

Рис. 3. Зависимость начальной скорости реакции r_0 от обратной величины диэлектрической проницаемости растворителя $1/\epsilon$ ($t = 25,0$ °C; $[K_3Fe(CN)_6] = 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[K_4Fe(CN)_6] = 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[KOH] = 0,01$ моль/л; $[BC] = 0,01$ моль/л)

Выводы

1. Механизм реакции окисления ванилинового спирта феррицианидом калия в водно-этанольной среде сходен с механизмом данной реакции в водном растворе

2. При увеличении концентрации этанола в смешанном растворителе скорость реакции значительно уменьшается за счет изменения диэлектрической проницаемости среды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Богданов М.В. Свойства цианокомплексов металлов переменной валентности и их использование в косвенной оксидометрии: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. - Архангельск, 1993. - 24 с. [2]. Гаммет Л. Основы физической органической химии. - М.: Мир, 1972. - 534 с. [3]. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. - М.: Высш. шк., 1988. - 391 с. [4]. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. - М.: Химия, 1976. - 488 с. [5]. Фиалков Ю.Я., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А. Физическая химия неводных растворов. - Л.: Химия, 1973. - 376 с. [6]. Bhattacharjee M., Mahanti M.K. Kinetics of oxidative coupling of phenols. Oxidation of vanillin by alkaline hexacyanoferrate (III) // An. Quim. Real. Soc. Esp. - 1987. - A83, N 3.- P. 625.

УДК 630*864

Ю. Г. ХАБАРОВ, Л. В. ГЕРАСИМОВА, Д. Г. ЧУХЧИН



Хабаров Юрий Германович родился в 1950 г., окончил в 1972 г. Архангельский лесотехнический институт, доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры технологии ЦБП Архангельского государственного технического университета. Имеет более 70 печатных трудов в области химической переработки древесины.

Чухчин Дмитрий Германович родился в 1971 г., окончил в 1993 г. Архангельский лесотехнический институт, ассистент кафедры метрологии, стандартизации и сертификации Архангельского государственного технического университета. Имеет около 10 печатных работ в области – химической переработки древесины.



МОДИФИКАЦИЯ ЛИГНИНОВ ПУТЕМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАДИКАЛЬНОГО СОЧЕТАНИЯ

2. ИЗМЕНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ФЕРРИЦИАНИДОМ КАЛИЯ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

С помощью планированного эксперимента показано, что, изменяя расходы реагентов в реакциях окислительного радикального сочетания, можно с хорошей точностью регулировать молекулярную массу модифицированных лигнинов. Изучено влияние температуры, диэлектрической проницаемости, концентрации и расходов реагентов на макромолекулярные свойства окисленных сульфатных лигнинов.

It has been shown by means of planned experiment, that it is possible to regulate molecular mass of modified lignins to a high precision by changing the reagents consumption in the reactions of oxidising radical combination. It has been studied how the temperature, dielectric permeability, concentration and reagents consumption influence on macromolecular properties of oxidized sulphate lignins.

В данной работе приводится экспериментальное обоснование выдвинутых ранее [2] теоретических представлений о действии феррицианида калия как слабого одноэлектронного окислителя в реакциях с фенольными соединениями, в частности с сульфатным лигнином.

В качестве метода контроля за процессом изменения макромолекулярных свойств сульфатного лигнина в ходе реакции окислительного сочетания была выбрана высокоэффективная жидкостная хроматография, которая позволяет эффективно следить за изменением молекулярно-массового распределения (ММР).

За основные переменные факторы процесса окислительного сочетания приняты расходы реагентов (феррицианида калия (ФЦК) и гидроксида натрия).

Методическая часть

Основные эксперименты проводили при температуре 20 °С, некоторые – при 70 °С, окислителем служил ФЦК, растворенный в воде или 40 %-м этаноле.

