

УДК 634.0.813:546.215:542.943

М. В. Латош, Е. Н. Семенюк, А. Д. Алексеев, В. М. Резников

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

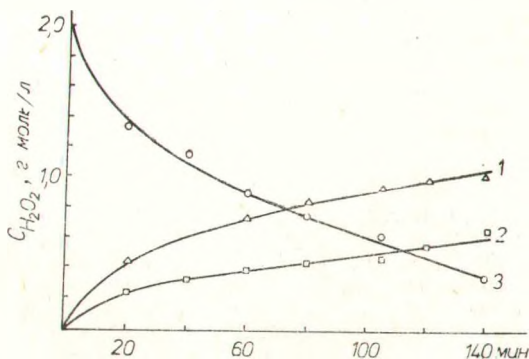
МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ДРЕВЕСИНЫ  
И ЕЕ КОМПОНЕНТОВ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА4. ДЕСТРУКЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ  
ПРИ ОКИСЛЕНИИ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА<sup>1</sup>

В предыдущем нашем сообщении [1] показано, что окисление древесины перекисью водорода в кислой среде как без катализатора, так и в его присутствии протекает преимущественно по гетеролитическому механизму, причем окисление без участия катализатора не является избирательным. С целью выявления факторов избирательности окисления компонентов древесины в настоящем сообщении дана оценка вклада гетеролитических и радикальных реакций в процесс окисления хлопковой целлюлозы перекисью водорода.

Для выполнения поставленной задачи был использован метод ингибиторов. Окисление хлопковой целлюлозы, а также определение концентрации перекиси водорода и объема выделяющегося молекулярного кислорода проводили по методикам, описанным в работе [1]. Кроме того, оценивалась вязкость растворов окисленных целлюлоз в железовиннонатриевом комплексе [2].

В отличие от процесса окисления древесины [1] во всем изученном интервале времени окисление целлюлозы сопровождается распадом перекиси водорода (рис. 1, кривая 1). При этом отношение количества  $H_2O_2$ , пошедшей на окисление целлюлозы, к количеству разложившейся в данный момент постоянно и составляет  $\sim 0,55$ , что свидетельствует о сопряженном процессе окисления целлюлозы и разложения перекиси водорода. Косвенно это подтверждает ранее высказанное предположение, согласно которому ингибируют радикальные реакции при окислении древесины не полисахариды, а лигнин и продукты его фрагментации [1].

Рис. 1. Кинетические кривые окисления хлопковой целлюлозы перекисью водорода при  $124^\circ C$ : 1 — разложение  $H_2O_2$  на молекулярный кислород; 2 — перекись водорода, пошедшая на окисление; 3 — общий расход  $H_2O_2$ .

<sup>1</sup> Сообщение 3 см. [1].

Полулогарифмическая анаморфоза общего расхода  $H_2O_2$  имеет линейный характер, что позволяет рассчитать эффективную константу скорости по уравнению для реакции первого порядка. В сообщении [1] отмечалось, что эффективная константа скорости общего расходования перекиси водорода при окислении целлюлозы  $k$  равна сумме констант трех параллельных реакций первого порядка:

$$k = k_1 + k_2 + k_3, \quad (1)$$

где  $k_1$  — эффективная константа скорости реакции окисления древесины по ионному механизму;

$k_2$  — эффективная константа скорости реакции окисления древесины по радикальному механизму;

$k_3$  — эффективная константа скорости реакции радикально-цепного разложения перекиси водорода.

Сумму констант  $k_1 + k_2$  и константу  $k_3$  для процесса окисления целлюлозы определяли, используя зависимость (1) и соотношение

$$\frac{k_1 + k_2}{k_3} = \frac{C_1}{C_2},$$

где  $C_1$  — количество перекиси водорода, пошедшей на окисление древесины в данный момент;

$C_2$  — количество перекиси водорода, разложившейся за тот же период времени.

На кривых 1 и 2 (см. рис. 1) можно выделить два участка, отражающих две стадии процесса с различными скоростями — предстационарную (0—40 мин) и стационарную (40—140 мин). На предстационарной стадии эффективная константа скорости окисления целлюлозы ( $k_1 + k_2$ ) имеет значение  $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ , а на стационарной  $0,73 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ .

