

УДК 634.0.813.6:542.943:546.215

М. В. Латош, А. Д. Алексеев, В. М. Резников

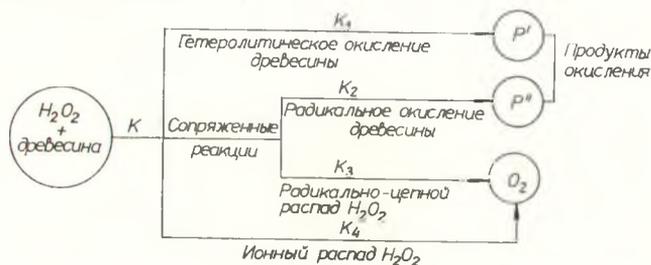
Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ДРЕВЕСИНЫ И ЕЕ КОМПОНЕНТОВ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

1. ПРЕВРАЩЕНИЯ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА ПРИ ОКИСЛЕНИИ ДРЕВЕСИНЫ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Среди окислительных способов варки целлюлозы значительный интерес представляет делигнификация перекисью водорода. Перекись водорода как варочный реагент имеет определенные преимущества перед кислородом и озоном: она находится в одной фазе с реакционной средой, свободно диффундирует внутрь щепы и поэтому не требует повышенного давления для осуществления процесса делигнификации. Применение H_2O_2 в качестве окислителя, так же как использование кислорода и озона, не вызывает образования вредных выбросов в окружающую среду, однако перекись водорода более технологична, чем газообразные окислители. Изучение некоторых свойств перекиси водорода как потенциального делигнифицирующего реагента и является целью настоящей работы.

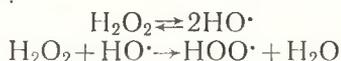
Химическое поведение перекиси водорода как в щелочной, так и в кислой среде весьма многообразно. Анализ литературных данных [1—6] позволяет представить реакции H_2O_2 в процессе окисления субстрата в виде следующей схемы:



Из схемы следует, что воздействие перекиси водорода на компоненты древесины происходит по двум основным механизмам: гетеролитическому (реакция k_1) и радикальному (реакция k_2), сопряженному с реакцией k_3 радикально-цепного распада H_2O_2 . Гетеролитическое окисление древесины (реакция k_1) в щелочной среде реализуется по нуклеофильному механизму, где в качестве нуклеофила выступает нон пергидроксила HO_2^- :



Сопряженные реакции k_2 и k_3 связаны с начальным образованием радикалов $HO\cdot$ и $HO_2\cdot$:



и будут протекать по радикально-цепному механизму.

Кроме того, перекись водорода способна разлагаться по ионному механизму (реакция k_4), не сопровождающемуся генерацией радикалов в растворе. В этом случае образование молекулярного кислорода происходит через промежуточные продукты, например различные пероксо-комплексы.

В настоящем исследовании предпринята попытка оценить вклад гетеролитических и радикальных реакций в суммарный процесс окисления компонентов древесины перекисью водорода, с тем чтобы выбрать стратегию поиска селективной делигнификации древесины и получения целлюлозы с высокими физико-механическими показателями.

Для решения поставленной задачи изучена кинетика превращений перекиси водорода при окислении древесины без и в присутствии ингибиторов радикально-цепных реакций. В качестве последних применялась эквимольная смесь силиката натрия и сульфата магния, которые являются эффективными стабилизаторами разложения H_2O_2 в щелочной среде [6]. Торможение реакций автораспада перекиси водорода достигается не только блокировкой инициаторов ее разложения за счет коллоидных явлений, но и взаимодействием стабилизатора с радикалами, в результате чего обрываются радикальные цепи.

Окислению подвергали хлопковую целлюлозу и предварительно проэкстрагированые спиртобензольной смесью опилки тополя (фракция 0,16—0,20 мм). Реакция осуществлялась в двугорлой кварцевой колбе (объем 50 мл), снабженной капельной воронкой и устройством для измерения объема выделившегося кислорода. Опилки или целлюлозу (0,25 г) помещали в колбу, заливали варочным раствором (гидромодуль 1 : 20) и термостатировали. При достижении заданной температуры вводилось расчетное количество перекиси водорода до начальной концентрации 1,95 г·моль/л. Как показано в работе [7], такая концентрация H_2O_2 позволяет осуществить делигнификацию древесины почти на полную глубину. Для опытов использована перегнанная в вакууме перекись водорода марки «х.ч.», растворы которой готовили на бидистилляте, доводя pH до требуемого значения гидроокисью натрия. Через определенные интервалы времени отбирали пробы раствора (0,1 мл), в которых йодометрически определяли концентрацию H_2O_2 [1, с. 463]. В аналогичном параллельном эксперименте через такие же интервалы времени волюмометрически измеряли объем выделившегося в реакции кислорода [1, с. 431]. Степень полимеризации окисленных целлюлоз оценивали по вязкости их растворов в железовиннонатриевом комплексе [8].

