

*Л. Г. МАТУСЕВИЧ, В. М. РЕЗНИКОВ*

## КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЕЛОВОГО ПРОТОЛИГНИНА С ФЕНОЛОМ\*

Реакция фенола с лигнином служила предметом многочисленных исследований, результаты которых были суммированы Браунсом [1]. Однако все еще остаются неясными как природа всех реакционных центров лигнина, вступающих в реакцию с фенолом, так и механизм реакции феноллигниновой конденсации. Существенным недостатком многих исследований является то, что реакции конденсации осуществляются в жестких условиях, при которых процессы кислотной деградации протолигнина предшествуют взаимодействию с фенолом, таким образом в реакции, по-существу, участвует не исходный протолигнин, а измененный препарат.

Для более глубокого анализа механизма взаимодействия лигнина с фенолом нами проведены кинетические исследования в широком диапазоне температур (80—180°C), которые позволили обнаружить ряд неописанных ранее особенностей процесса.

Обычно при получении феноллигнина реакцию проводят в расплавленном феноле при большом избытке последнего. В подобных условиях затруднено измерение текущих концентраций реагирующих веществ. Поэтому в настоящем исследовании конденсация протолигнина с фенолом проводилась из разбавленных водных растворов. Достоинством этой методики является то, что количества реагирующих веществ могут быть взяты в соотношениях, близких к эквимолекулярным, что необходимо для определения молекулярности процесса.

Подобные условия конденсации лигнина с фенолом описаны только в одном исследовании, посвященном изучению кинетики взаимодействия резорцина с протолигнином сосны [2]. Однако авторы определили только первый порядок по резорцину, так как протолигнин был взят в большом избытке.

Хотя хорошо известно, что расплавленный фенол при 80°C извлекает лигнин из древесины в течение 30 мин. [3, 4, 5], при проведении реакции из разбавленных растворов оказалось, что фенол в этих условиях не взаимодействует с протолигнином. Учитывая, что при фенолформальдегидной конденсации фенол реагирует в 80 раз медленнее резорцина [6], и основываясь на кинетических исследованиях реакции взаимодействия резорцина с древесиной [2], мы рассчитали, что конденсацию фенола с древесиной необходимо проводить либо в течение более длительного периода времени (до 20 суток), либо при более высоких температурах. Экспериментальная проверка показала, что при 150° фенол реагирует с древесиной за 2 часа в количествах, достаточных для аналитических измерений.

\* Сообщение 3 из серии работ по реакционной способности лигнина.

Поскольку при взаимодействии фенола с древесиной наряду с лигнином в реакцию могут вступать полисахариды древесины, были поставлены опыты по конденсации в аналогичных условиях фенола с холлоцеллюлозой. Установлено, что в условиях эксперимента фенол с холлоцеллюлозой не реагирует. Тем самым подтверждено мнение Кратцля [5] о том, что фенол в рассматриваемых условиях, также как и при фенолизе, не способен вступать в реакцию с полисахаридами древесины.

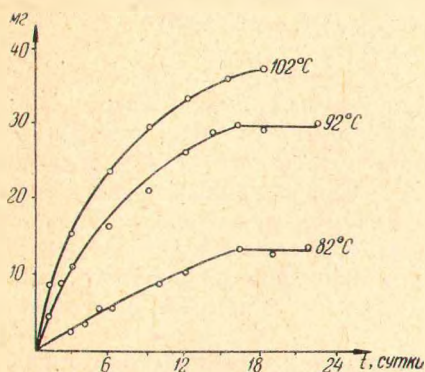


Рис. 1. Зависимость количества фенола, связанного 1 г древесины, от времени при различных температурах.

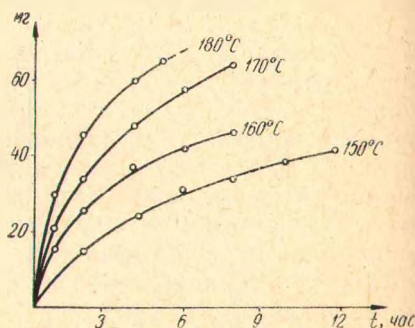


Рис. 2. Зависимость количества фенола, связанного 1 г древесины, от времени при различных температурах.

