

УДК 634.086.3:547.722.1

М. А. Зильбергейт, В. М. Резников

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

ПРИНЦИПЫ КИНЕТИЧЕСКОЙ ОЦЕНКИ ПРЕВРАЩЕНИЙ ЛИГНИНА В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

В настоящее время для оценки реакционной способности лигнина используется ряд кинетических моделей, основанных на различных подходах к механизму его деструкции. Наиболее часто применяются зависимости, выведенные для гомогенных реакций, при этом предполагается, что реакции являются гомогенно-гетерофазными, а объем фазы, в которой происходит химическое превращение, является постоянным. Наряду с аппаратом гомогенных реакций в химии древесины нашли широкое применение кинетические модели топохимических реакций. В основе последних лежат представления об образовании, росте и гибели зародышей или их эквивалентов. Среди топохимических уравнений, используемых для описания процесса делигнификации, наиболее часто используется уравнение Колмсгорова—Ерофеева [1]. Физическое соответствие между топохимическими моделями и процессами варки никем не устанавливалось и требует еще обоснования. В последнее время Л. П. Белькова с соавторами предложили использовать для описания процесса делигнификации модель полихронной кинетики [2—4]. Аппарат полихронной кинетики предлагается использовать при описании процессов, для которых характерна так называемая кинетическая незавершенность, обусловленная невозможностью усреднения молекулярной подвижности наборов ансамблей полимеров и не связанная с химическими особенностями полимолекул. В многочисленных экспериментах показано, что использование для описания опытных данных кинетического аппарата гомогенных и топохимических реакций не позволяет получить полного описания кинетических кривых [1].

В настоящей работе предлагается критически рассмотреть используемые кинетические оценки превращения лигнина, а также обсудить новый подход к кинетической оценке реакционной способности лигнина в процессах, связанных с его удалением.

Известно, что процессу собственно варки предшествует стадия пропитки, при которой древесина набухает в варочном реагенте. С физической точки зрения набухший полимер представляет собой раствор низкомолекулярной жидкости в высокомолекулярной. Следовательно, применение аппарата топохимической кинетики для описания процессов делигнификации вряд ли справедливо, так как топохимическая реакция характеризуется прежде всего наличием поверхности раздела фаз между твердыми исходными и конечными продуктами реакции [5].

Как уже указывалось выше, основным признаком полихронного механизма является наличие так называемой кинетической остановки реакции, связанной с набором энергетических состояний макромолекул. Имеется ли такая остановка в химических реакциях лигнина? По нашему мнению, вряд ли. Формальным признаком полихронной модели является резкое замедление варки на конечной стадии. Однако, как уже многократно было показано, причиной кинетической остановки реакции является изменение реакционной способности лигнина в ходе реакции [1].

Хотелось бы напомнить еще одно, ставшее классическим доказательство. В свое время Маас показал, что при температуре 70°C за 216 ч, а при 50°C за 1510 ч можно полностью удалить лигнин из древесины при сульфитной варке. Таким образом, не полихронность, а изменение реакционной способности лигнина при высоких температурах является причиной остановки реакции. Имеется и еще одно возражение против применения аппарата полихронной кинетики. Известно, что классическая полихронность наблюдается в полимерах при температурах, не превышающих, по крайней мере, 20°C, ибо при более высоких температурах происходит так называемое «размораживание» молекул, т.е. усреднение кинетической энергии, и, как следствие, переход полихронной кинетики в монохронную [6].

Исходя из сказанного, мы полагаем, что при изучении превращений лигнина наиболее целесообразно использовать понятия о гомогенно-гетерофазном протекании процесса. Однако, как уже упоминалось выше, непосредственное применение в этом случае уравнений кинетики гомогенных реакций к успеху не приводит. Причина этого, по нашему мнению, заключается в принятии предположений о наличии прямой связи между наблюдаемой скоростью реакции и скоростью реакции собственно делигнификации. Однако реакция деградации полимера не одностадийна, расщепление какой-либо активной связи еще не приводит к деструкции полимера, т.е., иначе говоря, реакция идет, но не регистрируется. Мы считаем, что, оценивая реакционную способность лигнина, разумно исходить из следующих предположений: растворение лигнина при его деструкции происходит либо при условии образования X-мера, способного перейти в раствор, либо при накоплении лигнином каких-либо изменений (прежде всего в структуре), способствующих его растворению.

