

В. М. РЕЗНИКОВ, Л. Г. МАТУСЕВИЧ

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПРОТОЛИГНИНА
И ИЗОЛИРОВАННЫХ ПРЕПАРАТОВ

Поступило 15. IX 1972 г.

При исследовании проблемы реакционной способности лигнина приходится сталкиваться с многими трудностями, обусловленными как спецификой строения макромолекулы лигнина, так и тем обстоятельством, что протолигнин находится в системе растительной ткани.

В настоящей работе предпринята попытка оценить влияние упаковки лигнина в растительной ткани на его реакционную способность. В качестве объектов исследования использованы древесная мука ели *Picea excelsa* и диоксанлигнин, выделенный в атмосфере азота из того же образца древесины (ДЛА). Последний, как было показано ранее [1], является удовлетворительной изолированной моделью протолигнина.

В целях количественной оценки реакционной способности протолигнина и изолированного препарата была исследована кинетика фенолирования лигнина из разбавленных водных растворов. Методика исследования кинетики взаимодействия протолигнина с фенолом и принципы расчета кинетических параметров реакции по экспериментальным данным изложены ранее [2].

Фенолирование препарата ДЛА проводилось аналогичным путем, но при более низких температурах (30—40°), так как изолированный лигнин реагирует с фенолом со значительно большей скоростью и только при этих температурах скорость процесса была приемлема для аналитических измерений избранным методом.

Кинетические кривые реакции фенолирования ДЛА при температурах 30—40° и их анаморфозы приведены на рис. 1 и 2.

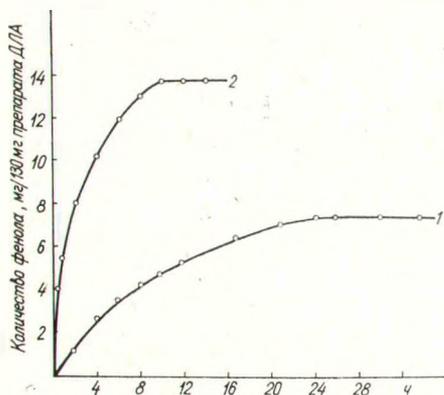


Рис. 1. Кинетические кривые реакции фенолирования ДЛА:
1 — при 30°; 2 — при 40°.

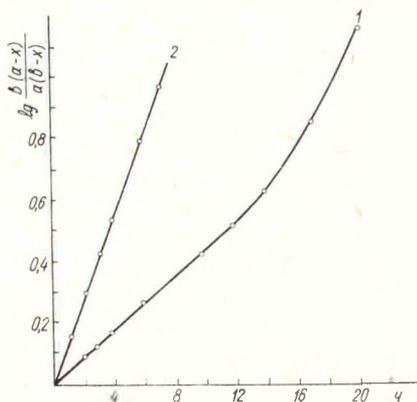


Рис. 2. Анаморфозы кинетических кривых реакции фенолирования ДЛА:
1 — при 30°; 2 — при 40°.

Из рис. 2 видно, что экспериментальные данные описываются уравнением реакции второго порядка. Это же наблюдалось и в случае фенолирования протолигнина при температурах 80—90° [2].

Кинетические параметры реакции фенолирования ДЛА и протолигнина¹ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Кинетические параметры реакции фенолирования ДЛА и протолигнина

Температура, °С	ДЛА		Температура, °С	Протолигнин	
	Константа скорости, л·моль ⁻¹ ·ч ⁻¹	Энергия активации, кал/моль		Константа скорости, л·моль ⁻¹ ·ч ⁻¹	Энергия активации, кал/моль
30	0,61	24 000	80	2,05 · 10 ⁻²	13 900
40	2,15		90	3,52 · 10 ⁻²	
60	26,50*		60	0,70 · 10 ⁻² *	

* Получено расчетным путем с использованием найденных температурных коэффициентов.

При обработке лигнина разбавленным водным раствором фенола в присутствии серной кислоты наряду с реакцией фенолирования могут протекать и инактивационные процессы, снижающие скорость взаимодействия фенола с лигнином, поэтому результат фенолирования, естественно, будет зависеть от соотношения скоростей реакций фенолирования и инактивации. При соотношении лигнина и фенола, принятом в настоящем исследовании (количество фенола в растворе концентрацией $\approx 0,18$ моля/л в 4—5 раз больше количества группировок лигнина, способных реагировать с фенолом), скорость фенолирования значительно превышает скорость инактивации. Подтверждением этого служит количество максимально связанного фенола при различной его концентрации в реакционной смеси. При уменьшении концентрации фенола, по сравнению с принятой в исследовании, его связывается меньше, в то время как при увеличении концентрации количество максимально прореагировавшего фенола остается постоянным.