Таблица 1

Показатель	Значения показателя			Среднее квадратичное отклонение показателя	Вариация, %
	Среднее	Минимальное	Максимальное		
M_n	2 450	2 300	2 600	150	6
M_w	6 900	6 600	7 200	300	4
M_z	15 450	15 000	15 900	450	3
τ, c	821	815	827	6	1

Заданное количество гидроксида натрия и 1 г хвойного сульфатного лигнина растворяли в 70 мл дистиллированной воды. Для изучения влияния соотношения смешиваемых растворов объем воды варьировали: 10, 40, 70, 500 мл. Содержимое стакана перемешивали на магнитной мешалке и проводили быстрое или медленное окисление. При быстром окислении в щелочной раствор сульфатного лигнина при перемешивании быстро вливали весь объем водного раствора ФЦК и реакционную смесь сразу же подкисляли. При медленном окислении раствор ФЦК вводили в течение 2 ч, а затем подкисляли 5 н. серной кислотой до рН 2...3. Образующийся при подкислении реакционной смеси осадок отделяли на центрифуге и промывали 0,5 %-й серной кислотой до отрицательной реакции на ферри- и ферроцианидные ионы, далее осадок переносили на воронку Бюхнера с бумажным фильтром, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили на воздухе до постоянной массы.

Изучение ММР проводили с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на приборе «Милихром-4» (см. с. 132–136). Статистические характеристики метода ВЭЖХ были определены в «холостых» параллельных опытах на образце исходного сульфатного лигнина (табл. 1). Полученные хроматограммы были нормированы к единичной площади.

При одноэлектронном радикальном сочетании лигнина результат реакции во многом определяется расходом окислителя ФЦК. Поэтому нами было изучено влияние этого фактора на ММР лигнина. Расход ФЦК варьировали в пределах 150...300 % по отношению к сухому лигнину. Образцы, полученные при расходе ФЦК 200...300 %, лишь частично растворимы в ДМФА, поэтому их ММР не отражает влияния расхода окислителя. Косвенно эти результаты свидетельствуют о том, что модифицированные лигнины имеют большую ММ и, по-видимому, пространственную трехмерную структуру макромолекул.

Потому в дальнейшем ограничились меньшими расходами реагентов, при которых удалось бы получить полностью растворимые в ДМФА препараты. При решении этой задачи был реализован ортогональный композиционный план второго порядка [1]. Уровни изменения расходов реагентов приведены в табл. 2. При реализации плана косвенно учтен еще один фактор – время смешения щелочных растворов сульфатного лигнина и ФЦК. В первой серии экспериментов было

Таблица 2

Фактор	Уровни варьирования фактора				
	-1,414	-1	0	+1	+1,414
Расход NaOH (X_1), % от сульфатного лигнина	5	19	52,5	86	100
Расход ФЦК (X_2), % от сульфатного лигнина	5	19	52,5	86	100

проведено быстрое окисление, во второй – медленное. Рассмотрение влияния других факторов было выведено за рамки планированного эксперимента.

В качестве основных характеристик модифицированных сульфатных лигнинов были определены следующие: средние молекулярные массы (среднечисловая M_n , среднемассовая M_w , средняя M_z); время выхода максимума хроматографической кривой τ , с; выход модифицированных сульфатных лигнинов W , %. Результаты планированного эксперимента (табл. 3, 4) аппроксимированы уравнениями регрессии вида

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_{11} X_1 X_1 + b_{12} X_1 X_2 + b_2 X_2 + b_{22} X_2 X_2.$$