Здесь и далее мы рассматриваем процесс, в котором скорость реакции не лимитируется скоростью диффузии реагента в матрицу лигнина.

Рассмотрим условия образования X-мера. Скорость его образования можно выразить следующим уравнением:

$$dC/dt = KP_X, \quad (1)$$

где P_X — вероятность разрыва активной связи с образованием X-мера;
 K — константа.

Принимая, что все имеющиеся в X-мере активные связи равнозначны, а также, что степень полимеризации X-мера значительно ниже, чем у исходного субстрата, и что последнее предположение обычно легко выполнимо для лигнина, имеющего в исходном состоянии бесконечно большую молекулярную массу, получим

$$dC/dt = -K\alpha^{X-1}(1-\alpha), \quad (2)$$

где α — вероятность сохранения связи.

При условии, что реакция деструкции имеет первый порядок по активной связи, а все другие предположения маловероятны,

$$dC/dt = K e^{-k_1(X-1)t} (1 - e^{-k_1 t}), \quad (3)$$

где k_1 — константа скорости деструкции активной связи.

Интегрируя выражение (3), получим

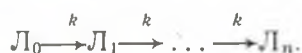
$$C = 1 - K \left[\frac{1 + (X-1)e^{-k_1 X t} - X e^{-k_1(X-1)t}}{k_1(X-1)X} \right]. \quad (4)$$

Значение СП X-мера лигнина можно ориентировочно оценить из экспериментальных данных. Так как максимальная молекулярная масса ряда растворимых препаратов лигнина не превышает 25 000, то, приняв молекулярную массу фенилпропанового звена за 180, получим, что СП X-мера равна 140. Все сказанное не относится к лигносульфо-

натам, молекулярная масса которых, судя по литературным данным, значительно превышает 25 000.

Внешне выражение (4) напоминает уравнение для двухстадийной последовательной реакции, что не удивительно, так как образование X-мера есть результат ряда последовательных превращений.

Обратимся теперь к оценке реакционной способности лигнина, основанной на высказанном ранее положении о накоплении в его структуре ряда изменений, приводящих к увеличению его растворимости. Одним из возможных вариантов описания такой модели может быть следующая схема:



Согласно этой схеме субстрат участвует в ряде последовательных превращений, протекающих с одной и той же скоростью и приводящих к такой его структуре (обозначена L_n), которая уже способна переходить в раствор. В качестве примера можно привести последовательное накопление в молекуле лигнина групп SO_3H при сульфитной варке или групп $COOH$ при окислительной делигнификации.

Решив систему дифференциальных уравнений, отвечающую приведенной выше схеме, получаем

$$C = 1 - e^{-kt} \left(1 + kt + \frac{k^2 t^2}{2} + \dots + \frac{k^n t^n}{n!} \right). \quad (5)$$

Рассмотрев зависимости между степенью превращения Θ и временем t , полученные из выведенных нами уравнений (4) и (5), обнаружим, что кинетический процесс имеет три стадии — индукции, ускорения и замедления. На первой стадии количество X-мера невелико, на второй основная масса вещества расщепляется с образованием X-мера, на третьей основная масса вещества растворилась.

Большинство экспериментальных данных по делигнификации подтверждают закономерности, описываемые уравнениями (4) и (5). В то же время в определенных условиях реакционная способность лигнина подчиняется еще более сложным закономерностям.

Согласно общим положениям кинетики скорости реакции при превращении макромолекул пропорциональна концентрации реакционноспособных групп или связей и не зависит от параметров скелета макро-

Таблица 1

РЕЗУЛЬТАТЫ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ
75%-НОЙ УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

Температура варки, °С	Время варки, ч	Лигнин Класона, %	КРЛ, %	(КРЛ/ΣОЛ), %*
Древесина березы				
160	0,5	4,20	0,75	15,2
	1,5	1,04	0	0
140	0,5	10,40	7,02	40,3
	1,5	9,28	4,09	30,6
	3,0	5,40	0,63	10,4
	4,0	3,38	0	0
Древесина осины				
150	0,5	9,66	1,94	16,8
	1,5	3,90	0	0
140	1,0	9,86	2,72	21,6
	1,5	7,53	1,30	14,7
	2,0	6,42	0	0

* ОЛ — остаточный лигнин.