Аналогично изменяются и константы скорости разложения перекиси водорода. На предстационарной стадии  $k_3 = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ , а на стационарной  $k_3 = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Отсюда следует, что на предстационарной стадии процесса скорость окисления целлюлозы и разложения  $H_2O_2$  в 1,5 раза выше, чем на стационарной. Это можно объяснить тем, что в начальный период индукторы разложения перекиси водорода (они же являются индукторами сопряженной реакции) окисляются до состояния высшей валентности; именно в этот момент генерируется наибольшее количество радикалов, а это определяет более высокую скорость окисления целлюлозы и разложения перекиси водорода. Далее устанавливается равновесие окислительно-восстановительного процесса и реакция протекает со стационарной скоростью.

В присутствии ингибиторов

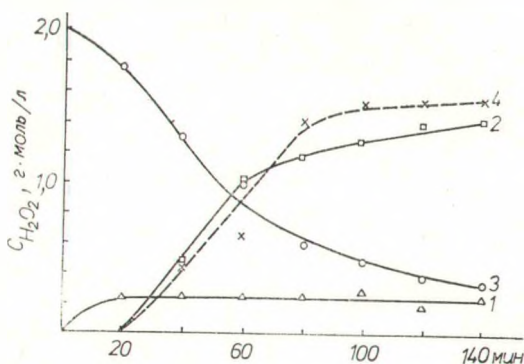


Рис. 2. Кинетические кривые окисления хлопковой целлюлозы перекисью водорода при  $124^\circ \text{C}$  в присутствии  $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ г} \cdot \text{моль/л}$  гидрохинона и  $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ г} \cdot \text{моль/л}$  амина: 1 — разложение  $H_2O_2$  на молекулярный кислород; 2 — перекись водорода, пошедшая на окисление; 3 — общий расход  $H_2O_2$ ; 4 — перекись водорода, пошедшая на окисление при удвоенной концентрации ингибиторов.

(рис. 2) окисление целлюлозы перекисью водорода имеет небольшой индукционный период (20 мин) (кривая 2), за которым следует период, характеризующийся значительной скоростью окисления ( $k_1 = 2,98 \cdot 10^{-4} \text{с}^{-1}$ ). При этом окисление целлюлозы не сопряжено с разложением перекиси водорода (кривая 1). Последнее позволяет сделать вывод, что в присутствии ингибиторов после небольшого индукционного периода начинается реакция окисления целлюлозы, которая протекает по гетеролитическому механизму. Это подтверждается и тем, что индукционный период практически не зависит от увеличения концентрации ингибиторов (кривые 2, 4).

Кинетика окисления целлюлозы перекисью водорода без ингибиторов и в их присутствии была изучена при температурах 105, 115 и 124°С (табл. 1).

Полулогарифмические зависимости эффективной константы скорости от температуры во всех случаях отвечают уравнению Аррениуса (рис. 3), что позволило рассчитать активационные параметры реакции окисления целлюлозы. Эффективную энергию активации находили обработкой аррениусовских анаморфоз методом наименьших квадратов [3]. Энтропию активации рассчитывали по уравнению Эйринга [4].

Сравнение термодинамических параметров показывает (см. табл. 1), что окисление целлюлозы без ингибиторов характеризуется малым значением эффективной энергии активации. Это указывает на преимущественно радикальный механизм окисления целлюлозы ( $k_2 > k_1$ ). В присутствии ингибиторов эффективная энергия активации резко возрастает, что, вероятно, обусловлено изменением механизма окисления на гетеролитический. В присутствии ингибиторов энтропия активации — величина положительная. Можно предположить, что в переходном состоянии в момент окисления молекулы целлюлозы менее упорядочены и занимают больший объем, чем в исходном состоянии. Увеличение объема активации при окислении целлюлозы перекисью в присутствии ингибиторов, по-видимому, связано с тем, что в начальный (индукционный) период реакции в результате гидrolитической и окислительной деструкции в целлюлозе возникают реакционные центры (реду-

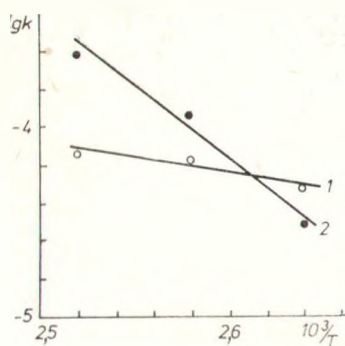


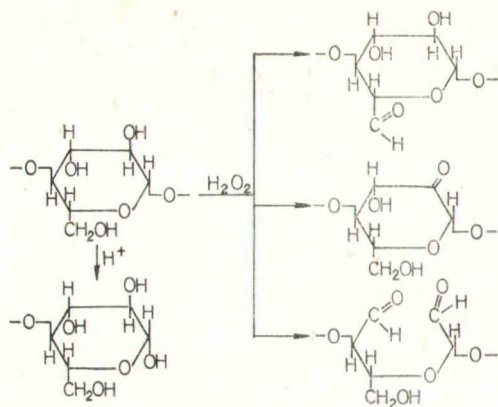
Рис. 3. Аррениусовская зависимость реакции окисления целлюлозы без ингибиторов (1) и в их присутствии (2).