На рис. 1 приведены кинетические кривые распада перекиси при нагревании без стабилизаторов и в их присутствии. Добавление стабилизаторов — сульфата магния $3,6 \cdot 10^{-2}$ г·моль/л и силиката натрия $3,6 \cdot 10^{-2}$ г·моль/л — резко замедляет разложение H_2O_2 , увеличивая период полупревращения ее на два порядка (табл. 1). Следует ожидать, что окисление компонентов древесины перекисью водорода в присутствии стабилизаторов будет протекать главным образом по гетеролит-

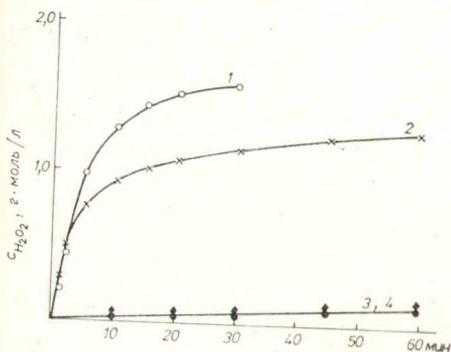


Рис. 1. Кинетика разложения H_2O_2 при $70^\circ C$ без стабилизаторов (1 и 2) и в их присутствии (3 и 4): 1 и 3 — pH 10,5; 2 и 4 — pH 12,0.

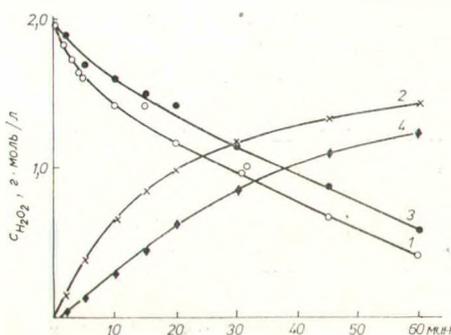


Рис. 2. Окисление древесины тополя перекисью водорода, не содержащей стабилизаторов, при $70^\circ C$ и pH 10,5 (1 и 2) и pH 12,0 (3 и 4): 1 и 3 — общий расход H_2O_2 ; 2 и 4 — разложение H_2O_2 .

Таблица 1

ПЕРИОД ПОЛУПРЕВРАЩЕНИЯ H_2O_2 $\tau_{1/2} \cdot 10^{-2}$ С В РАЗЛИЧНЫХ
РЕАКЦИОННЫХ СИСТЕМАХ (ТЕМПЕРАТУРА $70^\circ C$)

Реакционная система	$\tau_{1/2} \cdot 10^{-2}$ с при pH	
	10,5	12,0
Щелочной раствор H_2O_2	4,2	5,76
H_2O_2 + стабилизаторы	480	480
H_2O_2 + целлюлоза	0,36	0,48
H_2O_2 + целлюлоза + стабилизаторы	252	156
H_2O_2 + опилки	16,9	21,1
H_2O_2 + опилки + стабилизаторы	142,8	46,2

тическому механизму. Наличие хлопковой целлюлозы в реакционной системе уменьшает период полупревращения H_2O_2 на порядок. Вероятно, это обусловлено каталитическим ускорением разложения H_2O_2 металлами переменной валентности, которые содержатся в микроколичествах в хлопковой целлюлозе. Добавление стабилизаторов и в этом случае приводит к значительному замедлению реакции разложения H_2O_2 , период полупревращения которой увеличивается в 300—700 раз.

Следует отметить, что разложение нестабилизированной H_2O_2 при pH 12 протекает несколько медленнее, чем при pH 10,5. Присутствие целлюлозы или древесины в окислительной системе не изменяет этой тенденции: период полупревращения H_2O_2 при pH 12 оказывается в 1,3 раза выше, чем при pH 10,5. Введение стабилизаторов снижает скорость разложения перекиси независимо от значений pH. Эти результаты свидетельствуют о том, что вклад гомолитических реакций в процесс распада H_2O_2 уменьшается при повышении значений pH, а вклад ионных реакций, протекающих с более низкой скоростью, увеличивается. Такой вывод подтверждается и при сопоставлении скорости распада стабилизированной перекиси в присутствии древесины и целлюлозы: в этом случае скорость разложения H_2O_2 оказывается выше при pH 12. Снижение эффекта ингибирования разложения H_2O_2 в присутствии древесины при pH 12 показывает, что с увеличением щелочности в реакционной системе создаются благоприятные условия для протекания реакции k_4 — ионного распада H_2O_2 .