Кроме того, щелочным нитробензольным окислением продукта взаимодействия фенола с древесиной было установлено, что выход ванилина по сравнению с окислением исходной древесины снизился примерно в три раза. Таким образом, можно утверждать, что при нагревании древесины в кислой среде с водным раствором фенола уменьшение содержания последнего в реакционной смеси действительно обусловлено взаимодействием фенола с лигнином.

На рис. 1 и 2 приведены кинетические кривые реакции взаимодействия протолигнина с фенолом при температурах 82, 92, 102, 150, 160, 170 и 180°C.

Из рис. 2 видно, что при температурах 150—180° количество фенола, вступившего в реакцию неуклонно возрастает, причем, чем выше температура реакции, тем больше за один и тот же промежуток времени вводится в древесину фенола. Если кривую реагирования при 180°C экстраполировать к 30 час. реакции, то оказывается, что в лигнин можно ввести на каждую фенилпропановую структурную единицу 1 моль фенола. Вероятно, и это количество не является предельным.

Из рис. 1 видно, что при 82 и 92°C количество фенола, вступившего в реакцию, неуклонно возрастает вплоть до 384 час. времени реагирования в первом случае и 336 час. во втором, а затем наступает насыщение, причем на 1 г древесины максимально вводится соответственно 14 и 30 мг фенола.

Для математического описания кинетики реакции взаимодействия протолигнина с фенолом при температурах 82 и 92°C был применен интегральный метод. (Начальная концентрация фенола во всех опытах составляла 0,18 моль/л.) Как известно, обсчет результатов с помощью

интегрального метода начинается с подбора выражения для скорости реакции, которое считается подходящим в данном случае. Если предположить, что реакция протолигнина с фенолом является реакцией второго порядка, то при расчетах необходимо учитывать концентрации обоих реагентов.

Как отмечено выше, с увеличением температуры количество фенола, связанного одним и тем же количеством протолигнина, неуклонно возрастает, следовательно, общее количество протолигнина нельзя при-

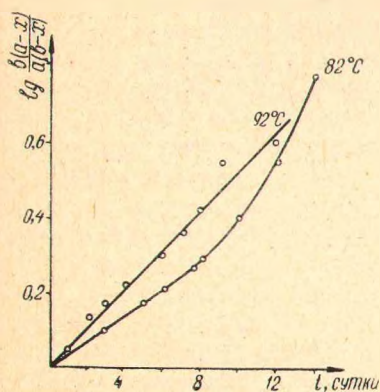


Рис. 3. Зависимость  $\lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$  от времени при температурах 82 и 92°C.

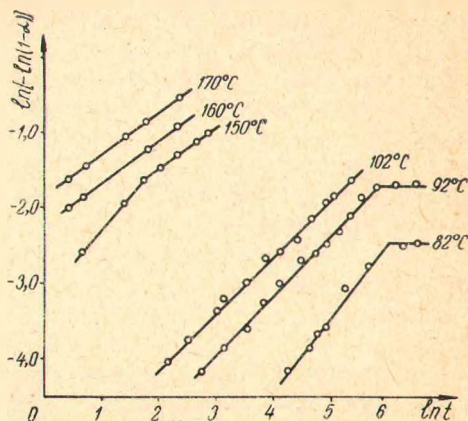


Рис. 4. Зависимость  $\ln[-\ln(1-a)]$  от  $\ln t$  при различных температурах.

нять за исходную концентрацию группировок лигнина, способных вступать в реакцию с фенолом.

Так как при температурах 82 и 92°C через определенное время достигается насыщение древесины сравнительно небольшим количеством фенола, можно предположить, что в этих условиях деструкционные явления не оказывают значительного влияния на течение реакции.

С другой стороны, в этой реакции фенол ведет себя как монофункциональное соединение. Поэтому исходное количество группировок лигнина, вступающих в реакцию с фенолом, было принято равным количеству фенола, максимально введенного в древесину при этих температурах.

