

УДК 547.458.81

А. Д. Алексеев, М. Ф. Михасёва, В. М. Резников

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

ДЕГРАДАЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В УСЛОВИЯХ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ВАРКИ

После того как Поляк [1] обнаружил делигнифицирующее действие надуксусной кислоты, ее стали широко применять в качестве реагента при получении холоцеллюлозы. В последнее время получены патенты [2] и авторские свидетельства [3], в которых сообщается об использовании надуксусной кислоты для получения целлюлозных полуфабрикатов с различным содержанием гемицеллюлоз.

В нашей лаборатории разработан способ получения надуксусной целлюлозы при обработке древесины реагентом состава уксусная кислота—пероксид водорода—вода в присутствии каталитических количеств серной кислоты [4]. Полученная надуксусная целлюлоза обладает рядом ценных качеств [5], однако вопрос о влиянии надуксусной кислоты на целлюлозу остается неизученным. В связи с этим было предпринято настоящее исследование.

В качестве объекта исследования использовали хлопковую целлюлозу, которую окисляли реагентом, содержащим 8% надуксусной кислоты, 6% пероксида водорода и 1% серной кислоты. Реагент готовили, смешивая 30 мл пероксида водорода (30%-ного), 50 мл ледяной уксусной кислоты, 20 мл воды, 0,6 мл концентрированной серной кислоты.

Около 5 г хлопковой ваты загружали в колбу вместимостью 250 мл, добавляли 200 мл реагента, помещали колбу в термостат, нагретый до определенной температуры. По истечении определенного времени колбу быстро охлаждали, целлюлозу отделяли от реагента фильтрацией, тщательно промывали и высушивали до постоянной массы.

Проведено три серии опытов при температуре 60, 70, 80 °С и продолжительности нагревания 0,25; 0,5; 1,0; 1,5 и 2 ч.

В окисленной целлюлозе определяли альдегидные группы по Саболксу [6] и степень полимеризации вискозиметрическим методом в кадоксене.

Анализируя результаты анализа обработанной целлюлозы (табл. 1) и кинетические кривые реакции деструкции и накопления альдегидных групп (рис. 1, 2), мы обнаружили, что при обработке целлюлозы окислительной смесью происходит чувствительная ее деградация, которая сопровождается увеличением концентрации альдегидных групп. Этот процесс интенсифицируется с повышением температуры обработки. Мы сочли необходимым сравнить кинетические параметры реакций деградации и окисления целлюлозы. Важно было выяснить, происходят ли окисление и деградация независимо друг от друга или же повышение концентрации карбонильных групп является результатом гидролитической деструкции целлюлозных цепей, которая обязательно приводит к образованию одной новой оксогруппы.

Кинетику деградации рассчитывали, исходя из предположения, что вероятность гидролиза любой ацетальной связи не зависит от ее положения в макромолекуле. При этом ее гидролиз должен рассматриваться как реакция первого порядка, так как лимитирующей стадией является не протонизация, а расщепление активированной ацетальной связи. В этом случае константу скорости гидролиза целлюлозы как

РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА ОКИСЛЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Продолжительность окисления, ч	Выход окисленной целлюлозы, %	СП целлюлозы	Содержание альдегидных групп, %
Температура окисления 60 °С			
0	100,0	1000	0,063
0,25	99,8		0,086
0,5	99,5	850	0,085
1,0	99,9	760	0,083
1,5	99,7	560	0,095
2,0	99,5	490	0,100
Температура окисления 70 °С			
0	100,0	1000	0,063
0,25	99,8	815	0,078
0,5	99,9	600	0,090
1,0	99,9	500	0,094
1,5	99,8	430	—
2,0	99,9	300	0,120
Температура окисления 80 °С			
0	100,0	1000	0,063
0,25	99,8	780	0,062
0,5	99,7	490	0,074
1,0	99,6	340	0,140
1,5	99,6	250	0,160
2,0	99,6	210	0,190

реакции первого порядка можно вычислить по концентрации связей, используя уравнение [7]

$$\frac{СП_0 - 1}{СП_0} - \ln \frac{СП - 1}{СП} = k\tau,$$

где $СП_0$ и $СП$ — средняя степень полимеризации целлюлозы до окисления и в момент времени τ соответственно; τ — продолжительность окисления.

