

УДК 630*811 : 676.16

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИСАХАРИДОВ НА ЗНАЧЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ УРАВНЕНИЙ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

И. Ф. ЗОРИН, Р. И. ЗОРИНА, О. К. ФЕДОРОВ

ВНПОбумпром, Ленинградский технологический институт ЦБП

Для количественной характеристики кинетики химических превращений, как правило, используют уравнение вида

$$\frac{dx_i}{d\tau} = -k \prod_i^m x_i^{d_i}, \quad (1)$$

где x_i — концентрация i -того реагента ($i = 1, 2, 3, \dots, m$);
 d_i — порядок по i -тому реагенту;
 k — константа скорости реакции;

$$k = Z_{0i} e^{-\frac{E_i}{RT(\tau)}}. \quad (2)$$

Здесь E_i — энергия активации по i -тому реагенту;
 Z_{0i} — предэкспоненциальный множитель;
 $T(\tau)$ — температура процесса в момент времени τ ;
 R — константа.

В классической кинетике считается, что структура уравнения (1) определена верно, если константа скорости реакции k при неизменной температуре сохраняет постоянное значение на протяжении всего процесса при условии адекватной оценки. В противном случае предполагается, что либо неправильно постулированы механизм и структура уравнения (1), либо имеют место эффекты диффузионного торможения.

Но при оценке скорости химических превращений полисахаридов древесины часто наблюдается неустойчивость значений константы скорости реакции при постоянной температуре при правильно постулированных механизме процесса и структуре кинетического уравнения. Есть основания полагать, что подобная нестационарность констант определяется не только наличием эффектов диффузионного торможения, но и особенностями структур основных реагентов полисахаридов древесины.

Согласно установившейся терминологии, полисахариды древесины подразделяют на гемицеллюлозу и целлюлозу. Макромолекулы гемицеллюлоз состоят из нескольких типов мономерных звеньев, определить порядок чередования которых практически невозможно.

Поэтому гемицеллюлозы следует отнести к классу статистических сополимеров, структура которых характеризуется соотношением вида:

$$p(i) = \frac{n(i)}{N}; \quad \sum_{i=1}^L p(i) = 1, \quad (3)$$

где $p(i)$ — доля i -того моносахарида в сополимере;
 $n(i)$ — число звеньев i -того моносахарида;
 i — число звеньев в сополимере; $i = 1, 2, \dots, L$.

Из соотношения (3) следует, что макромолекула полисахарида содержит функциональные группировки (каждого i -того моносахарида), различные по своей реакционной способности, которую можно оценить

определенным значением реакционного параметра ρ ($0 < \rho \leq 1$). Тогда значения константы скорости реакции для каждого типа функциональных групп $k(i)$ будут зависеть от реакционной способности, т. е.

$$k(i) = \rho(i) k(0),$$

где $k(0)$ — константа скорости эталона-мономера, обладающего максимальной реакционной способностью к данному типу химического взаимодействия $\rho(0) = 1$.

Вероятность P_i того, что существование i -того мономера в сополимере окажет влияние на значение эффективной константы скорости процесса, определяют из уравнения

$$P_i = p(i) \rho(i). \quad (4)$$

Следовательно, стационарность значений константы скорости реакции зависит от состава макромолекулы, разницы реакционных способностей функциональных групп мономеров и их содержания в сополимере. В зависимости от соотношения этих параметров выделяют уровни (страты) процесса, каждый из которых характеризуется присущим только ему стационарным значением эффективной константы скорости реакции.

Эти предположения можно проверить на примере процесса кислотно-каталитического гидролиза полисахаридов древесины. Этот процесс представляет собой интерес, во-первых, потому, что он является неотъемлемой частью ряда технологических процессов, связанных с получением и переработкой целлюлозы, а, во-вторых, механизм гидролиза достаточно глубоко изучен, что исключает ошибку в постулировании вида кинетического уравнения [3, 4].