На рис. 3 приведены графики зависимости  $\lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$  от времени. Как следует из графиков, экспериментальные данные хорошо описываются уравнением реакции второго порядка:

$$\frac{V}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = kt, \quad (1)$$

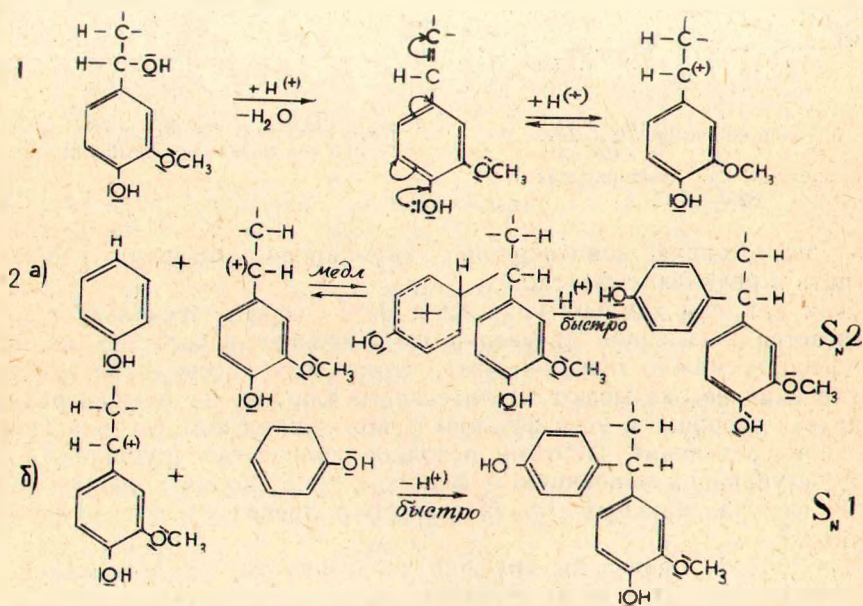
- где  $a$  — исходное количество фенола, г-моль;
- $b$  — исходное количество лигнина, г-моль;
- $x$  — количество прореагировавшего фенола, г-моль;
- $k$  — константа скорости реакции;
- $t$  — время, час.;
- $V$  — объем, литр.

При температуре 82°C спустя 8 суток реагирования наблюдается отклонение зависимости  $\lg b(a-x)/a(b-x)$  — время от прямой. Это явление может быть обусловлено течением побочных процессов.

Значения констант скорости реакции взаимодействия протолигнина с фенолом при температурах 82 и 92°C, рассчитанные из угла наклона прямых к оси абсцисс, составляют соответственно  $2,053 \cdot 10^{-3}$  и  $3,473 \cdot 10^{-3}$  л. г-моль<sup>-1</sup> · час<sup>-1</sup>. Энергия активации, вычисленная по уравнению Аррениуса [7], равна 13530 кал/моль, энтропия активации, рассчитанная по уравнению Эйринга [8], равна — 57,2 кал/град · моль.

При сопоставлении эффективных констант скорости реакции взаимодействия протолигнина с фенолом (см. табл. 1 строка 4) с эффективными константами конкурирующей реакции элиминирования, протекающей в аналогичных условиях [9], оказывается, что скорость реакции элиминирования при 90° в 100 раз больше, чем скорость реакции протолигнина с фенолом. Следовательно, реакция элиминирования предшествует реакции с фенолом.

На основании полученных данных наиболее вероятен следующий механизм процесса:



Выбор между механизмами а и б может быть сделан на основании кинетических данных.

Найденный второй порядок реакции, низкое значение энергии активации, высокое отрицательное значение энтропии активации (свыше —50 кал/град · моль) свидетельствуют в пользу  $S_N2$  — механизма [8].

При температурах 102°C и 150—170°C интегральный метод обработки экспериментальных данных применить нельзя, так как в этом случае не был достигнут предел насыщения древесины. Во же время в этих условиях значительную роль могут играть деструкционные про-

цессы, в результате которых вскрываются новые функциональные группы, способные конденсироваться с фенолом. Следовательно, предел насыщения, если он и будет достигнут, не может характеризовать количество исходных группировок лигнина, вступающих в реакцию.

