

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

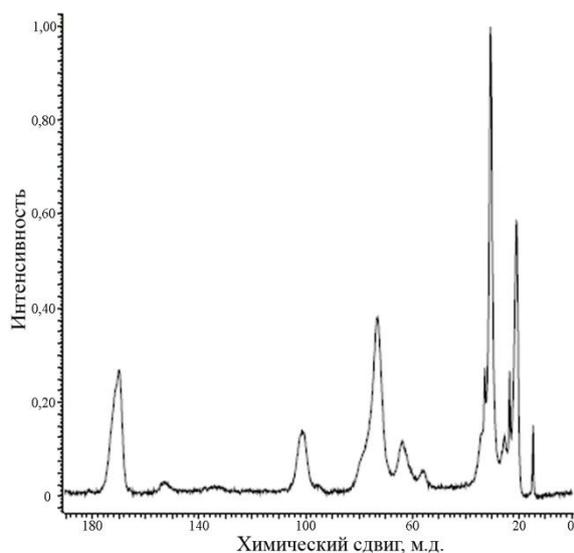


Рисунок 5 – ЯМР ^{13}C спектр ацетопальмитата целлюлозы

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.

ромолекулы карбонильной (кето) группы. Полученный ацетонлигнин обладает свойствами термопластичного материала.

Ключевые слова: мискантус китайский, гидротермообработка, деполимеризация, ацетонлигнин, термопластичность.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одним из наиболее перспективных видов возобновляемого растительного сырья для получения целлюлозы рассматривается многолетнее растение мискантус [1-3].

Уделяется большое внимание процессам получения органорастворимых лигнинов (Organosolv), в том числе и из мискантуса [4-6]. Лигнин, полученный в условиях высокого давления и выделенный ультрафильтрацией, обладает свойствами такого термопластичного материала, как Arboform® [7]. Для получения Organosolv обычно используют органические кислоты, которые модифицируют нативный лигнин. В связи с этим представляет интерес получение органорастворимых лигнинов без применения кислотных и щелочных реагентов с использованием только воды.

Целью данной работы является разработка способа получения органорастворимого лигнина (ацетонлигнина) из мискантуса китайского.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры образцов лигнина в КВг записывали на ИК-Фурье-спектрофотометре «ФТ-801» в области от 4000 до 500 см⁻¹.

Элементный анализ проведен на элементном анализаторе Flash EATM 1112 фирмы «Thermo Quest».

Получение ацетонлигнина из мискантуса. 15,0 г смеси листьев и стеблей мискантуса китайского с влажностью 3,4 %, предварительно измельченного до размера частиц 5-15 мм, присыпают к 300 мл дистиллированной воды и выдерживают при комнатной температуре 24 ч. Затем смесь помещают в 0,5-литровый автоклав, нагревают до 185 °С и выдерживают 1 ч, при этом давление в автоклаве составляет 1,0 МПа. По окончании времени гидролиза автоклав охлаждают до температуры 25 °С. Гидролизированный мискантус отделяют фильтрованием под вакуумом, промывают его на фильтре водой до бесцветных промывных вод и высушивают в сушильном шкафу при 105 °С до постоянного веса. Получают 9,15 г сухого мискантуса. Полученный образец присыпают к 300 мл ацетона и кипятят с обратным холодильником в течение 1 ч. Смесь разделяют на бумажном

фильтре свободным фильтрованием. Ацетон из фильтрата испаряют на роторном испарителе в вакууме. Выход продукта составляет 0,98 г. Образец вновь растворяют в 100 мл ацетона при температуре 25 °С, раствор фильтруют через бумажный фильтр свободным фильтрованием и испаряют на роторном испарителе в вакууме. Получают 0,89 г ацетонлигнина. Элементный состав: С – 66,4 %, Н – 6,4 %, О – 27,20 %. Содержание метоксильных групп – 2,16 %. Выход – 32,3 % от содержания лигнина в растении.

Получение композиционного материала из ацетонлигнина и древесины березы. Исходную древесину измельчают до состояния муки. Ацетонлигнин растворяют в ацетоне и полученным раствором пропитывают измельченную древесину. Образец высушивают при 60 – 70 °С до воздушно-сухого состояния. Затем прессуют горячим прессованием в заданных условиях. По окончании прессования проводят охлаждение образца до 20 °С без снятия давления. Определение водопоглощения и набухания полученных образцов осуществляют согласно ГОСТ 10634-78.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В литературе описаны различные способы получения ацетонлигнина из растительного сырья. Фрейденберг и Геймбургер [8] приготовили ацетонлигнин, экстрагируя древесину ацетоном, содержащим 20 % воды, в автоклаве при 95 °С. Выход ацетонлигнина составил 2,7 % в расчете на древесину. Вачек и Хлава [9] провели экстракцию ацетоном при 150 °С. Полученный ими продукт был также назван ацетонлигнином.