Анализ реакционных способностей гемицеллюлоз базировался на широком спектре экспериментальных данных [2—4]. За эталон сравнения способностей к гидролитическому расщеплению основных типов связей пиранозных циклов выбрана ксилозидная связь. Тогда значения реакционных параметров основных типов связей, полученные на базе экспериментальных данных, составляют: ксилозидная связь ρ (кс.) = 1; маннозидная связь ρ (мн.) = 0,63; галактозидная ρ (гал.) = 0,59; глюкозидная ρ (гл.) = 0,21. Такие соотношения реакционных параметров, с учетом состава гемицеллюлоз древесины, дают основание к выделению различных уровней (страт) процесса кислотно-каталитического гидролиза, каждый из которых характеризуется своим значением эффективной константы скорости.

Графоструктурный анализ кинетических кривых показал, что кривая падения содержания гемицеллюлоз в древесине описывается суммой двух экспонент, т. е. ее полулогарифмическая анаморфоза состоит из двух линейных участков с различными углами наклона. Это доказывает существование по меньшей мере двух различных значений эффективной константы скорости гидролиза.

Кинетическое уравнение процесса гидролиза древесины записывают в виде.

$$A = A_1(1 - e^{-k_1\tau}) + A_2(1 - e^{-k_2\tau}), \quad (5)$$

где A — доля удаленных гемицеллюлоз;
 A_1, A_2 — постоянные, зависящие от породы древесины;
 k_1, k_2 — значения эффективных констант скоростей, зависящих от породы древесины и вида кислоты — катализатора.

Во всех случаях $k_1 \neq k_2$, например для промышленного процесса водного предгидролиза сосны (катализатор — органические кислоты древе-

сины) получены следующие значения (см. табл.) эффективных констант скорости в уравнении (5). Промышленная проверка этих констант для режимов Братского ЛПК в составе системы управления на базе электронно-вычислительной техники показала, что относительная погрешность уравнения (5) в исследуемых пределах составляет 3,5 %.

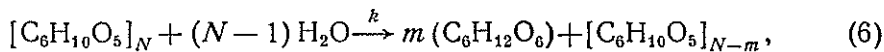
t °C	k_1	k_2
150	0,26	0,12
160	0,67	0,33
170	1,75	0,82

Среднее значение температурного коэффициента гидролиза гемицеллюлоз находится в пределах $2,5 \pm 0,2$, что исключает наличие эффектов диффузионного торможения. Следовательно, нестационарность значений эффективной константы скорости гидролиза гемицеллюлоз определяется содержанием в сополимерах функциональных групп с различной реакционной способностью. Это явление определяется как стратореакционный эффект.

Но целлюлоза представляет собой гомополимер, по крайней мере, для процесса кислотно-каталитического гидролиза, а в этом случае явлений стратореакционного эффекта быть не может. И тем не менее, не удается получить устойчивое значение константы скорости гидролитической деструкции целлюлозы.

В принципе, технические целлюлозы всегда содержат некоторое количество прочносвязанных примесей полисахаридов.

Хроматографический анализ гидролизата после обработки целлюлозы 18 %-ным едким натром показал, что облагороженные сульфатная кордная и сульфитная вискозная целлюлозы содержат прочносвязанные примеси: сульфатная — 0,2 % маннозы и 0,3 % ксилозы; сульфитная — 0,3 % маннозы и 0,5 % ксилозы. Однако расчеты по уравнению (3) показали, что такое количество примесей не может отразиться на значении константы скорости гидролитической деструкции. Гидролиз этих целлюлоз проводили растворами различных кислот (уксусной, серной, соляной) с концентрациями от 1 до 2,5 Н при температуре 60—100 °С. Поскольку в таких условиях процесс деструкции целлюлозы достигает, как принято считать, «предельного» значения ее степени полимеризации ($СП_p$), т. е. не разрушает образец полностью, то справедлива схема гидролиза:



где N — исходное значение степени полимеризации ($СП_0$);
 $(N-m)$ — предельная (равновесная) степень полимеризации ($СП_p$) твердого остатка.

