

к его исходному значению до пропитки маслом. Иными словами, вибрационное сдвиговое воздействие на целлюлозно-бумажные материалы — самый эффективный способ, вызывающий самопроизвольное тиксотропное упрочнение бумаги за счет более плотной переупаковки ее структурных элементов.

Приведенные данные носят предварительный характер. Однако если скорость переупаковки структурных элементов в целлюлозно-бумажных материалах при динамическом воздействии действительно окажется высокой, то в перспективе можно рассчитывать на использование этого эффекта непосредственно на бумагоделательной машине с целью получения более сомкнутой структуры волокнистого материала.

Подводя предварительные итоги работ этого направления, особо следует отметить бесспорное наличие эффекта упрочнения бумаги при сдвиговом вибрационном воздействии, что обусловлено явлением тиксотропии в целлюлозно-бумажных материалах и обнаружено впервые в мировой практике. Для практического использования этого явления в ближайшем будущем должна быть проведена большая работа по выбору критериев динамического воздействия на структуру бумаги в зависимости от частоты, амплитуды, времени выдержки и отдыха после динамического воздействия и определения оптимальных предельных напряжений сдвига, вызывающих переупаковку структурных элементов.

В заключение авторы статьи считают своим приятным долгом поблагодарить ст. инж. М. А. Пилюю и ассист. Т. Н. Груздеву за участие в проведении некоторых измерений.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Ерыхов Б. П., Плотников А. П. Исследование кинетики структурных изменений в бумаге методом крутильных колебаний // Лесн. журн.— 1982.— № 2.— С. 68—71. (Изв. высш. учеб. заведений). [2]. Ерыхов Б. П., Плотников А. П. Исследование явлений тиксотропии и релаксации напряжений в целлюлозно-бумажных материалах // Лесн. журн.— 1982.— № 6.— С. 84—89. (Изв. высш. учеб. заведений). [3]. Ерыхов Б. П., Плотников А. П., Сырников Ю. П. Дополнительные доказательства наличия тиксотропии у бумаги // Лесн. журн.— 1985.— № 6.— С. 93—99. (Изв. высш. учеб. заведений). [4]. Ерыхов Б. П., Плотников А. П., Сырников Ю. П. О некоторых проявлениях тиксотропии у бумаги // Лесн. журн.— 1978.— № 5.— С. 160—162. [5]. Ерыхов Б. П., Фляте Д. М. Исследование тиксотропии в целлюлозно-бумажных материалах высокочастотным крутильным маятником // Лесн. журн.— 1984.— № 1.— С. 64—68. (Изв. высш. учеб. заведений). [6]. ОСТ 13—163—83. Полуфабрикаты целлюлозно-бумажного производства. Бумага. Картон. Резонансный метод определения модуля сдвига и добротности.— Введ. 01.01.84 до 01.01.89.— М.: Изд-во Минлесбумпрома СССР, 1983.— 16 с.

Поступила 26 сентября 1986 г.

УДК 630*813.13

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ДИАРИЛМЕТАНОВ

О. К. СОКОЛОВА, Т. А. СОКОЛОВА, Н. М. РИШЕС,
И. А. МАРТЫНОВА, З. Г. КОРОТНЕВА

Ленинградская лесотехническая академия

При жидкофазном окислении дипсевдокумилметана (ДПКМ) молекулярным кислородом получена смесь бензилбензойных кислот (ББК), которую использовали в качестве заменителя канифоли при производстве клееных видов бумаги без изменения технологии проклейки [3]. В зависимости от условий проведения процесса окисления образующиеся карбоновые кислоты обладают различной бумагопроклеивающей

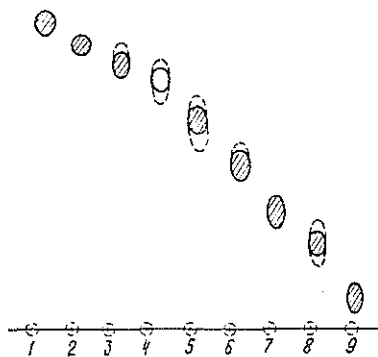
способностью. Нами исследован химический состав кислот, показавших лучшие бумагопроклеивающие свойства.

