 1000 - 600 cm^{-1} отвечает за деформационные колебания CH_2 , CH_3 группировок.

В дальнейшем ацилированные ЛЦМ подвергались отбелке в водном растворе НУК. Результаты анализа ССЭЦ на содержание карбоновых кислот представлены в таблице 3.

Результаты отбелки показали, что для удаления остаточного лигнина из эфиров целлюлозы, полученной из предгидролизованной древесины требуется от 45 до 75 минут. Продолжительность отбелки возрастает при увеличении числа атомов углерода в ВКК. Данный факт свидетельствует об увели-

ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ПРОДУКТЫ ПИТАНИЯ

чении гидрофобности ацильного радикала при переходе от каприновой к пальмитиновой кислоте. В связи с этим проникновение (диффузия) водного раствора отбеливающего агента волокон ацилированного ЛЦМ за

труднена. Поэтому, для облегчения окисления продуктов ацилированного лигнина, опыты проводились с использованием растворителя - уксусной кислоты.

Таблица 3 - Свойства сложных смешанных эфиров целлюлозы, выделенных из древесины осины

Номер опыта	ВКК, используемая при ацилировании	Содержание связанных карбоновых кислот в ацилированной целлюлозе, % от массы эфира.		Степень замещения ОН-групп смешанного эфира целлюлозы		
		УК	ВКК	УК	ВКК	Сумма
1	каприновая	32,8	39,3	2,13	0,69	2,82
2	лауриновая	30,9	43,9	2,05	0,85	2,90
3	миристиновая	24,0	48,6	1,69	0,85	2,54
4	пальмитиновая	24,2	46,9	1,66	1,25	2,91

Синтезированные сложные смешанные эфиры целлюлозы проанализированы методом ЯМР ^{13}C спектроскопии. ЯМР ^{13}C спектры представлены на рисунках 2-5.