Таблица 1

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

Реакционная система	Эффективная константа скорости расщепления $\text{H}_2\text{O}_2$ ( $k \cdot 10^5 \text{с}^{-1}$ ) при температуре			$E$ , кДж/моль	$\Delta S^\ddagger$ , Дж/°С·моль
	105°С	115°С	124°С		
$\text{H}_2\text{O}_2$ + целлюлоза	4,76	6,71	7,33	29,7	-259,8
$\text{H}_2\text{O}_2$ + целлюлоза + ингибитор	2,99	11,70	24,0	144,3	+39,7

цирующие группы), которые в дальнейшем энергично окисляются по гетеролитическому механизму:



Окисление целлюлозы без ингибиторов, вероятно, следует рассматривать как бимолекулярный процесс взаимодействия радикалов со звеньями недеструктурированной упорядоченной целлюлозы. Вследствие этого общая энтропия уменьшается (по сравнению с распадом собственно  $H_2O_2$  [5]) и имеет высокое отрицательное значение.

Таким образом, очевидно, что при проведении процесса без ингибиторов превалируют сопряженные радикально-цепные реакции окисления целлюлозы и разложения перекиси водорода. Вследствие ингибирования этих реакций возникает небольшой индукционный период, за которым следует окисление целлюлозы по гетеролитическому механизму.

Поскольку в найденных оптимальных условиях высокая избирательность окисления компонентов древесины не может быть достигнута, было изучено влияние температуры на превращения перекиси водорода при окислении целлюлозы, а также на деструкцию целлюлозы.

Как видно из рис. 4, а (кривая 5), в присутствии ингибиторов уже при температуре  $80^\circ C$  концентрация  $H_2O_2$  находится на уровне исходной в течение всего изучаемого промежутка времени. Это указывает на то, что при температуре  $80^\circ C$  и ниже гетеролитическое окисление целлюлозы не происходит с ощутимой скоростью, без ингибиторов же перекись водорода заметно расходуется (рис. 4, б).

В присутствии катализатора (вольфрамовой кислоты) перекись водорода реагирует с более высокой скоростью во всем диапазоне изученных температур (рис. 5, а). Однако непосредственно на окисление целлюлозы идет не более 5—15% прореагировавшей  $H_2O_2$ . Основная ее часть разлагается с выделением молекулярного кислорода. Следовательно, катализатор ускоряет разложение  $H_2O_2$ , но не реакцию окисления целлюлозы.

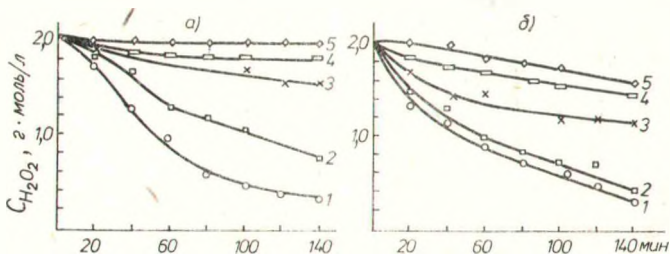


Рис. 4. Кинетические кривые общего расхода  $H_2O_2$  при окислении хлопковой целлюлозы в присутствии (а) и без ингибиторов (б) при температурах  $124^\circ C$  (1),  $115^\circ C$  (2),  $105^\circ C$  (3),  $90^\circ C$  (4) и  $80^\circ C$  (5).

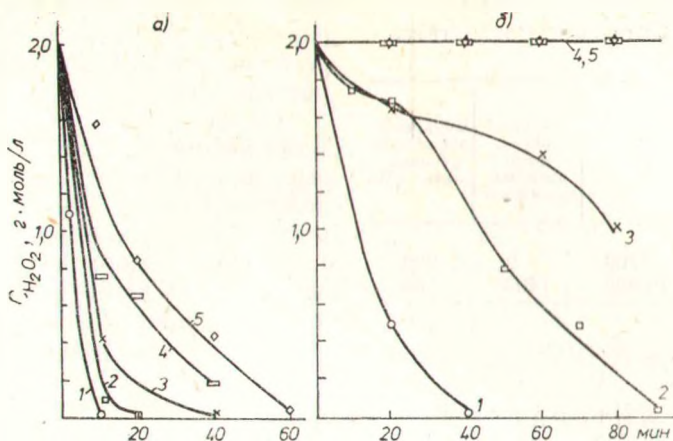


Рис. 5. Кинетические кривые общего расхода  $H_2O_2$  при окислении хлопковой целлюлозы в присутствии катализатора (а) и катализатора и ингибиторов (б) при температурах  $124^\circ C$  (1),  $115^\circ C$  (2),  $105^\circ C$  (3),  $90^\circ C$  (4) и  $80^\circ C$  (5).