Нагревание целлюлозы с 1,95 М растворами нестабилизированной перекиси водорода приводит к ее интенсивной окислительной деструкции (табл. 2). Уже через 5 мин такой обработки степень полимеризации целлюлозы снижается в три раза (СП исходной целлюлозы 1510). При окислении хлопковой целлюлозы в присутствии стабилизаторов ее СП в изученном интервале времени изменяется незначительно.

Эти результаты свидетельствуют о том, что в щелочной среде окислительная деструкция целлюлозы протекает, главным образом, по радикальному механизму (реакция k_2), сопряженному с реакцией ради-

Таблица 2

СТЕПЕНЬ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ,
ОКИСЛЕННОЙ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ $70^\circ C$ И pH 10,5

Реакционная система	СП целлюлозы, окисленной в течение	
	5 мин	60 мин
Целлюлоза + щелочной раствор H_2O_2	510	—
Целлюлоза + щелочной раствор H_2O_2 + стабилизаторы	1420	1420

кально-цепного разложения H_2O_2 . К гетеролитическим реакциям окисления щелочными растворами перекиси водорода целлюлоза устойчива.

Вклад ионных и радикальных реакций в процесс окисления древесины оценивался путем измерения кинетических параметров разложения перекиси водорода и ее расхода на окисление древесины в присутствии стабилизаторов радикально-цепного распада H_2O_2 и без них. На рис. 2 приведены кинетические кривые общего расхода H_2O_2 (кривые 1 и 2) и ее разложения (кривые 3 и 4) в процессе окисления опилок тополя перекисью водорода, не содержащей стабилизаторов. Кривые 1 и 2 построены по результатам непосредственного контроля изменения концентрации H_2O_2 в ходе реакции, а кривые 3 и 4 получены на основании измерений количества выделяющегося кислорода, по которому рассчитано количество подвергнувшейся распаду перекиси водорода. Сравнение кривых 1 и 2 с кривыми 3 и 4 показывает, что общий расход перекиси водорода в каждый момент времени равен количеству разложившейся H_2O_2 . Следовательно, при окислении древесины нестабилизированной перекисью водорода фиксации заметных количеств активного кислорода компонентами древесины не происходит.

В присутствии стабилизаторов разложения перекиси окисление древесины сопровождается фиксацией активного кислорода древесиной в начальный период (см. рис. 3, а и б, кривые 3). Количество связанного древесиной кислорода рассчитывалось как разность между общим расходом H_2O_2 (измерено йодометрически) и количеством разложившейся H_2O_2 , которое оценивалось по выделившемуся кислороду. Однако процесс фиксации кислорода носит обратимый характер. Как видно из кривых на рис. 3, связанный компонентами древесины в начальный период окисления кислород постепенно отщепляется, а спустя 20—30 мин общий расход H_2O_2 уже равен количеству разложившейся перекиси. Такое течение процесса окисления можно объяснить тем, что вначале перекись водорода взаимодействует с древесиной, образуя гидроперекиси, которые в щелочной среде гидролизуются с регенерацией H_2O_2 (см. рис. 3, а, кривая 1). Следует заметить, что образование и разрушение гидроперекисей может происходить и при окислении щелочной H_2O_2 , не содержащей стабилизаторов, но ввиду высокой скорости разложения ее этот процесс не обнаруживается при кинетическом исследовании.

Если допустить, что в присутствии стабилизаторов перекись водорода разлагается и окисляет древесину только по ионному механизму (реакции k_1 и k_4), то, сравнивая степень конверсии H_2O_2 за одно и то же время (например, 1 ч), можно вычислить долю ионного процесса и при воздействии на древесину нестабилизированной перекиси, когда она претерпевает превращения по всем четырем направлениям (см.