**ХАРАКТЕРИСТИКА УКСУСНОКИСЛЫХ ЛИГНИНОВ СОСНЫ,
 ВЫДЕЛЕННЫХ 75%-НОЙ УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ ПРИ 175 °С**

Время варки, ч	Выход лигнина, % от в. с. д.	M_w	M_n	Выход ванилина при НБО, %	C/H
1	8,80	4 700	420	11,8	9,8
2	3,94	8 100	650	7,5	10,0
3	2,26	11 720	1075	6,0	10,4

молекулы, таких, как молекулярная масса, наличие прочих функциональных групп и связей. Вместе с тем следует отметить, что это правило часто имеет ряд исключений, так как побочные реакции вызывают изменение окружения реагирующих групп и связей, что, в свою очередь, приводит к изменению реакционной способности субстрата. Так, установлено, что известная в химии полимеров реакция гидролиза полиметакриламида резко замедляется при накоплении в нем карбоксильных групп [7]. Наличие карбоксильной или сложноэфирной группы в полисахаридах влияет на реакционную способность гликозидной связи при ее гидролизе [8]. Аналогичные явления происходят и с лигнином. Изменение реакционной способности лигнина в химии лигнина принято называть инактивацией. В ряде работ, выполненных З. Н. Крейцберг, П. Н. Одинцовым, В. М. Резниковым, М. И. Чудаковым и другими, показано, что при нитробензольном и перманганатном окислении препаратов лигнина, подвергнутых кислотой и щелочной обработкам при температурах выше 120 °С, выход ароматических альдегидов резко снижается. Хотя эти методы являются косвенными, но и с их помощью было определенно доказано, что процесс инактивации обусловлен накоплением в лигнине связей С—С.

Имеется и еще ряд экспериментальных данных, свидетельствующих о том, что неклассическое замедление скорости реакции делигнификации связано с инактивацией. В табл. 1 приведены наши данные о содержании лигнина в остатках древесины березы и осины, подвергнутой делигнификации 75%-ной уксусной кислотой. Как следует из таблицы, с увеличением продолжительности варки доля кислоторастворимого лигнина (КРЛ) уменьшается, а это еще одно косвенное свидетельство протекания реакции конденсации.

В табл. 2 приведены данные, моделирующие уксуснокислую варку сосновой древесины в потоке. Как видно из полученных результатов, с увеличением продолжительности варки в раствор переходят фрагменты лигнина с большей молекулярной массой. Такие данные уже получали не раз при исследовании сульфатного, натронного и сульфитного варочного процессов. Внешне они как бы подтверждают возможность применения аппарата полихронной кинетики для делигнификации. Однако анализ продуктов нитробензольного окисления и элементный анализ дают нам основание утверждать, что переход в раствор фрагментов лигнина со все большей молекулярной массой связан с реакциями конденсации, происходящими в твердой фазе.

Таким образом, следует принять, что при определенных условиях реакционная способность лигнина как в кислотной, так и в щелочной среде является величиной переменной. Возможный характер изменения константы скорости реакции в зависимости от времени представлен на рис. 1. Кривая 1 характеризует монотонное уменьшение константы скорости реакции; кривая 2 представляет инактивацию как процесс уменьшения константы скорости реакции до некоторой предельной величины K'_0 ; кривая 3 свидетельствует, что константа скорости в начале реакции изменяется незначительно, а затем уменьшается до нуля; кривая 4 отличается от кривой 3 тем, что описывает процесс инактивации, в конце которого константа скорости реакции уменьшается до величины K'_0 .

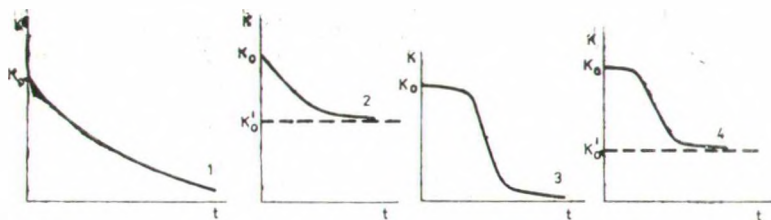


Рис. 1. Возможный характер изменения константы скорости реакции делигнификации в условиях инактивации лигнина.