Об этом же свидетельствуют и результаты измерения вязкости окисленных целлюлоз. Значения приведенной вязкости этих целлюлоз близки независимо от того, с катализатором или без него произведено окисление (рис. 6, кривые 1 и 2). Следует отметить, что во всех случаях повышение температуры окислительной обработки резко снижает вязкость целлюлозы. Присутствие в реакционной системе ингибиторов повышает вязкость, а следовательно, и степень полимеризации окисленных целлюлоз (см. рис. 6, кривые 3 и 4). Это однозначно свидетельствует о том, что радикальные реакции окисления вызывают более глубокую, чем ионные реакции, деструкцию полисахаридов.

Ингибирование системы  $H_2O_2 + H_2WO_4$  замедляет общее расходование перекиси водорода, которое при  $80-90^\circ C$  становится малозаметным (рис. 5, б, кривые 4, 5). Целлюлоза, обработанная в этих условиях ( $80^\circ C$ ), не претерпевает значительной деструкции — вязкость ее оказывается наиболее высокой (см. рис. 6, кривая 4).

С целью проверки найденных закономерностей при температурах  $80$  и  $124^\circ C$  были проведены сравнительные варки до одинаковой степени делигнификации ( $85-87\%$ ) березовой щепы с перекисью водорода. При температуре  $124^\circ C$  варку осуществляли в оптимальных условиях, найденных ранее [5], но при гидромодуле  $1:5$ . Ввиду того что при  $80^\circ C$  перекись водорода без катализатора малоактивна, концентрацию вольфрамовой кислоты в варочном растворе повышали до  $2\%$ , а продолжительность варки увеличивали до  $4$  ч. Основные физико-механические показатели полученных целлюлоз приведены в табл. 2.

Прочностные показатели целлюлоз, полученных каталитическим окислением березовой щепы  $H_2O_2$  при  $80^\circ C$ , значительно

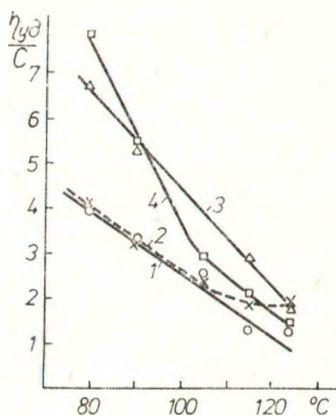


Рис. 6. Зависимость приведенной вязкости целлюлозы от температуры ее окисления  $H_2O_2$  (1),  $H_2O_2 + H_2WO_4$  (2),  $H_2O_2 +$  ингибиторы (3) и  $H_2O_2 + H_2WO_4 +$  ингибиторы (4). Продолжительность окисления  $20$  мин.

Таблица 2

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ  
ЦЕЛЛЮЛОЗ

Температура варки, °С	Разрывная длина, м	Сопротивление излому, число двойных перегибов	Сопротивление продавливанию, кПа
124	8700	2	290
80	10 000	1400	560

выше. Особенно отчетливо это характеризуется числом двойных перегибов, количество которых возрастает в сотни раз.

Таким образом, выполненное исследование показало, что для повышения избирательности процесса делигнификации древесины перекисью водорода в присутствии катализатора необходимо снижение температуры до 80°С с одновременным повышением концентрации катализатора в растворе.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Латош М. В., Алексеев А. Д., Резников В. М. Механизм процесса окисления древесины и ее компонентов перекисью водорода. 3. Превращения перекиси водорода при окислении древесины в кислой среде. — Химия древесины, 1980, № 5, с. 41—46.
2. 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.
3. Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М., 1978. 367 с.
4. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Пер. с англ. М., 1976. 541 с.
5. Латош М. В., Алексеев А. Д., Резников В. М. Механизм процесса окисления древесины и ее компонентов перекисью водорода. 2. Каталитическая делигнификация древесины перекисью водорода в кислой среде. — Химия древесины, 1980, № 2, с. 38—42.

Поступило 6 VIII 1979