Тогда, исходя из схемы (6), константу скорости гидролитической деструкции k определяют по формуле:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{СП_0 + СП_p}{СП_\tau - СП_p}. \quad (7)$$

Здесь $СП_\tau$ — значение СП в момент времени τ (мин).

Вычисленные значения констант скорости процесса оказались стационарными в диапазонах

$$k_1 \rightarrow [0 < \tau \leq 5]; \quad k_2 \rightarrow [5 < \tau \leq 15]; \quad k_3 \rightarrow [15 < \tau < \tau_p]$$

при соотношениях $k_1 > k_2 > k_3$, а τ_p — время достижения $СП_\tau = СП_p$.

Например, сульфитная вискозная целлюлоза:

$$\begin{aligned} &1) t = 100 \text{ °C}; \quad [HCl] = 1,0 \text{ Н} \\ &k_1 = 0,131; \quad k_2 = 0,107; \quad k_3 = 0,07; \\ &2) t = 100 \text{ °C}; \quad [H_2SO_4] = 1,0 \text{ Н} \\ &k_1 = 0,11; \quad k_2 = 0,07; \quad k_3 = 0,05. \end{aligned}$$

Относительная погрешность уравнения (7) в исследуемых пределах составляет 10 %. Для сравнительно высокой погрешности контроля СП целлюлозы погрешность уравнения (7) следует признать удовлетворительной.

Температурный коэффициент оказался равным $2,3 \pm 0,3$. Очевидно, изменение константы скорости гидролитической деструкции связано с состоянием надмолекулярной структуры полимера, обуславливающей подвижность звеньев его макромолекулы. Ведь образование связи между ионом гидроксония и гликозидным кислородом связано с деформацией валентных углов у первого и четвертого атомов углерода соответствующих звеньев макромолекулы. Этой деформации способствует (или препятствует) подвижность звеньев целлюлозной цепи. Но подвижность звеньев зависит от количества и силы внутри- и межмолекулярных водородных связей. Число водородных связей ν в единице объема образца зависит от плотности упаковки вещества в этой единице объема — объемной массы образца d [1, 7]

$$\nu = \nu_0 d; \quad \nu_0 = (1,11 - 1,35) \cdot 10^{22}, \quad (8)$$

а сила разрыва S водородных связей зависит от объемной массы образца

$$S = \frac{e^2}{r^2} \cdot \frac{1}{\lambda^2 r^2}, \quad (9)$$

где e — заряд;

r — радиус действия кислородного атома в водородной связи;

λ — параметр, характеризующий относительную длину стороны квадрата, занимаемого одной водородной связью [5].

Параметр λ можно определить следующим образом. Общее расстояние между кислородными атомами в водородной связи составляет $2,7 \text{ \AA}$. Расстояние между атомами кислорода и водорода в водородной связи $2,70 - 0,66 - 0,31 = 1,73 \text{ \AA}$. Тогда электрон водородного атома в этой связи приходится на расстояние $0,31 \text{ \AA}$ от центра атома водорода и на $1,42 \text{ \AA}$ от центра атома кислорода. Следовательно, расстояние $1,42 \text{ \AA}$ можно принять как радиус действия атома кислорода в водородной связи. Сторона квадрата, занимаемого мономером целлюлозы в единице объема, имеет длину l

$$l = \sqrt{\frac{M}{5,15 N_A d}}.$$

Здесь M — молекулярная масса звена мономера;

N_A — число Авогадро;

5,15 — длина звена мономера (\AA).