Нами был проведен ряд экспериментов с целью получения ацетонлигнина из мискантуса китайского. В отличие от [8,9] лигноцеллюлозный материал (мискантус) предварительно обрабатывался водой при температуре 185 °С (1,0 МПа) в течение 1 ч, а затем кипящим ацетоном при атмосферном давлении. В результате был получен ацетонлигнин с выходом 32,3 % от общего содержания лигнина в мискантусе. В таблице 1 представлены результаты экспериментов. В этих условиях выход экстрагируемого вещества составляет 6,7 %, в расчете на абсолютно сухое сырье (а.с.с.).

ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ПРОДУКТЫ ПИТАНИЯ

Таблица 1 - Выход ацетонлигнина в зависимости от условий эксперимента

№ образца	Условия гидролиза мискантуса		Выход ацетонлигнина (сухой остаток 1), %	Растворение сухого остатка 1 в ацетоне при 25 °С	
	продолжительность замачивания, ч	температура/давление/время, °С/МПа/ч		ацетонлигнин, %	нерастворимый остаток, %
1	24	170/ 0,70/5	6,7	4,40	2,30
2	24	185/1,00/3	6,7	6,00	0,70
3	0	185/1,00/3	6,3	5,80	0,50
4	0	185/1,00/1	6,3	5,90	0,40
5	24	185/1,00/1	6,7	6,10	0,60

Повторное растворение полученного осадка в ацетоне при 25 °С показало, что

часть осадка не растворяется и вследствие этого выход ацетонлигнина равен 6,1%.

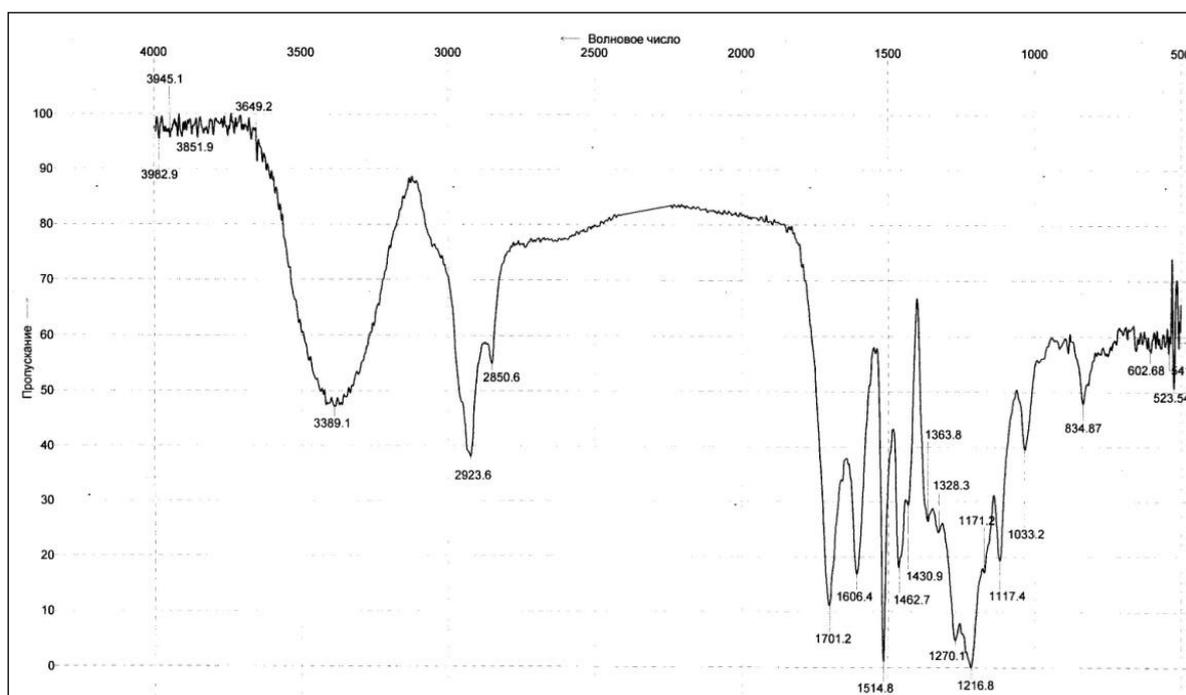


Рисунок 1 - ИК-спектр ацетонлигнина

ИК-спектр ацетонлигнина представлен на рисунке 1.