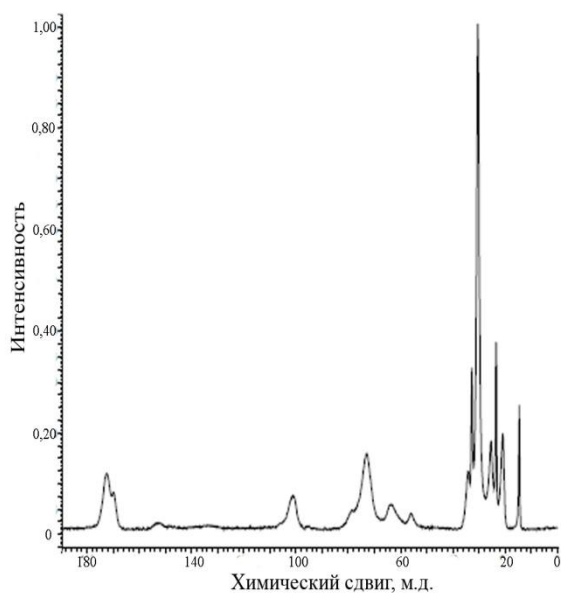


Рисунок 2 – ЯМР ^{13}C спектр ацетолаурата целлюлозы

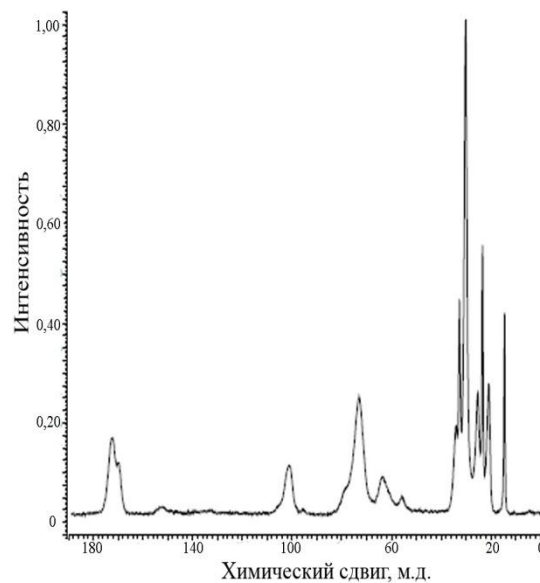


Рисунок 3 – ЯМР ^{13}C спектр ацетоклапирата целлюлозы

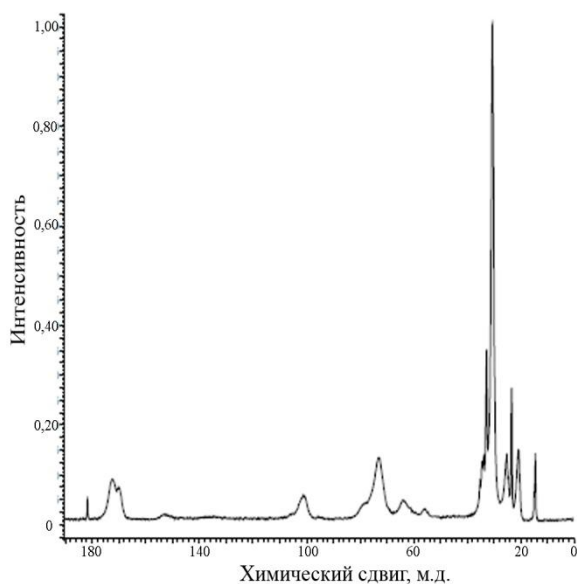


Рисунок 4 – ЯМР ^{13}C спектр ацетоламиристината целлюлозы

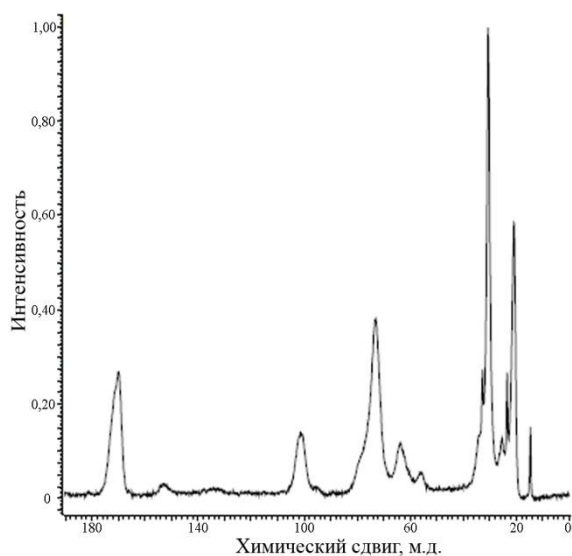


Рисунок 5 – ЯМР ^{13}C спектр ацетопальмитата целлюлозы

УДК 547.99

ПОЛУЧЕНИЕ АЦЕТОНИЛГИНИНА ИЗ МИСКАНТУСА КИТАЙСКОГО

С.Г. Ильясов, В.А. Черкашин, Г.В. Сакович

В статье показано, что термическая обработка смеси стеблей и листьев мискантуса китайского под давлением в воде приводит к гидролизу биомассы и способствует экстракции лигнина из лигноцеллюлозного материала кипящим ацетоном при атмосферном давлении. Методами ИК- и ЯМР-спектроскопии идентифицировано содержание в структуре мак-

Анализ данных спектров свидетельствует о практически полной их идентичности. В наблюдаемых спектрах можно выделить следующие области резонанса ядер ^{13}C : 16-38 м. д. – сигналы CH_3 сложноэфирной группы и атомов ацильного радикала ВКК; 54-108 м. д. – сигналы атомов углерода глюкопиранозного звена целлюлозы, а именно сигналы в области 98-104 м. д. отнесены к атому C_1 , сигнал в области 66-84 м. д. к атомам C_2 - C_5 и сигнал в области 62-60 к атому C_6 ; 168 - 178 м. д. – сигнал карбонильного атома углерода сложноэфирных групп: ацетильной и ацильной группы ВКК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенных исследований синтезированы сложные смешанные эфиры целлюлозы, содержащие в связанном виде ацильные остатки уксусной и одной из высших карбоновых кислот: каприновой, лауриновой, миристиновой и пальмитиновой.

Данные химического анализа, исследованные методами ИК - и ЯМР ^{13}C спектроскопии свидетельствуют о том, что в результате ацилирования древесины осины с последующей отбелкой и получением смешанных сложных эфиров целлюлозы, реакция протекает полно: содержание связанных карбоновых кислот составляет от 24,0 до 32,8% (УК) и от 39,3 до 48,6 % (ВКК), общая степень замещения в сложных эфирах от 2,54 до 2,91.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. - М.: Экология, 1991. - 321 с.
2. Philipp B., Lukanoff B., Schleicher H., Wagenknecht W. Homogene Umsetzung im Cellulose in organischen Lösemittelsystem // Z. Chem.-1986.-26, № 2, s. 50-58.
3. Шабалин В.Г., Коньшин В.В., Чемерис М.М. // ИВУЗ. «Лесной журнал». 2004. №14. С. 81-85.