Эти кислоты получены при окислении ДПКМ в течение 5 ч при температуре 120 °С в присутствии кобальт-бромидного катализатора ($\text{CoAc}_2 : \text{NaBr} = 3,5$), скорость подачи кислорода — не менее 10... 15 л/ч. $T_{\text{пл}}^{\circ} \text{ ББК} = 95 \text{ }^{\circ}\text{C}$, к. ч. = 210 мг/г.

Методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) показано, что ББК представляют собой сложную смесь, содержащую более 10 компонентов. Состав ББК изучали методом интегрального элюирования их метиловых эфиров. Данные по фракционному составу метиловых эфиров ББК представлены в таблице и на рисунке.

Но- мер фрак- ции	Выход фракции		М. м.	Число омыле- ния, мг КОН/г
	г	%		
1	0,5446	14,5	297	185
2	0,3884	10,3	350	345
3	0,5621	15,0	350	319
4	0,2787	7,4	350	313
5	0,7567	20,0	384	366
6	0,5829	15,5	440	233
7	0,2634	7,1	600	261
8	0,1627	4,6	750	282
9	0,0493	1,5	—	—

Как видно из рисунка, фракции 1 и 2 наиболее чистые. По данным ГЖХ содержание основного компонента в этих фракциях — более 90 %.



ТСХ фракций метиловых эфиров ББК

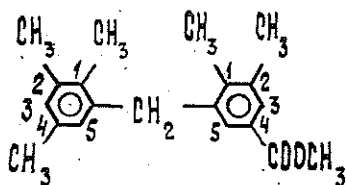
Химический состав фракций был исследован методами ИК- и ПМР-спектроскопии. ИК-спектры всех фракций идентичны: в них присутствуют полосы поглощения, характеризующие валентные колебания — $\text{C} = \text{C}$ — связей ароматического кольца (1500, 1600, 1630 cm^{-1}), а также полосы поглощения, характерные для метильных (1985, 1460 cm^{-1}) и эфирных (1670, 1730 cm^{-1}) групп.

В ПМР-спектрах 1- и 2-й фракций сигналы 6,86...7,72 м. д. характеризуют ароматические протоны, 3,81...3,83 м. д. — протоны метиленовой группы, 3,53...3,71 м. д. — протоны CH_2O -группы, 2,05...2,55 м. д. — метильные протоны боковой цепи ароматического кольца.

Для первой фракции соотношение ароматических, метиленовых, эфирных и метильных протонов, рассчитанное по интегральной кривой,

составило 4:2:3:14. Найдено: молекулярная масса (м. м.) = 297; эфирное число (э. ч.) = 185 мг/г КОН; элементный анализ, %: C = 80,65, H = 8,37.

Сделано предположение, что основное соединение фракции 1:

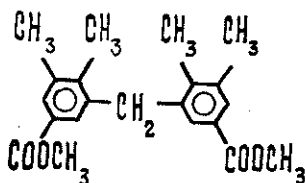


— метиловый эфир триметилбензилдиметилбензойной кислоты.

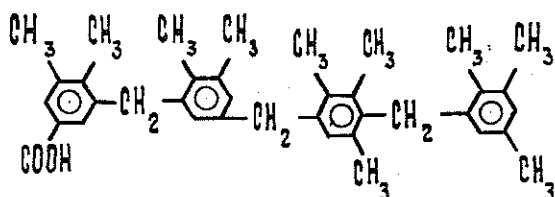
Вычислено: соотношение ароматических, метиленовых, эфирных и метильных протонов — 4:2:3:15; м. м. = 296; э. ч. = 189 мг/г КОН; элементный анализ, %: C = 81,08, H = 8,10.