Дифференциальный метод обработки экспериментальных данных не дал положительных результатов.

Резников и Сухая [9] показали, что реакции инактивации лигнина, протекающие в гетерогенной среде, кинетически хорошо описываются уравнением Колмогорова—Ерофеева:

$$\ln k = \ln[-\ln(1 - \alpha)] - n \ln t, \quad (2)$$

где  $\alpha$  — доля прореагировавшего вещества;

$n$  и  $k$  — коэффициенты реакции;

$t$  — время.

На рис. 4 приведены графики зависимости  $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$  от  $\ln t$  для наших экспериментальных данных. В случае применимости топokinетического уравнения (2) к экспериментальным данным следует ожидать линейного характера этой зависимости. Как видно из рис. 4, уравнение Колмогорова—Ерофеева удовлетворительно описывает реакцию взаимодействия протолигнина с фенолом. Следует отметить, что при 150°C экспериментальные данные начального (до 4 час.) и последующего периода реакции описываются уравнением с различными коэффициентами  $n$  и  $k$ , поэтому расчеты были проведены для обоих прямолинейных участков.

Для нахождения энергии активации реакции при температуре 150—170°C было использовано графическое решение уравнения Аррениуса, так как график зависимости  $\lg k$  от  $1/T$  имеет прямолинейный характер. Найденная энергия активации составляет 13 710 кал/моль.

В табл. 1 приведены значения констант скорости, коэффициентов  $n$  и  $k$ , эффективных констант скорости реакции для исследованной области температур.

Таблица 1

Константы скорости ( $K$ ), коэффициенты  $n$  и  $k$ , эффективные константы скорости ( $K_{\text{эф}}$ ) для реакции лигнина с фенолом

Показатели	Температура, °C					
	82	92	102	150	160	170
$K \cdot 10^3$	2,05	3,47	—	—	—	—
$k \cdot 10^3$	0,245	1,6	4,0	40/84,1	101	168
$n$	1,0	0,83	0,74	0,97/0,5	0,5	0,5
$K_{\text{эф}} \cdot 10^4$	2,45	3,6	4,36	35,2/35,4	64,1	141,3

Примечание:  $K_{\text{эф}}$  считывалась по Саковичу [10].

При температуре 82° коэффициент  $n=1$ ; затем он неуклонно уменьшается, достигая при 150° постоянного значения 0,5. По Ерофееву [11] отклонение  $n$  от целочисленного значения свидетельствует о сложном течении процесса: участии в реакции реакционных центров различной природы, неравномерности их распределения на реакционной поверхности, диффузионных явлений и т. д. Сакович [10] полагает, что  $1 - n$

служит мерой погружения реакции в диффузионную область, а Казеев [12] указывает на то, что при  $n=0,5$  уравнение описывает строго диффузионное течение процесса, причем в этом случае значение  $n$  не изменяется с температурой.

Таким образом, анализ величин  $n$  при сопоставлении с другими экспериментальными данными позволяет получить определенную информацию о механизме химического превращения.

Невозможность математического описания кинетики взаимодействия протолигнина с фенолом при температурах выше  $100^\circ\text{C}$  обычно принятыми дифференциальными и интегральными методами говорит о сложном, многоплановом течении процесса. Подчинение его уравнению Колмогорова — Ерофеева позволяет сделать важные заключения о характере этих сложных превращений лигнина. Дело в том, что при выводе топокинетического уравнения не делалось предположения относительно свойств реагирующей системы. Только было принято, что ход процесса определяется двумя частными превращениями: образованием начальных центров и процессом роста реагирующих ядер вокруг этих центров. Однако, как замечает Ерофеев [11], «любой механизм образования начальных центров, состоящий из последовательных стадий, например, из последовательных химических реакций будет вести к такому же топокинетическому уравнению».

Описание реакции лигнина с фенолом топокинетическим уравнением можно трактовать следующим образом: молекула лигнина обладает рядом различающихся по реакционной способности функциональных групп и группировок, вступающих параллельно (с различной скоростью) и последовательно в реакцию. Более того, относительное содержание активных группировок в течение процесса не только не уменьшается, а возрастает вследствие деструктивных превращений лигнина, например, расщепление  $\alpha$ - или  $\beta$ -арилалкильных эфирных связей.

