

непрозрачность и легкий матовый оттенок на светло-коричневом фоне. Это существенно снижает потребительские свойства смолы. При увеличении продолжительности процесса до 1,5 ч продукт приобретает прозрачность и цвет от светло-коричневого до вишневого.

Таким образом, за оптимальные значения параметров процесса взаимодействия твердых полимеров терпенов с малеиновым ангидридом рекомендуем принять следующие: количество ангидрида — 10 % от массы полимера, температура — 170 °С, продолжительность реакции — не менее 1,5 ч.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Бронникова Г. В., Падерин В. Я., Седельников А. И. Продукты на основе канифоли и скипидара // Лесохимия и подсочка.— М., 1984.— Вып. 2. [2]. Выродов В. А., Ушкова Е. В. Методические указания к выполнению лабораторных работ для студентов специальности 0903.— Л.: ЛТА, 1981. [3]. Выродов В. А., Ушкова Е. В. Технология экстрактивных веществ дерева: Методические указания по лабораторному учебно-исследовательскому практикуму.— Л.: ЛТА, 1980.— 56 с. [4]. Левеншпиль О. Инженерное оформление химических процессов.— М.: Химия, 1969.— 624 с. [5]. Летдлер К. Кинетика органических реакций.— М.: Мир, 1966.— С. 15—20. [6]. Старцева Л. Г. Разработка технологии по каталитическому превращению основных компонентов скипидара на кислых катализаторах: Автореф. дис. . . канд. хим. наук.— Л., 1984.— 18 с. [7]. Эммануэль Н. М., Киорре Д. Г. Курс химической кинетики.— М.: Высш. школа, 1984.— С. 221—222.

Поступила 8 декабря 1988 г.

УДК 547.992.3

ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ И СОСТАВА СМОЛИСТЫХ ВЕЩЕСТВ В ГИДРОЛИЗНОМ ЛИГНИНЕ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ЛЕЧЕБНОГО ЛИГНИНА

Л. В. ИСАЕВА, В. П. ЛЕВАНОВА, А. В. СУВОРОВ, Г. П. ГРИГОРЮК
ВНИИГидролиз, ЦНИЛХИ

Производство лечебного лигнина — эффективного энтерсорбента — предусматривает щелочную активацию гидролизного лигнина, при которой происходит увеличение его внутренней поверхности и пористости за счет извлечения балластных веществ [4]. К ним относятся экстрактивные смолистые вещества растительной ткани. Например, в древесине сосны массовая доля эфирорастворимых экстрактивных веществ составляет в среднем 3...4 %. Смола, залегающая в клетках лучевой паренхимы, а также в смоляных ходах, состоит из моно-, сескви- и дитерпеновых углеводородов и их кислородных производных, в состав которых входят смоляные и жирные кислоты. Смоляные кислоты представлены дитерпеновыми кислотами абиеинового и пимарового типа. Основные жирные кислоты — олеиновая и линолевая. Около 10 % массы смолы сосны составляют нейтральные вещества [6].

В процессе гидролиза растительного сырья монотерпеновые соединения смол в основном удаляются с парами и гидролизатом, а часть эфиров смоляных и жирных кислот в этих условиях гидролизуются до свободных кислот и спиртов, при этом смоляные кислоты абиеинового типа подвергаются изомеризации и диспропорционированию.

В. С. Каминский [2], экстрагируя смолы гидролизного лигнина этанолом, выделил 9,5...10,4 % экстрактивных веществ. Осадок после экстракции этанолом растворился в петролейном эфире на 61 %, в нем найдено 16,6 смоляных и 48,4 % жирных кислот. Автор делает вывод, что почти все смолистые вещества древесины переходят в гидролизный лигнин.

Известно [1, 6], что при обработке древесины горячим разбавленным щелочным раствором экстрактивные вещества в виде натриевых солей жирных и смоляных кислот с примесью нейтральных веществ переходят в щелочной раствор.

Поскольку технология производства лечебного лигнина предусматривает подобную обработку, необходимо было изучить изменение содержания и состава смолистых веществ, содержащихся в гидролизном лигнине, в процессе получения из него лечебного препарата.

Для исследований использовали образцы технического лигнина Ленинградского опытно-промышленного гидролизного завода (ЛОПГЗ) и Зиминского гидролизного завода (ЗГЗ) после кислотного гидролиза древесного сырья, состоящего на 70 % из хвойных и на 30 % из лиственных пород древесины. Исходный лигнин содержал в том и другом образце в пересчете на абс. сухую массу соответственно: лигнина — 74,1 и 76,7 %; трудногидролизуемых полисахаридов (ТПП) — 18,9 и 15,2 %; смол — 3,2 и 3,7 %; золы — 3,8 и 4,4 %.