Линейный характер полулогарифмических анаморфоз кинетических кривых как процесса гидролиза целлюлозы, так и процесса ее окисления подтверждает, что выбор кинетического уравнения был правильным. Кривые (рис. 1—3) были использованы для определения кинетических параметров реакции деградации и накопления оксогрупп (табл. 2).

Константы скорости, рассчитанные по концентрации связей, в случае реакции деградации целлюлозы имеют более низкое значение (примерно на три порядка), чем константы скорости реакции накопления оксогрупп. Между тем скорости обеих реакций близки, что, вероятно, связано с большой начальной концентрацией глюкозидных связей в ис-

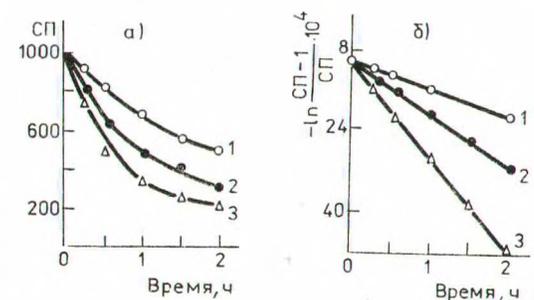


Рис. 1. Кинетические кривые (а) и их полулогарифмические анаморфозы (б) реакции деструкции целлюлозы при температуре 60 °С (1), 70 °С (2) и 80 °С (3).

Таблица 2

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ДЕГРАДАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Температура, °С	Константа скорости реакции k , ч ⁻¹	$E_{\text{акт}}$, кДж/моль	Температура, °С	Константа скорости реакции k , ч ⁻¹	$E_{\text{акт}}$, кДж/моль
Реакция накопления альдегидных групп			Реакция деградации целлюлозы		
60	0,10	73,1	60	$5,0 \cdot 10^{-4}$	62,2
70	0,22		70	$10,4 \cdot 10^{-4}$	
80	0,49		80	$19,1 \cdot 10^{-4}$	

ходной целлюлозе (концентрация связей на три порядка больше, чем концентрация альдегидных групп).

Значения энергии активации обоих процессов близки, но необходимо отметить, что значение энергии активации деградации целлюлозы почти в два раза ниже, чем найденное ранее [8] среднее значение энергии активации гидролиза целлюлозы 1—6 н. НСІ.

Можно предположить, что снижение энергетического барьера в реакции расщепления ацетальной связи обусловлено наличием карбонильных групп в окисленных звеньях целлюлозы. Для подтверждения этого предположения необходимо было попытаться выявить корреляцию между содержанием альдегидных групп и скоростью расщепления гликозидных связей целлюлозы.

Известно, что гидролитическая деградация целлюлозы приводит к образованию одной альдегидной группы на каждую расщепленную гликозидную связь. Можно ожидать, что увеличение концентрации оксогрупп в целлюлозе будет пропорционально числу расщепившихся гликозидных связей α , а оно может быть рассчитано по уравнению

$$\alpha = (\text{СП}_0 - \text{СП}) / \text{СП}$$

Содержание карбонильных групп в целлюлозе после гидролиза определяется по уравнению

$$\beta = \beta_0 + 0,018,$$

где β_0 и β — содержание карбонильных групп в исходной и деградированной целлюлозе соответственно. Коэффициент 0,018 отражает увеличение содержания карбонильных групп в результате расщепления одной гликозидной связи; его находили по уравнению

$$29/162 \cdot 100 / \text{СП}_0,$$

где 162 и 29 — молекулярная масса элементарного звена целлюлозы и альдегидной группы соответственно.

Зависимость β от α , рассчитанная на основе экспериментальных данных, представлена на рис. 4.