Таблица 3

Номер по порядку	Фактор		Средняя молекулярная масса								
	X_1	X_2	M_n			M_w			M_z		
			Экспе- римент	Расчет	S, %	Экспе- римент	Расчет	S, %	Экспе- римент	Расчет	S, %
Быстрый эксперимент											
1	1	1	4 100	4 607	12	15 400	17 320	12	35 800	48 470	35
2	-1	1	6 800	5 829	14	20 100	16 920	15	40 600	30 440	25
3	1	-1	3 900	4 889	26	9 800	13 760	40	20 100	40 950	103
4	-1	-1	3 700	3 257	12	8 500	7 383	12	14 700	12 720	13
5	0	-1,414	4 300	3 921	9	10 900	8 990	17	25 900	14 790	42
6	-1,414	0	3 400	4 417	30	8 500	11 690	37	15 500	26 250	69
7	0	+1,414	5 200	5 540	6	17 200	18 250	6	32 200	32 640	1
8	1,414	0	5 800	4 707	18	20 500	16 480	19	80 500	58 950	26
9	0	0	7 500	7 497	0	23 500	23 520	0	80 700	80 710	0
Медленный эксперимент											
1	1	1	4 900	4 500	8	12 400	11 510	6	24 100	22 080	8
2	-1	1	7 500	6 200	17	17 700	15 200	14	33 500	29 670	11
3	1	-1	3 800	4 037	5	11 100	11 610	4	26 800	26 960	0
4	-1	-1	4 200	3 517	17	10 600	9 472	10	21 800	20 100	7
5	0	-1,414	3 600	3 682	3	10 900	10 890	0	25 100	25 450	1
6	-1,414	0	3 500	4 731	34	9 400	11 560	22	19 400	22 560	16
7	0	+1,414	4 900	5 879	20	12 900	14 860	15	25 400	28 760	13
8	1,414	0	4 000	3 924	2	10 700	10 470	1	21 500	22 040	2
9	0	0	3 600	3 721	3	11 600	12 240	5	23 100	25 270	9
10	0	0	3 900	3 721	3	12 900	12 240	4	27 400	25 270	7

Таблица 4

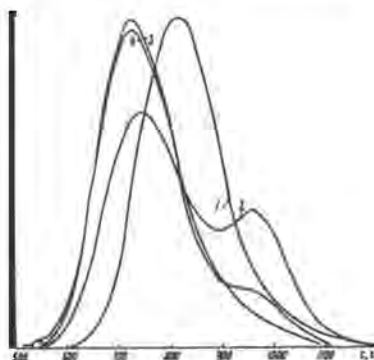
Номер по порядку	Фактор		Время выхода максимума, с			Выход модифицированных лигнинов, %		
	X_1	X_2	Эксперимент	Расчет	$S, \%$	Эксперимент	Расчет	$S, \%$
Быстрый эксперимент								
1	1	1	757	757	0,1	80,9	83,8	3,7
2	-1	1	736	746	1,4	87,8	86,4	1,6
3	1	-1	791	787	0,4	80,7	82,7	2,5
4	-1	-1	793	799	0,8	83,2	80,8	2,8
5	0	-1,414	795	794	0,1	80,2	80,5	0,5
6	-1,414	0	791	780	1,3	81,5	84,2	3,4
7	0	+1,414	742	735	0,9	86,3	85,3	1,1
8	1,414	0	777	780	0,4	87,1	83,7	3,9
9	0	0	774	774	0,0	85,8	85,8	0,0
Медленный эксперимент								
1	1	1	766	768	0,4	84,6	74,5	11,9
2	-1	1	729	747	2,5	78,8	76,5	2,9
3	1	-1	792	784	1,0	71,5	68,1	4,7
4	-1	-1	779	786	1,0	81,2	85,6	5,4
5	0	-1,414	784	786	0,3	78,0	76,0	2,5
6	-1,414	0	786	769	2,0	86,8	84,1	3,1
7	0	+1,414	760	747	1,7	66,6	74,1	11,4
8	1,414	0	778	783	0,7	62,1	70,4	13,4
9	0	0	770	771	0,2	59,3	61,1	3,1
10	0	0	773	771	0,2	63,0	61,1	2,9

Расчетные значения коэффициентов b_i приведены в табл. 5, а вычисленные по соответствующим уравнениям численные значения выходных параметров в основных точках плана – в табл. 3, 4; здесь же даны численные значения модулей погрешностей S между экспериментальными и расчетными данными.