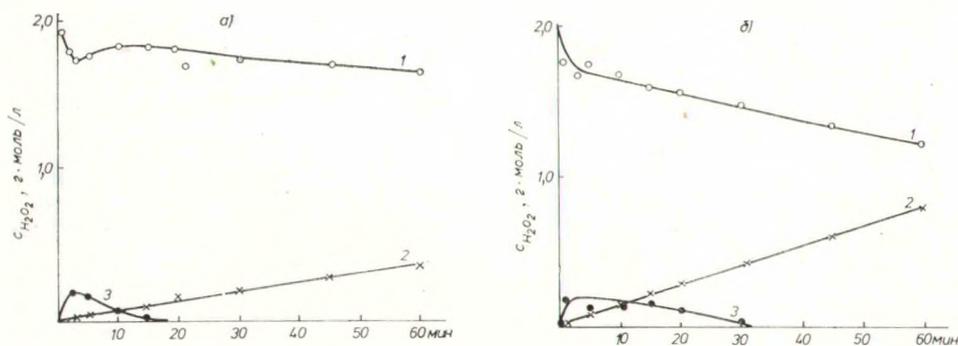


Рис. 3. Окисление древесины тополя перекисью водорода, содержащей стабилизаторы, при $70^\circ C$ и pH 10,5 (а) и pH 12,0 (б): 1 — общий расход H_2O_2 ; 2 — разложение H_2O_2 ; 3 — количество H_2O_2 , фиксированное на древесине.

схему). Расчеты показывают, что при рН 10,5 вклад ионных реакций в суммарный процесс превращений H_2O_2 составляет 17,6%, а при рН 12,0 — 53,6%. Увеличение доли ионных реакций при более высоких значениях рН обусловлено возможностью диссоциации гидроксильного и пергидроксильного радикалов по второй ступени с образованием ион-радикалов $O^{\cdot-}$ и $O_2^{\cdot-}$ [9]. Последнее, как уже указывалось [7], способствует более селективной и глубокой делигнификации древесины. Тем не менее и при рН 12,0 на окисление древесины расходуется лишь небольшая часть перекиси водорода (см. рис. 3, б, кривая 3), основная масса которой распадается на кислород и воду.

Таким образом, основными реакциями перекиси водорода при окислении древесины в щелочной среде являются реакции радикально-цепного (k_3) и ионного (k_4) распада H_2O_2 . При этом радикальные реакции приводят к значительной деструкции полисахаридов. Однако ингибирование этих реакций при нагревании древесины со щелочным раствором перекиси водорода замедляет делигнификацию древесины [7], что не позволяет получить целлюлозу с низким содержанием лигнина.

В заключение можно отметить, что результаты исследований, проведенных на модельных соединениях лигнина, необходимо с большой осторожностью переносить на процессы делигнификации древесины. Это связано с тем, что модельные соединения лигнина находятся в одной фазе с перекисью водорода и поэтому способны успешно конкурировать с H_2O_2 в реакции k_3 за взаимодействие с гидроксид- и пероксирадикалами. Скорость окисления водорастворимых модельных соединений будет определяться скоростью генерации свободных радикалов, т. е. скоростью радикально-цепного распада H_2O_2 . Радикальная же реакция, как уже отмечалось, приводит к потере селективности окисления компонентов древесины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шамб У. К., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р. Перекись водорода. Под ред. А. И. Горбанева. Пер. с англ. М., 1958. 578 с.
2. Витвицкая Г. В., Страхова В. В., Быстрицкий А. Л. Особенности реакций разложения перекиси водорода в кислом электролите. — Журн. прикл. химии, 1972, т. 45, вып. 4, с. 802—806.
3. Козлов Ю. Н., Надсэдин А. Д., Пурмаль А. П. Механизм инициирования в системе $Fe^{3+} + H_2O_2$. — Кинетика и катализ, 1973, т. 14, вып. 1, с. 141—148.
4. Майборода В. Д., Петряев Е. П., Бяков В. М. К механизму разложения водных растворов перекиси водорода при действии различных инициаторов разложения. — Изв. АН БССР, сер. физико-энергет. наук, 1973, № 3, с. 50—53.
5. Спириг Ю. Л., Грищенко В. К., Кочетова Г. И. О механизме разложения перекиси водорода в органических растворителях. — Теорет. и эксперим. химия, 1972, т. 8, вып. 4, с. 532—538.
6. Кантер М. Я., Раскина И. Х., Богданов Т. А., Садов Ф. И. К вопросу о механизме стабилизации H_2O_2 силикатом натрия в условиях бленнинга. — Журн. прикл. химии, 1970, т. 43, вып. 7, с. 1449—1453.
7. Савина И. И., Алексеев А. Д., Латош М. В., Резников В. М. Делигнификация древесины щелочным раствором перекиси водорода. — Химия древесины, 1979, № 6, с. 47—51.
8. 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.
9. Высоцкая Н. А. Реакционная способность радикалов HO^{\cdot} , $O^{\cdot-}$, HO_2^{\cdot} и атомов кислорода в водных растворах ароматических соединений. — Успехи химии, 1973, т. 48, вып. 10, с. 1841—1853.

Поступило 11 V 1979