Для описания кривых, приведенных на рис. 1, можно предложить следующие уравнения (расположены согласно нумерации кривых), в которых константа скорости реакции в начальный момент времени K_0 , a — фактор инактивации:

$$K = K_0 e^{-at}; \quad K = K'_0 + K''_0 e^{-at}; \quad K = \frac{K_0}{1+at}; \quad K = K'_0 + \frac{K''_0}{1+at}.$$

Сложности, связанные с оценкой реакционной способности лигнина, на этом не кончаются. Известно, что реакционная способность лигнина и ряда его модельных соединений значительно выше, чем у его метилированных по фенольному гидроксилу аналогов. Все это дало в свое время основание предположить, что наблюдающееся в процессе гидролиза α - или β -алкиларильных связей вскрытие фенольных гидроксильных групп активирует α -положение в фенилпропановой структуре лигнина. В терминах кинетики описанный выше механизм самоускорения аналогичен автокатализу.

Таким образом, реакционная способность лигнина определяется соотношением скоростей инактивации и гидролитической деструкции. С учетом всего сказанного скорость деструкции лигнина в условиях инактивации можно определить из выражения

$$d\Theta/dt = K(t) (1 - \Theta) (\Theta + \varepsilon_0),$$

где Θ — степень превращения;

ε_0 — исходное количество активных фенольных гидроксильных групп.

Интегрируя это выражение, можно получить ряд решений для рассмотренных четырех случаев изменения константы скорости делигнификации:

$$\ln \frac{\Theta + \varepsilon_0}{(1 - \Theta) \varepsilon_0} = \frac{K_0}{a} (1 - e^{-at});$$

$$\ln \frac{\Theta + \varepsilon_0}{(1 - \Theta) \varepsilon_0} = K'_0 t + \frac{K''_0}{a} (1 - e^{-at});$$

$$\ln \frac{\Theta + \varepsilon_0}{(1 - \Theta) \varepsilon_0} = \frac{K_0}{a} \ln(at + 1);$$

$$\ln \frac{\Theta + \varepsilon_0}{(1 - \Theta) \varepsilon_0} = K'_0 t + \frac{K''_0}{a} \ln(at + 1).$$

Изменение реакционной способности лигнина в ходе реакции приводит и к непрерывному изменению энергии активации реакции. Очевидно также и то, что снижение реакционной способности лигнина должно привести и к росту значений энергии активации в ходе реакции. Четырем случаям изменения константы скорости реакции отвечают изменения энергии активации (рис. 2).

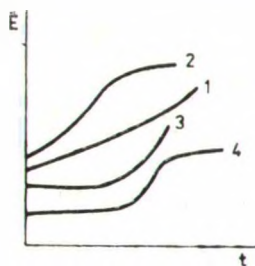


Рис. 2. Возможный характер изменения энергии активации реакции в условиях инактивации лигнина.

Для того чтобы оценить значения энергии активации по экспериментальным данным, необходимо для разных температур иметь такой набор значений констант скоростей, которому бы отвечал субстрат в одном и том же «реакционноспособном состоянии». Такое состояние прежде всего имеет субстрат при $t=0$. Следовательно, по набору K_0^T можно определить $E_{\Theta=0}$ и $A_{\Theta=0}$, а по набору K_i , полученному для постоянной степени превращения Θ при разных T_j , можно получить соответствующий ряд E_{Θ} и A_{Θ} . Алгоритм этой процедуры приведен на рис. 3.

Если рассмотреть ряд моделей, предложенных нами, а также присокупить к ним уравнения, полученные другими авторами, можно прийти к заключению, что они с той или иной степенью приближения описывают одни и те же экспериментальные данные. К сожалению, зачастую исследователи применяют то или иное уравнение для описания эксперимента только потому, что оно подходит к типу кинетической кривой. Физический смысл используемого уравнения часто вступает в противоречие с реальным процессом. Например, в химии древесины неоднократно использовалось уравнение Колмогорова—Ерофеева, но при этом авторы как-то забывали, что оно выведено для процесса кристаллизации расплавов. Привлекает простота метода расчета, а также и то, что, варьируя две константы уравнения, можно описать зависимости разнообразного вида. Применимость же уравнения еще не дает основания для физических выводов.

На определенном этапе работы нередко случается, что экспериментальным данным удовлетворяют две или более модели. Обычно принято вычислять и сравнивать между собой суммы квадратов отклонений расчетных и экспериментальных данных с помощью какого-либо статистического критерия, например χ^2 (Пирсона).