Таблица 5

Y	b_0	b_1	b_{11}	b_{12}	b_2	b_{22}
Быстрый эксперимент						
M_n	7 497	102	-1 467	-713	572	-1 383
M_w	23 524	1 693	-4 722	-1 497	3 273	-4 954
M_z	80 710	11 564	-19 059	-2 552	6 311	-28 507
τ, c	774	-0,10	3,25	5,75	-20,75	-4,50
$W, \%$	85,8	-0,19	-0,91	-1,10	1,68	-1,43
Медленный эксперимент						
M_n	3 721	-285	303	-546	777	530
M_w	12 237	-387	-611	1 457	1 405	321
M_z	25 274	-183	-1 488	-3 615	1 173	916
τ, c	772	4,84	2,62	6,00	-13,74	-2,38
$W, \%$	61,1	-4,85	8,06	3,88	-0,68	6,99

Хроматограммы исходного сульфатного лигнина (1) и образцов с порядковыми номерами 29 (2), 31 (3), 35 (4)



При анализе результатов обнаруживаются довольно значительные различия в величинах молекулярных масс образцов, полученных в медленном и быстром экспериментах: во втором случае они больше, чем в первом.

Сравнение величин и знаков коэффициентов b_i для быстрого и медленного экспериментов показывает, что уравнения регрессии для этих процессов значительно различаются. Величина коэффициентов при переменном X_2 больше, чем при X_1 . Это указывает на большее влияние расхода окислителя на величины молекулярной массы и время выхода максимума хроматографической кривой.

Полученные уравнения регрессии с хорошей точностью описывают зависимости выхода окисленного лигнина и времени выхода максимума хроматографической кривой от расходов реагентов. Точность моделей для расчета молекулярных масс оказалась несколько меньше (в медленном эксперименте она выше, чем в быстром).

Хроматограммы образцов модифицированных сульфатных лигнинов приведены на рисунке. Как видно из хроматограмм, в зависимости от условий эксперимента ММР образцов лигнина изменяется значительно. Изменяется время выхода максимума хроматографического пика, хроматограммы некоторых образцов становятся бимодальными.

За рамками планированного эксперимента остались температура, концентрации реагентов, диэлектрическая проницаемость среды. Поэтому были выполнены дополнительные опыты, в которых, так же как и при проведении планированного эксперимента, выявлены весьма существенные изменения в ММР модифицированных лигнинов.

Для образцов модифицированных лигнинов, полученных при повышенной температуре и в водно-спиртовой среде при температуре 20 °С (табл. 6), отмечены более низкие выходы препаратов, хотя условия их выделения были одинаковыми. По-видимому, в этих условиях получают более растворимые препараты. Повышение температуры и снижение диэлектрической проницаемости привели к тому, что выделенные препараты, в отличие от образцов 28 и 29, которые синтезированы при одинаковых расходах NaOH и ФЦК, были полностью растворимы при определении ММР. Полученные в условиях быстрого и медленного опытов образцы имели значительно меньшее время выхода

Таблица 6

Номер образца	Расход реагентов на модификацию, %		Выход модифицированных лигнинов, % от исходного лигнина	Средняя молекулярная масса			Время выхода максимума, с
	NaOH	ФЦК		M_n	M_w	M_z	
Быстрый эксперимент							
30	52,5	200	61,3	4 300	19 400	47 400	733
34	52,5	200	62,0	4 800	22 600	51 300	720
42	52,5	250	56,9	1 000	36 800	113 300	719
41	52,5	300	56,8	1 600	22 100	69 000	711
Медленный эксперимент							
31	52,5	200	62,4	5 400	20 200	46 000	731
35	52,5	200	48,4	4 000	18 600	39 800	731

Примечание. Образцы 30, 31 получены при температуре 70 °С, образцы 34, 35, 42, 41 – в среде 40 %-го этанола.