Из этих гидролизных лигнинов в лабораторных условиях были получены образцы лечебного лигнина по способу, описанному в работе [4]. В этом случае щелочную обработку проводили семью модулями 1,5 %-го водного раствора едкого натра при температуре 80 °С в течение 1 ч. Затем фильтрованием суспензии отделяли жидкую фазу — щелок. Для получения образца лечебного лигнина твердый остаток промывали водой до нейтральной реакции фильтрата, сушили в вакууме до постоянной массы и измельчали.

Для анализа содержания смолистых веществ в фильтратах использовали только пробы щелока без промытых вод. Из пробы щелока при подкислении 10 %-й соляной кислотой до pH1 выпадал осадок, состоящий, в основном, из высокомолекулярных соединений темного цвета лигногуминовой природы. Осадок лигногуминовых веществ (ЛГВ) щелока отфильтровывали, отмывали избыток соляной кислоты дистиллированной водой до нейтральной реакции фильтрата, сушили в вакууме до постоянной массы и измельчали.

Для извлечения смолистых веществ образцы исходного гидролизного лигнина, лечебного лигнина и лигногуминовых веществ щелока подвергали исчерпывающей экстракции петролейным эфиром. Экстракт после отгонки эфира высушивали и взвешивали, определяя таким образом содержание смолистых веществ в образцах.

Таблица 1

Содержание экстрактивных смолистых соединений
в образцах гидролизного, лечебного лигнина и ЛГВ щелока

Образец	Массовая доля смолы в образце, %	Содержание смолы, % к ее исходному количеству в лигнине	Массовая доля кислот в смоле, %	
			Жирные	Смоляные
Лигнин ЛОПГЗ	3,2	100,0	12,4	12,1
» лечебный	0,7	22,2	5,9	7,3
» ЗГЗ	3,7	100,0	14,1	25,2
» лечебный	0,5	12,8	4,7	4,1
ЛГВ щелока	8,7	40,2	10,5	26,9

Результаты исследования, приведенные в табл. 1, подтверждают, что щелочная обработка гидролизного лигнина позволяет значительно (на 78... 87 %) снизить количество экстрактивных смолистых веществ в лечебном лигнине. При этом содержание жирных кислот в смоле лигнина уменьшилось в 2—3 раза, а смоляных — в 2—6 раз.

Ранее при анализе кислой фракции щелока смоляные и высшие жирные кислоты обнаружены не были [5]. Было сделано предположение, что соли этих кислот, являющиеся лиофильными коллоидами, при подкислении подвергаются разложению и электролитической коагуляции [1], сорбируясь образующимся осадком ЛГВ щелока. Это подтвердилось результатами настоящей работы. В петролейноэфирном экстракте ЛГВ щелока содержалось 8,7 % смолы, в том числе до 11 % высших жирных и до 27 % смоляных кислот (табл. 1). Следовательно, основная

масса смолистых веществ лигнина в процессе получения лечебного лигнина удаляется со щелоком.

Химический состав экстрактивных веществ в образцах исходного лигнина, лечебного лигнина и ЛГВ щелока изучен методом газожидкостной хроматографии по известной методике [3] с использованием бегеновой кислоты в качестве внутреннего стандарта определения смоляных и жирных кислот.

Условия ГЖХ-анализа: тип прибора — ЛХМ-8МД (модель 5); колонка стальная 300 × 0,3 см; твердый носитель — хроматон N — AW — DMCS зернением 0,20... 0,25 мм; неподвижная жидкая фаза — 6 %-й полидиэтиленгликоль — сукцинат; температура колонки 200 °С, скорость гелия — 100 мл/мин.

Таблица 2

Состав экстрактивных смолистых веществ образцов гидролизного, лечебного лигнина и ЛГВ щелока