В ИК-спектре присутствуют характерные для лигнинов полосы поглощения. 3389 см⁻¹ – широкая сильная полоса, характерная для валентных колебаний ассоциированной Н-связи гидроксильной группы как фенольной, так и алифатической природы. Полосы при 2923, 2850 см⁻¹ соотносятся с асимметричными и симметричными валентными колебаниями СН₂-групп. Полоса 1462 см⁻¹ относится к асимметричным деформационным колебаниям метиленовой и метильной группы. К

скелетным колебаниям ароматического кольца относят четыре полосы: 1606, 1514, 1490 и 1430 см⁻¹. По сравнениям интенсивностей полос 1606 и 1514 см⁻¹ можно отнести данные образцы к гваяцильным (хвойным) лигнинам. По наличию полосы 1328 см⁻¹ можно судить о сирингильном лигнине (либо гваяцильном, но с замещением в 5-м положении). По сравнениям интенсивностей полос 1270 (ср.) и 1216 (с.) см⁻¹ можно также предположить, что представленные образцы ближе к листовым лигнинам. Полоса 1172 см⁻¹ говорит о смешанном типе лигнинов. Полосы

ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ПРОДУКТЫ ПИТАНИЯ

1117 и 1033 см⁻¹ можно отнести как к С–О–С, так и к С–О во вторичных и первичных спиртах соответственно, а также к плоскостным деформационным колебаниям С–Н в аренах сиригильного и гваяцилсиригильного типа соответственно. Полоса 834 см⁻¹ – колебания двух атомов в положении 2 и 6 сиригильного кольца. В ИК-спектре образца имеется интенсивный сигнал полосы колебания в области 1702 см⁻¹ (рисунок 1), характерный для карбонильной группы.

Таким образом, исходя из полученных ИК-спектров, можно сделать вывод о наличии как сиригильной, так и гваяцильной составляющих ацетонлигинна.

В таблице 2 приведены данные ЯМР-спектроскопии. Анализ спектров ¹H и ¹³C препарата ацетонлигинн показал, что макромолекула состоит из гваяцильных (С_{2,6}-104, С_{3,5}-148), сиригильных (С₂-111, С₃-148, С₅-115, С₆-120) и *n*-оксифенильных (С_{3,5}-115, С_{2,6}-130) колец.

Таблица 2 - Данные ЯМР-спектров

Наименование	¹³ C, ppm	¹ H, ppm, (интегральная интенсивность)
Ацетонлигинн	209.1, 208.8, 194.7, 191.6, 175.1, 168.5, 166.9, 160.4, 157.9, 148.3, 141.8, 138.4, 136.9, 130.8, 127.9, 126.3, 124.7, 120.1, 116.4, 116.3, 115.9, 115.7, 111.2, 110.0, 104.2, 98.3, 93.1, 79.7, 77.3, 72.9, 70.6, 69.1, 56.3, 50.2, 45.7, 37.3, 34.2, 31.9, 30.1, 29.6, 25.1, 22.7, 14.5, 12.7	10.9-8.0 (0.05), 7.8-5.8 (0.2), 5.4-4.0 (0.07), 4.0-3.6 (0.19), 2.6-1.7 (0.08), 1.7-1.4 (0,04), 1.4-1.0 (0.18), 1.0-0.7 (0,07)

Примечание: (интегральная интенсивность) – приведена для группы Х.С. с подчеркнутым текстом

Сигналы для углеродов в ароматическом кольце положений 1 и 4 зависят от состояния С_α пропанового звена и кислорода в состоянии гидроксила ОН или эфира соответственно. Сигналы в ¹³C на 209, 208, 194, 191, 175 ppm свидетельствуют о содержании карбонильных (кетон) и карбоксильных групп в структуре вещества, а на 56 ppm – метоксильной группы. Соотношение количества протонов метоксильной группы (4.0-3.6 ppm) к протонам ароматического кольца (7.8-5.8 ppm) в среднем соотносится как 1:1 (0.2 и 0.19, таблица 2), что соответствует строению сиригильного кольца. Однако, содержание метоксильных групп – 2,16 %, свидетельствует о преимущественном нахождении структуры *n*-оксифенильного кольца.

Согласно результатам дифференциально-сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа ацетонлигинн состоит из нескольких фракций и имеет температуру размягчения: начало 33,04 °С, окончание 81,52 °С, максимум 67,02 °С. Для оценки возможности использования ацетонлигинна как связующего в производстве композиционных материалов были проведены эксперименты с различным соотношением ацетонлигинн/древесина. Полученные результаты (таблица 3) показывают целесообразность дальнейших исследований по применению полученных термопластов при изготовлении экологически чистых композиционных материалов.