Таким образом, очевидно, что деградация целлюлозы раствором надуксусной кислоты приведенного выше состава при температурах 60 и

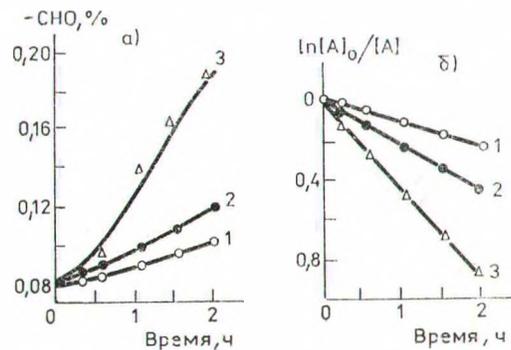


Рис. 2. Кинетические кривые (а) и их полулогарифмические анаморфозы (б) реакции накопления альдегидных групп в окисленной целлюлозе при температуре 60 °С (1), 70 °С (2) и 80 °С (3).

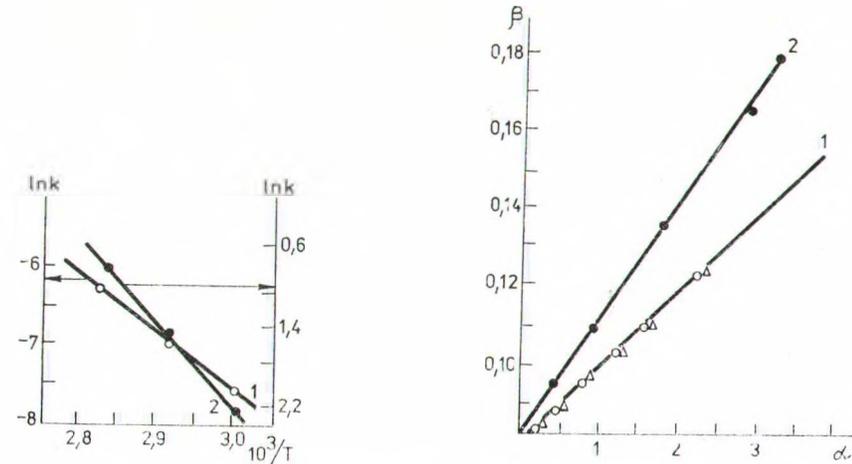


Рис. 3. Кривые Аррениуса реакции гидролиза (1) и окисления (2) целлюлозы.

Рис. 4. Зависимость содержания карбониллов β от числа расщепившихся гликозидных связей α для окислительно-гидролитической деградации целлюлозы при 60 и 70 °С (1) и 80 °С (2).

70 °С обусловлена только гидролизом целлюлозы, тогда как при 80 °С на этот процесс накладывается реакция окисления, причем 39% новых карбонильных групп образуется в результате этой последней реакции. Отсюда следует вывод, что при получении целлюлозы или холоцеллюлозы с помощью надуксусной кислоты следует учитывать возможность протекания в большей или меньшей степени как гидролитической, так и окислительной деградации целлюлозы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Poljak A., Haas H., Schoch W., Strole I. Holzauflösung mit Peressigsäure // *Angew. Chem.* — 1948. — Bd. 60. — N 2. — S. 45—46.
2. Pat. 3828520 (USA). Pulping process with lignin recovery / Scott Paper Co.; Viannos Peter N. — Declared 12.08.65; Publ. 18.02.69 / Цит. по [4].
3. А. с. 368364 (СССР). Способ получения целлюлозы / Косая Г. С., Прокопьева М. А. — БИ. — 1973. — № 9. — С. 113.
4. Зильбергейт М. А. Исследование процесса окислительной делигнификации древесины водными растворами органических надкислот: Дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. — Минск, 1982. — 145 с.
5. А. с. 761647 (СССР). Способ получения целлюлозного полуфабриката / Резников В. М., Зильбергейт М. А. — БИ. — 1980. — № 33. — С. 52.
6. Szabolcs V. O. // *Papier.* — 1961. — Bd. 15. — N 2. — S. 41 / Цит. по: Оболенская А. В., Щеголев В. П., Аким Г. Л., Аким Э. Л., Коссович Н. Л., Емельянова И. З. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. — М., 1965. — 411 с.
7. Грасси Н. Химия процессов деструкции полимеров / Пер. с англ.; Под ред. Ю. М. Маллинского. — М., 1959. — 251 с.
8. Роговин Э. А. Химия целлюлозы. — М., 1972. — 518 с.

Поступило в редакцию 12 I 1987