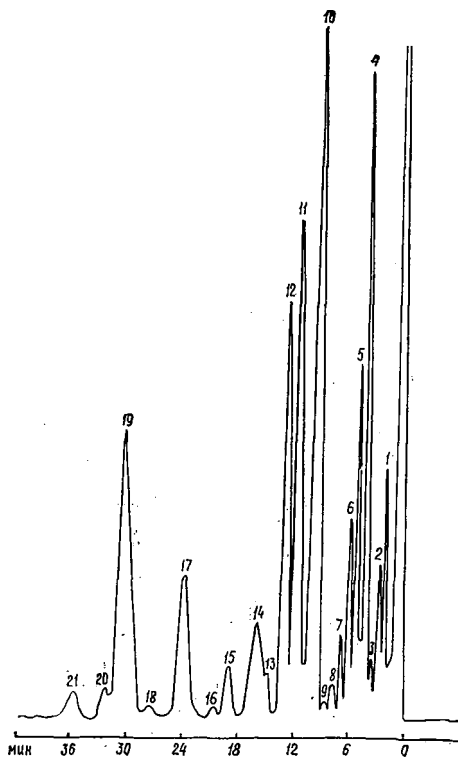
Номер пика на хроматограмме	Кислоты	Массовое содержание кислот, %, в смолистых веществах				
		лигнина ЛОПГЗ	лечебного лигнина	лигнина ЗГЗ	лечебного лигнина	ЛГВ щелока
	Жирные:					
1	Пальмитиновая	0,7	0,5	0,6	0,05	0,7
2	Мargarиновая	0,6	0,5	0,6	0,05	0,5
3	Стеариновая	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2
4	Олеиновая	7,2	4,2	7,5	3,8	4,6
5	Линолевая	2,4	0,1	2,7	0,4	2,2
6	Изолиноленовая	0,6	0,2	0,8	0,1	1,1
7	Линоленовая	0,4	0,1	0,8	0,2	0,6
8	Не идентифицированы	0,2	0,1	0,7	—	0,5
9	» »	0,1	0,1	0,2	—	0,1
10	Бегеновая	—	—	—	—	—
	Смоляные:					
11	Пимаровая	1,9	1,2	3,6	0,7	3,3
12	Сандаракопимаровая	1,8	1,4	3,5	0,9	3,9
13	Левопимаровая и палюстровая	0,2	0,06	0,5	0,05	0,3
14	Изопимаровая	0,2	0,03	0,3	0,05	1,4
15	Не идентифицированы	0,2	0,1	0,4	0,3	1,1
16	» »	0,3	0,2	0,4	0,3	0,4
17	Абиетиновая	1,7	1,2	3,3	0,4	3,8
18	Дегидроабиетиновая	0,5	0,02	1,9	0,02	0,5
19	Неоабиетиновая	4,8	2,9	9,7	1,3	10,3
20	Не идентифицированы	0,2	0,1	0,3	—	0,9
21	» »	0,3	0,1	0,3	—	1,0

Результаты хроматографического анализа образцов приведены в табл. 2, а на рисунке представлена типичная хроматограмма смоляных и жирных кислот, перешедших в щелок при щелочной термообработке лигнина.

Согласно данным табл. 2, качественный состав смоляных и жирных кислот образцов гидролизного, лечебного лигнина и ЛГВ щелока одинаков. Среди жирных кислот основными компонентами являются непредельные жирные кислоты состава C₁₈ — олеиновая, линолевая. Из кислот абиетинового типа основные — абиетиновая и неоабиетиновая, а из кислот пимарового и изопимарового типов — пимаровая и сандаракопимаровая.

Интересно отметить, что высоконепредельные жирные кислоты (линоленовая, изолиноленовая) почти полностью переходят в щелок, а олеиновая кислота в большей степени адсорбируется на лечебном лигнине, оставаясь основной кислотой в экстрактивных веществах лечебного лигнина. Что касается смоляных кислот, то они, в основном, переходят в щелок.

ГЖХ-хроматограмма смоляных и жирных кислот щелока: 1 — пальмитиновая; 2 — маргариновая; 3 — стеариновая; 4 — олеиновая; 5 — линолевая; 6 — изолиноленовая; 7 — линоленовая; 8, 9 — не идентифицированы; 10 — бегеновая; 11 — пимаровая; 12 — сандалакопимаровая; 13 — левопимаровая и палюстровая; 14 — изопимаровая; 15, 16 — не идентифицированы; 17 — абиетиновая; 18 — дегидроабиетиновая; 19 — неоабиетиновая; 20, 21 — не идентифицированы



Таким образом, щелочная обработка лигнина позволяет значительно (на 78...87 %) снизить количество экстрактивных смол в лечебном лигнине.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Богомолов Б. Д., Соколова А. А. Побочные продукты сульфатно-целлюлозного производства. — М.: Гослесбумиздат, 1962. — 436 с. [2]. Каминский В. С., Любомирский С. Л. О составе смол, содержащихся в техническом лигнине // ЖПХ. — 1938. — № 12. — С. 1636—1641. [3]. Косюкова Л. В., Дунаев В. С. Метод определения жирных и смоляных кислот в природных смолах, талловом масле и продуктах их переработки // Химия древесины. — 1983. — № 4. — С. 101—105. [4]. Производство медицинского лигнина / В. П. Леванова, Э. Н. Гвоздева, И. С. Артемьева и др. // Гидролиз. и лесохим. пром-сть. — 1982. — № 6. — С. 21—22. [5]. Состав нейтральной и кислой фракций щелока, образующегося при получении лечебного лигнина / В. Г. Горохова, Л. Н. Петрушенко, Г. П. Васянович и др. // Гидролиз. и лесохим. пром-сть. — 1987. — № 8. — С. 9—11. [6]. Экстрактивные вещества древесины / Под ред. В. Э. Хиллиса; Пер. с англ. — М.: Лесн. пром-сть, 1965. — 505 с.

Поступила 28 июля 1989 г.

УДК 674.815.41

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

И. А. ГАМОВА, Б. П. ЕРЫХОВ, Н. С. ТИМЕ, Л. И. ЛИХАЧЕВА

Ленинградская лесотехническая академия

Как было показано ранее [1, 2], продукты совмещения карбамидоформальдегидных олигомеров с фенолосодержащими соединениями можно использовать в качестве связующего, обладающего новыми