Таблица 3 - Характеристика композиционных материалов, полученных с применением ацетонлигинна

Температура, °С	Давление на образец, МПа	Содержание ацетонлигинна, %	Водопоглощение за 2 ч, %	Набухание за 2 ч, %
97,5	370	0	разрушение	разрушение
97,5	370	10	разрушение	разрушение
97,5	370	50	26,7	40,3
120,0	95	10	разрушение	разрушение
120,0	95	50	8,2	8,9

ВЫВОДЫ

Получен ацетонлигнин из мискантуса китайского экстракцией ацетоном из лигно-целлюлозного материала, предварительно обработанного водой при температуре 185 °С (1,0 МПа). Данный способ является нейтральным, что обуславливает его экологическую безопасность. Полученный ацетонлигнин обладает свойствами термопластичного материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Митрофанов Р.Ю., Будаева В.В., Денисова М.Н., Сакович Г.В. Гидротропный метод получения целлюлозы из мискантуса // Химия растительного сырья. – 2011. – № 1 – С. 25-32.
2. Jones M.B., Walsh M. Miscanthus // For Energy and Fibre. – 2001. – P. 192.
3. Shumny V. K. A new form of Miscanthus (Chinese silver grass, Miscanthus sinensis -Anderson) as a promising source of cellulosic biomass / V. K. Shumny., S. G.Veprev, N. N. Nechiporenko, T. N. Goryachkovskaya, N. M. Slynko, N. A. Kolchanov, S. E. Peltek // Advances in Bioscience and Biotechnology. – 2010. – Vol. 1. – P.167-170.

4. Sannigrahi P., Ragauskas A. J., Miller S. J. Lignin Structural Modifications Resulting from Ethanol Organosolv Treatment of Loblolly Pine // Energy Fuels. – 2010. – № 24. – P. 683.

5. Villaverde J.J., Li J.B., Ek M., Ligeró P., Vega A. Native Lignin Structure of Miscanthus x giganteus and Its Changes during Acetic and Formic Acid Fractionation // J. Agric. Food Chem. – 2009. – № 57. – P. 6262.

6. Wang K., Bauer S., Sun R. Structural Transformation of Miscanthus giganteus Lignin Fractionated under Mild Formosolv, Basic Organosolv, and Cellulolytic Enzyme Conditions // J. Agric. Food Chem. – 2012. – № 60. – P. 144-152.

7. Inone-Kauffmann E., Eisenreich N., Eckl W., Plitzko Y. Bio-composites based on a lignin matrix from high-pressure hydrolysis. Proceedings of the 23rd Annual Meeting of the Polymer Processing Society (PPS-23), Salvador, Brazil, May 28-31, 2007.

8. Freudenberg K., Heimbürger W. // Chem. Ber. – 1950. – № 83. – P. 519.

9. Wacek A., Hlava J. // Monatsh. Chem. – 1951. – № 82. – P. 1046.

УДК 664.002.33;664.002.38; 664.002.3:658.562

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ОБРАЗЦОВ СЛИВОЧНОГО МАСЛА МЕТОДАМИ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

А.Л.Верещагин, Н.В.Бычин, Л.Н.Афанасьева, Е.О.Волкова

Разработана методика идентификации сливочного масла методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термомеханического анализа. Проведен анализ подлинности образцов, реализуемых в розничной торговле Алтайского края на присутствие растительных жиров.

Ключевые слова: сливочное масло, дифференциальная сканирующая калориметрия, термомеханический анализ.

Введение

В последнее время в РФ широко применяется в производстве масложировой продукции пальмовое масло. Создавшаяся ситуация вызывает негативную реакцию у специалистов и технологов масложировой промышленности [1-3]. Недобросовестные российские производители, как правило, не указывают наличие растительных жиров тропического происхождения на этикетке.

Целью данной работы является оценка качества образцов сливочного масла, реализуемого на рынке Алтайского края с массовой долей молочного жира (мдмж) 72,5 – 82,5 %

на наличие растительных жиров инструментальными методами анализа.

Объекты и методы исследований

Объектами исследования были 13 образцов импортного, отечественного (ГОСТ Р 52969-2008) и индивидуального производства масла сливочного, приобретенные в розничной торговле Алтайского края.

Образцы были разбиты на три следующие группы:

1) внешний эталон – импортные (1 – «FIN» (Valio, Финляндия), мдмж 79%.