Таким образом, при фенолировании лигнина в выбранных условиях в реакции участвуют группировки, присутствующие в нем с самого начала и не претерпевшие изменений в результате инактивации.

Как показывают исходные кинетические кривые, при фенолировании препарата ДЛА предел насыщения фенолом при 30° (0,125 моля на 1 моль лигнина в препарате с мол. весом 185) достигается за 26 ч, в то время как протолигнин при 80° связывает максимальное количество фенола (0,1 моля на 1 моль лигнина) только за 336 ч.

При 40°, так же как и для протолигнина при 90°, наблюдается новый предел насыщения, который остается постоянным вплоть до 90°. И только через 150 ч при 90° начинается связывание новых количеств фенола. Этот предел насыщения составляет 0,233 моля фенола на 1 моль лигнина в препарате и также близок к пределу насыщения протолигнина при 90° (0,212 моля фенола).

Одинаковые пределы насыщения фенолом ДЛА и протолигнина свидетельствуют об идентичном характере превращений, т. е. в этих условиях в реакции с фенолом в обоих препаратах участвуют одни и те же группировки. Это обстоятельство позволяет для сравнения реак-

¹ Ранее, в [2], в таблице допущена ошибка: напечатано $K \cdot 10^3$, должно быть $K \cdot 10^2$.

ционной способности лигнина в древесине и изолированного препарата использовать значения полученных констант скорости реакции.

Как видно из значений констант скорости реакции при одной и той же температуре — 60° (см. табл. 1), скорость фенолирования изолированного лигнина в 3800 раз превышает скорость фенолирования протолигнина. Поскольку обе реакции описываются с помощью кинетического уравнения второго порядка, влияние на реакцию диффузии реагента в толщу вещества при этих температурах должно быть исключено. Кроме того, математическая обработка с помощью уравнения Колмогорова—Ерофеева экспериментальных данных для реакции фенолирования протолигнина подтвердила течение процесса в кинетической области [2].

Таким образом, как чисто химическая, так и чисто физическая трактовка наблюдаемых различий скорости рассматриваемых реакций не может быть удовлетворительной.

Наблюдаемое резкое уменьшение реакционной способности в реакции фенолирования протолигнина по сравнению с изолированным препаратом может быть связано с характером упаковки лигнина в системе растительной ткани.

Действительно, из табл. 1 видно, что энергия активации для реакции фенолирования протолигнина незначительна и почти в 2 раза ниже, чем для фенолирования препарата ДЛА. Между тем константа скорости реакции в первом случае на три порядка ниже. Это, очевидно, говорит о том, что энтропия активации в данном процессе должна иметь отрицательное значение. Последнее может быть следствием компактной упаковки протолигнина [3].

В связи с этим хотелось бы обратить внимание на то, что забытая идея Бьёркмана, согласно которой древесина представляет собой твердый раствор [4], имеет глубокий физический смысл и может быть весьма плодотворно использована при рассмотрении многих аспектов химии древесины.

ВЫВОДЫ

1. В целях количественной оценки реакционной способности лигнина изучена кинетика фенолирования разбавленным водным раствором фенола диоксанлигнина ели (ДЛА), выделенного в атмосфере азота. Рассчитаны кинетические параметры изучаемой реакции.

2. На основании полученных кинетических данных проведено сравнение реакционной способности протолигнина и изолированного препарата. Скорость фенолирования ДЛА в 3800 раз превышает скорость фенолирования протолигнина.

3. Резкое уменьшение реакционной способности в реакции фенолирования протолигнина по сравнению с изолированным препаратом объяснено компактной упаковкой лигнина в системе растительной ткани.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеев А. Д., Матусевич Л. Г., Резников В. М. — Химия древесины, 9. Рига, 1971, 57.
2. Матусевич Л. Г., Резников В. М. — В кн.: Общая и прикладная химия, вып. 1. Минск, 1969, 219.
3. Резников В. М. — Химия древесины, 4. Рига, 1969, 14.
4. Björkman A. — Ind. Engng Chem., 49, 1957, 1395.