максимума хроматографической кривой, но между собой эти величины отличались незначительно. Табличные данные и расчеты показывают, что повышение температуры обработки до 70...80 °С и водно-спиртовая среда (содержание этанола 40 %) приводят к одинаковым величинам диэлектрической проницаемости (около 40). Такое снижение диэлектрической проницаемости должно в одинаковой степени сказаться и на характеристиках ММР, что подтверждено экспериментально. Изменение диэлектрической проницаемости отражается на характере протекающих процессов, которые не ограничиваются только конденсацией (на протекание конденсационных процессов указывают большие значения вычисленных молекулярных масс и снижение времени выхода максимума хроматографической кривой).

Для исследования влияния концентрации реагентов на характеристики ММР модифицированных лигнинов проведены опыты, в которых изменяемым фактором были объемы смешиваемых растворов. Объемы изменяли от 10 до 500 мл. Характеристики препаратов, полученных в условиях медленного и быстрого экспериментов, представлены в табл. 7. Как видно из приведенных в табл. 6, 7 данных, концентрационный фактор оказывает значительное влияние на ММР модифицированных лигнинов. Так, при одинаковом расходе ФЦК (200 %) и при малых объемах растворов реагентов на модификацию образуется частично растворимый в ДМФА препарат (образец 28), в то время как при малых концентрациях – полностью растворимый (образец 37). Это свидетельствует о том, что концентрационный фактор при окислительном сочетании позволяет влиять на исход реакции. Сравнение молекулярных масс в этом случае производить нельзя, так как нерастворимая часть препарата высоко конденсированна и имеет трехмерную структуру.

При меньшем расходе ФЦК (50 %) модифицированные лигнины полностью растворимы в условиях определения ММР. Большая систематичность в изменении характеристик ММР модифицированных лигнинов отмечается в медленном эксперименте. По-видимому, это связано

Таблица 7

Номер образца	Объем растворов реагентов на модификацию, мл		Выход модифицированных лигнинов, % от исходного лигнина	Средняя молекулярная масса			Время выхода максимума, с
	NaOH	ФЦК		M_n	M_w	M_z	
Быстрый эксперимент							
22	10	10	78,4	4 300	11 900	24 200	772
24	40	10	78,1	4 600	11 700	24 600	776
26	70	10	82,9	4 700	11 500	24 600	780
28	10	10	86,9	1 500	13 500	43 600	763
37	500	500	64,2	2 700	13 600	28 800	747
Медленный эксперимент							
23	10	10	71,5	4 400	12 300	26 100	770
25	40	10	71,5	3 700	12 300	25 300	767
27	70	10	78,3	4 600	11 000	22 300	780
29	10	10	77,0	1 200	12 100	33 300	748

Примечание. Расходы ФЦК: 52,5 % (образцы 22–27); 200 % (образцы 28, 29, 37); расход NaOH – 52,5%.

с тем, что в быстром эксперименте концентрация образующихся свободных феноксильных радикалов все же достаточно велика и концентрационный фактор становится второстепенным. Увеличение объема реакционной смеси, а следовательно, и уменьшение вероятности столкновения свободных радикалов приводит к снижению величин молекулярных масс.

Выводы

Таким образом, представленные в данной работе результаты хорошо согласуются с теоретическими представлениями [2] о процессе окислительного радикального сочетания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Богданович Н. И. Расчеты в планировании эксперимента: Учебное пособие. - Л.: Изд-во ЛТА, 1978. - 80 с. [2]. Хабаров Ю. Г., Герасимова Л. В. Модификация лигнинов путем окислительного радикального сочетания. 1. Механизм реакции модификации // Лесн. журн. - 1997. - № 6. - С. 102 - 108. - (Изв. высш. учеб. заведений).