Модель I:

$$Y_1 = f_1(c_1, \dots, c_j; X_1, \dots, X_i).$$

Модель II:

$$Y_2 = f_2(b_1, \dots, b_j; X_1, \dots, X_i);$$

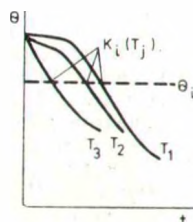
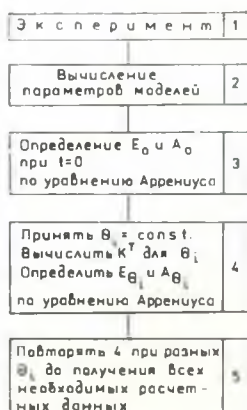


Рис. 3. Алгоритм процедуры нахождения оценок энергии активации.

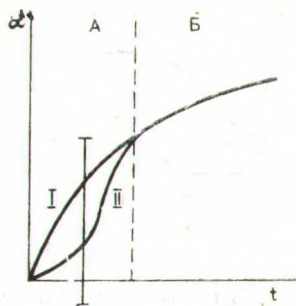
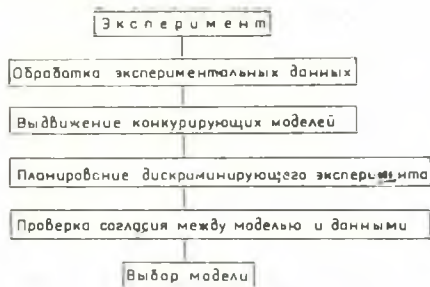


Рис. 4. Алгоритм процедуры дискриминации гипотез.

Рис. 5. Кинетические кривые механизмов реакции для условных моделей I и II.

$$S_1 = \sum_{e=1}^n \omega_e [Y_e^{\text{эксп}} - f_{1e}(c_1, \dots, c_j; X_1, \dots, X_i)]^2;$$

$$S_2 = \sum_{e=1}^n \omega_e [Y_e^{\text{экс}} - f_{2e}(b_1, \dots, b_j; X_1, \dots, X_i)]^2.$$

Если суммы S_1 и S_2 несущественно отличаются друг от друга, т. е. нельзя отдать предпочтение какой-либо из моделей, то следует использовать метод дискриминации гипотез (рис. 4). Относительно новым здесь является блок планирования дискриминирующего эксперимента. Планирование эксперимента заключается в поиске таких точек, при которых было бы получено статистически значимое различие сумм S_1 и S_2 . В качестве примера приводим кинетические кривые для условных моделей (рис. 5). Очевидно, что если обрабатывать экспериментальные данные в области Б, то невозможно отдать предпочтение ни одной из рассматриваемых моделей. Очевидно также и то, что наибольшие различия между моделями существуют в области секущей, и там-то должен быть проведен дополнительный эксперимент.

Таким образом, нами предложен ряд новых кинетических подходов к оценке реакционной способности лигнина. Модели построены с учетом особенностей деструкции лигнина как высокомолекулярного вещества и с учетом изменения его реакционной способности в ходе реакции. При наличии нескольких гипотез о реакционной способности лигнина необходимо проводить дискриминирующие эксперименты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шорыгина Н. Н., Резников В. М., Елкин В. В. Реакционная способность лигнина. — М., 1976. — 368 с.
2. Белькова Л. П., Громов В. С., Михайлов А. И. Полихронная кинетика процессов делигнификации древесины. 1. Процесс азотнокислой делигнификации // Химия древесины. — 1980. — № 6. — С. 50—58.
3. Белькова Л. П., Громов В. С., Михайлов А. И. Полихронная кинетика процессов делигнификации древесины. 2. Диффузионная кинетика азотнокислой делигнификации // Химия древесины. — 1980. — № 6. — С. 59—64.
4. Белькова Л. П., Михайлов А. И., Громов В. С. О молекулярной подвижности компонентов древесины // Тез. докл. конф. «Субмикроскопическое строение древесины и его роль в процессах делигнификации». — Рига, 1979. — С. 39—41.
5. Розовский А. Я. Кинетика топохимических реакций. — М., 1974. — 224 с.
6. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. — М., 1982. — 360 с.
7. Шур А. М. Высокомолекулярные соединения. — М., 1971. — 520 с.
8. Бочков А. Ф., Афанасьев В. А., Заиков Г. Е. Образование и расщепление гликозидной связи. — М., 1978. — 180 с.