Роль деструктивных реакций особенно велика, так как она приводит к образованию своеобразных фенольных гидроксидов, которые резко повышают реакционную способность сопряженного с ним  $\alpha$ -положения. Это приводит к расщеплению новых связей и т. д. Таким образом, в течение реакции происходит как бы самоактивация полимолекулы лигнина и процесс приобретает характер разветвленного, цепного.

В эксперименте нами в качестве объекта исследования была использована древесная мука ели *Picea excelsa*. Навески древесной муки, предварительно проэкстрагированной спирто-бензолом, загружались в стеклянные ампулы, заливались раствором фенола в  $0,1\text{N}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  (модуль 1:10) и после запаивания помещались в термостат. Через определенные промежутки времени ампулы вынимались и после быстрого охлаждения вскрывались. Содержимое ампул переносилось на стеклянный фильтр и для вымывания фенола промывалось в мерную колбу дистиллированной водой. Промывные воды калориметрическим путем анализировались на содержание фенола. Количество фенола, вступившего в реакцию с протолигнином, определялось по разности между исходным и конечным его содержанием.

Для определения фенола использован калориметрический метод, основанный на реакции взаимодействия фенола с диазотированной сульфаниловой кислотой [13]. Интенсивность окраски замерялась при  $\lambda = 434 \mu$  на фотоэлектрокалориметре ФЭК-56.

Окисление проводилось нитробензолом в щелочной среде при  $180^\circ$  в течение 2 час, анализ продуктов окисления — по методике, предложенной Сенько [14].

Холлоцеллюлоза выделялась обработкой древесных опилок перуксусной кислотой [15].

### Выводы

1. Изучена кинетика взаимодействия елового протолигнина с фенолом в кислой среде в широком интервале температур —  $80\text{—}180^\circ\text{C}$ . Установлено, что с увеличением температуры количество фенола, связанного с древесиной, неуклонно возрастает, причем при низких температурах достигается насыщение. Экспериментальные данные при температуре  $82$  и  $92^\circ\text{C}$  описываются уравнением реакции второго порядка.
2. На основании полученных кинетических данных предложен механизм реакции. При температуре выше  $100^\circ\text{C}$  реакция описывается уравнением Колмогорова — Ерофеева. Предположено, что в этих условиях большую роль играют деструкционные явления.

### Литература

- [1] Ф. Э. Браунс, Д. А. Браунс. Химия лигнина. М., 1964. [2] Р. З. Пен, И. Л. Шапиро. В кн.: Сб. материалов конференции по итогам науч.-техн. работ за 1963 г. Красноярск, 1964, 29. [3] E. Wedekind, O. Engel, K. Storch, L. Tauber. Celluloschemia, 12, 6, 163 (1931). [4] A. Wacek, H. Däubner-Rettenbacher. Mh. Chem, 81, 1—2, 266 (1950). [5] K. Kratzl, J. Launer. Holzforschung, 18, 1.2, 47 (1964). [6] П. А. Матусевич. Канд. дисс. Минск, 1965. [7] К. Лейдлер. Кинетика органических реакций. М., 1966. [8] Г. Беккер. Введение в электронную теорию органических реакций. М., 1965. [9] В. М. Резников, Т. В. Сухая. В сб.: Химия древесины, 2. Рига, 1968. [10] Т. В. Саквич. Уч. зап. Томского ун-та, 26, 103 (1955). [11] Б. В. Ерофеев. Изв. АН СССР, сер. хим., 4, 137 (1950). [12] С. А. Казеев. Кинетические основы металлургических процессов. Л., 1946. [13] А. Четвериков. Вестн. техн. и экон. информации НИИТЭХИМа, 4/9, 19 (1958). [14] И. В. Сенько, В. М. Резников. ЖПХ, 8, 1879 (1967). [15] А. В. Оболенская, В. П. Щеголев и др. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1965, 157.