Что касается положения эфирной группы, то известно [4], что при окислении псевдокумола молекулярным кислородом реакционная способность 1, 2, 4 метильных групп равна 1:0,47:0,88, т. е. 1- и 4-я метильные группы имеют близкую реакционную способность. Однако для дипсевдокумилметана вступает в силу стерический фактор и окисление 4-й метильной группы становится более вероятным.

Для второй фракции соотношение ароматических, метиленовых, эфирных и метильных протонов, рассчитанное по интегральной кривой, составило 4:2:6:13. Найдено: м. м. = 350; э. ч. = 345 мг/г КОН; элементный состав, %: C = 74,50, H = 6,72. По-видимому, в данном случае появляется вторая эфирная группа, и основному соединению можно приписать формулу типа:



Вычислено: соотношение ароматических, метиленовых, эфирных и метильных протонов равно 4:2:6:12; м. м. = 353; э. ч. = 345; элементный состав, %: C = 74,50, H = 6,72. Остальные фракции имеют более сложный состав. На основании данных по м. м. и э. ч. можно предположить, что фракции 3...6 — смесь бензилбензойных кислот разной основности и бензофенонкарбоновых кислот, образующихся в результате окисления метиленовой группы. Фракции 7...9 — смесь моно- и дикарбоновых кислот, имеющих в своем составе четыре и более кольца типа:



образующихся в результате окислительного сочетания ароматических систем под действием соединений металлов переменной валентности в кислой среде [4].

Следовательно, показано, что продукты окисления ДПКМ имеют в своем составе на два ароматических кольца 4...5 метильных групп и 1...2 кислотные группы, что соответствует оптимальному соотношению гидрофобной и гидрофильной частей проклевывающего агента.

Экспериментальная часть

Окисление ДПКМ проводили как в работе [3]. ИК-спектры сняты на приборе «Spercord» в растворе CHCl_3 , $d = 0,196$. ПМР-спектры сняты на приборе HA-100 «Varian» (100 мГц) в СД Cl_3 , внутренний стандарт ГМДС.М.м. определяли методом ИТЭК [6] на приборе «Hitachi Perkin Elmer». ТСХ выполняли на силиколовых пластинках UV-254, элюент — гексан (н): ацетон = 1 : 1, проявитель — ультрафиолетовый свет; ГЖХ — на приборе «Хром-42». Препаративное хроматографирование выполняли на колонке высотой 430 мм и диаметром 20 мм, адсорбент — силикагель 40/100 м, элюент — последовательно гексан (н), смесь гексан (н): ацетон в отношении от 95 : 5 до 1 : 99. Метилирование проводили согласно методике [2], определение эфирного числа — согласно работе [7].

ЛИТЕРАТУРА

[1]. Губен-Вейль. Определение числа омыления // Методы органической химии.—М.: Химия.—1967.—Т. 2.—516 с. [2]. Дейнеко И. П., Шутова А. П., Метилирование кислот и фенолов // Химическая и механическая переработка древесины и древесных отходов.—Л., 1977.—С. 16—20. [3]. Жидкофазное каталитическое окисление дипсевдокумилметана / О. К. Соколова, Т. А. Соколова, И. А. Мартынова, Н. М. Ршес // Лесн. журн.—1986.—№ 4.—С. 88—91. (Изв. высш. учеб. заведений). [4]. Жидкофазное автоокисление псевдокумола / Fujii Takeshi, Saiki Noritsugu, Yamashita Gentaro, Kurihara Osamu // J. Jap. Petrol. Inst.—1982.—25, N 3.—168—172; РЖХ.—1983.—8 N 127. [5]. Кожевников И. В., Матвеев К. И. Окислительное сочетание ароматических систем под действием соединений переходных металлов // Успехи химии.—1978.—Т. 47, вып. 7.—С. 1231—1260. [6]. Смирнова В. К., Адельфинская И. Н. Определение молекулярной массы методом измерения тепловых эффектов конденсации // Руководство к практическим работам по химии полимеров.—Л.: Изв. ЛГУ, 1982.—С. 128—142.

Поступила 16 апреля 1986 г.