Значение параметра λ определяют из соотношения

$$\lambda = \frac{1}{1,42} \sqrt{\frac{4 \cdot 5,15}{3} l}. \quad (10)$$

Из формул (9)—(11) следует, что, чем ниже масса образца, тем меньше число и сила разрыва водородных связей в образце. Выражения (10), (11) дают возможность убедиться в том, что изменение объемной массы, приводящее к увеличению расстояния между макромолекулами всего на $0,2 \text{ \AA}$, уменьшает силу разрыва водородных связей почти в два раза. Следовательно, чем меньше объемная масса образца,

тем ниже его упорядоченность, тем выше подвижность его звеньев, тем выше скорость гидролитической деструкции. Следует отметить, что факт зависимости скорости гидролиза целлюлозы от величины объемной массы однажды уже констатировался [6].

По устойчивым значениям констант скорости гидролитической деструкции выделяют три структурных состояния целлюлозы: аморфное k_1 , мезаморфное k_2 и кристаллическое k_3 . Точнее, процесс гидролиза целлюлозы проходит во всех состояниях с преобладанием одного из трех состояний в каждый выделенный отрезок времени гидролитического распада. Константы скорости можно рассматривать как эффективные константы. Воздействие параметров надмолекулярной структуры полимера на его способность вступать в химическую реакцию определяется как структурный эффект.

Из вышеизложенного следует, что изменение значений параметров уравнения кинетики в ходе процесса, применительно к реакциям полисахаридов, характеризует вполне определенные свойства их структуры.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Гуль В. Е. Структура и прочность полимеров.— 3-е изд., перераб. и доп.— М.: Химия, 1978, с. 328. [2]. Зорина Р. И., Ельницкая З. П. Исследование кинетики изменения физико-химических свойств целлюлозы под действием щелочных растворов.— Химия и технология целлюлозы, 1980, вып. 7, с. 108—111. [3]. Корольков И. И. Перколяционный гидролиз растительного сырья.— 2-е изд., перераб. и доп.— М.: Лесн. пром-сть, 1978, с. 263. [4]. Лендье П., Морван Ш. Химия и технология целлюлозного производства/ Пер. с нем. Под ред. А. Ф. Тищенко.— М.: Лесн. пром-сть, 1978, с. 544. [5]. Меос А. И. О прочности бумаги на разрыв: Материалы ЦНИИБа.— М.: Гослесбумиздат, 1953, вып. 40, с. 148—171. [6]. Шарков В. И., Леванова В. П. О зависимости между удельным весом целлюлозы и ее реакционной способностью при гидролизе и этанолизе.— Высокомолекулярные соединения, 1963, вып. 5, с. 729—734. [7]. Вугд L. Web shrinkage energy: on index of network fiber boinding.— Tappi, 1974, 57, N 6, p. 87—91.

Поступила 7 июня 1985 г.

УДК 676.017.001.24

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПЕРЕВОДНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПРИ АНАЛИЗЕ СОСТАВА БУМАГИ ПО ВОЛОКНУ

Н. П. ЛУГОВАЯ, Е. В. ГОНЧАРОВА, О. М. РЕВЕНКО, С. А. ХОМИЧЕВ

ЦНИИБ

При определении качества и структуры бумаги большое значение имеет анализ бумаги по волокну, основанный на изучении микроструктурных признаков и способности волокон различного происхождения принимать под действием реактивов и красителей различную окраску.

Для вычисления процентного соотношения различного вида волокон в общей композиции бумаги и картона количество волокон каждого вида умножают на соответствующий переводной коэффициент. В настоящее время волокнистый состав определяют по ГОСТу 7500—75 [1], в котором приведены усредненные значения переводных коэффициентов, заимствованные из иностранных стандартов. Для хвойной целлюлозы применяют коэффициент 0,9, для лиственной 0,6, для древесной массы 1,3 [1].

Переводные коэффициенты для различных видов полуфабрикатов впервые определены в 1942 г. в Америке Дж. Граффом [4]. В мировой практике это наиболее широко распространенный метод. Дж. Графф вычислял коэффициенты для целлюлозных волокон из древесины американских пород с учетом породы дерева и места произрастания. Так, волокна, полученные из древесины хвойных пород, имеют коэффициент