

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК [668.472 : 66.061.4 : 630*866] : 678

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРОВ ТЕРПЕНОВ
С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

В. А. ВЫРОДОВ, А. Я. КИПОВСКИЙ, Г. А. СТЕПАНОВА

Ленинградская лесотехническая академия

На Борисовском бумажно-лесохимическом заводе на основе низких сортов скипидара освоен выпуск терпеновых полимеров [1]. Планируется организация производства терпеновых димеров, побочный продукт которых — твердые политерпеновые соединения. Твердые полимеры терпенов представляют собой смесь полимерных соединений со степенью полимеризации от 3 до 6. На сегодняшний день они не нашли достаточно широкого применения в народном хозяйстве [6].

С целью более рационального использования скипидара, расширения ассортимента выпускаемых на его основе продуктов и выбора направлений применения отходов димерного производства авторами настоящей статьи проведены исследования для получения новых высоко-

Таблица 1

Вещества	Показатель	Фактическое значение показателя
Твердые полимеры терпенов ($C_{10}H_{16}$) _n , где n = 3—6	Внешний вид	Стеклообразный твердый продукт от светло-желтого до коричневого цвета
	Плотность при 20 °С, кг/м ³	960
	Растворимость в воде	Нерастворимы
	Растворимость в органических растворителях	Этилацетат, метилэтилкетон, 4-хлористый углерод
	Температура размягчения, °С	70
	Йодное число	15,2
	Кислотное число	3,5
	Твердость пленки по маятниковому прибору, усл. ед.	0,11
	Время высыхания пленки до степени 3 при 20 °С, ч	Не более 24
	Массовая доля нелетучих веществ, %	99,1
Малеиновый ангидрид (ЧДА) C ₄ H ₂ O ₃ , (ГОСТ 5854—78)	Содержание maleinového ангидрида, %	99,8
	Температура кристаллизации, °С	52,3
	Температура плавления, °С	60,0
	» кипения, °С	197...199
	» возгонки, °С	202
	Плотность, кг/м ³	934
	Нерастворимые в воде вещества, %, не более	0,002
	Остаток после прокаливания, %, не более	0,001

кокачественных продуктов на основе твердых политерпеновых соединений.

Одной из наиболее удачных модификаций полимеров терпенов оказалась малеинотерпеновая смола, представляющая собой продукт взаимодействия полимера с малеиновым ангидридом. Как показали результаты испытаний, малеинотерпеновую смолу можно использовать в рецептуре алкидных лаков и комбинированных олиф в качестве заменителя канифоли и пищевых растительных масел.

Для определения оптимальных условий ведения технологического процесса, а именно: температуры, концентрации малеинового ангидрида и продолжительности взаимодействия,— необходимо установить кинетические закономерности реакции взаимодействия полимеров терпенов с малеиновым ангидридом.

В работе использовали твердые полимеры терпенов и малеиновый ангидрид. Характеристика их представлена в табл. 1.

Физико-химические свойства полученной малеинотерпеновой смолы приведены в табл. 2.

Таблица 2

Показатель смолы	Фактическое значение показателя
Внешний вид	Твердое стеклообразное вещество от светло-коричневого до вишневого цвета, без раздражающего запаха
Йодное число, мг I ₂ /г	5,1
Кислотное число, мг КОН/г	47
Время высыхания пленки до степени 3 при 20 °С, ч	Не более 24
Твердость пленки по маятниковому прибору, усл. ед.	0,12
Массовая доля нелетучих веществ, %	99,00

Из данных табл. 2 видно, что малеинотерпеновая смола обладает хорошими потребительскими свойствами для лакокрасочной промышленности.

Образцы синтезированных препаратов смолы были испытаны на ЛНПО «Пигмент» для изготовления лакокрасочных материалов. Согласно полученному заключению, эти материалы по своему качеству соответствуют уровню стандартной продукции.

Опыты по получению малеинотерпеновой смолы проводили на лабораторной установке, представляющей собой термостатируемый реактор, снабженный обратным холодильником и геометрически подобной мешалкой. Заданную температуру регулировали с помощью контактного термометра с термореле. Для обеспечения более плавного и точного регулирования температуры в схему (между термореле и нагрузкой) подключали автотрансформатор.

Методика проведения эксперимента заключалась в следующем. В реактор помещали навеску твердых полимеров терпенов. При температуре 100 °С включали мешалку и загружали необходимое количество малеинового ангидрида. Затем содержимое реактора разогревали до заданной температуры и выдерживали при этой температуре определенное время. Контроль за реакцией вели по концентрации свободного ангидрида, которую определяли методом газожидкостной хроматографии в водной вытяжке из раствора малеинотерпеновой смолы в этилацетате. Количество свободного малеинового ангидрида выражали в процентах от реакционной массы. Исходное массовое содержание ангидрида в реакционной среде устанавливали равным 9,1 %.

Кинетические кривые реакции взаимодействия твердых полимеров терпенов с малеиновым ангидридом при температуре процесса 130, 150 и 170 °С изображены на рис. 1 и 2. Продолжительность нагрева от 100 °С до заданных значений температуры составляла 10 мин и регулировалась с точностью $\pm 0,5$ мин.

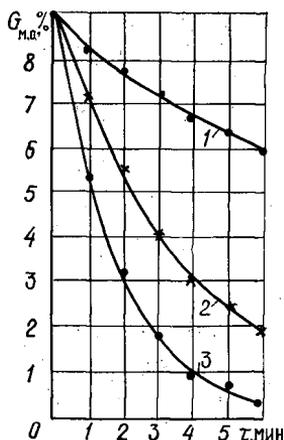


Рис. 1. Изменение массового содержания малеинового ангидрида, %, в зависимости от продолжительности реакции: 1—130; 2—150; 3—170 °С

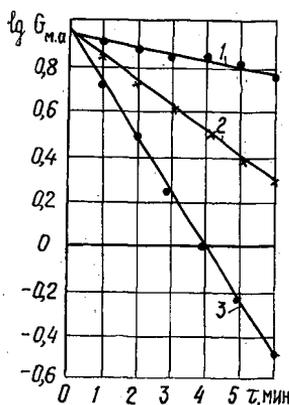


Рис. 2. Логарифмическая зависимость изменения содержания малеинового ангидрида в зависимости от продолжительности реакции: 1—130; 2—150; 3—170 °С

Из рис. 2 видно, что во всех рассмотренных случаях реакция протекает за один основной период с постоянным значением константы скорости.

Содержание твердых политерпеновых углеводородов в реакционной смеси несоизмеримо выше малеинового ангидрида, поэтому концентрацию полимеров можно принять за постоянную величину.

Если состояние реакционной смеси в момент времени τ_1 (соответствующее доле превращения малеинового ангидрида ϵ_1) рассматривать как начало новой реакции с начальной концентрацией $A = [A_0] (1 - \epsilon_1)$, то достижение концентрации $\epsilon_2 = 1 - (1 - \epsilon_1)^2$ за время τ_2 эквивалентно проведению новой реакции с начальной концентрацией $[A_0] \times (1 - \epsilon_1)$ до той же глубины превращений ϵ_1 . Следовательно, порядок реакции можно определить по следующей формуле [5, 7]:

$$n = 1 + \frac{\lg \frac{\tau_2 - \tau_1}{\tau_1}}{\lg \frac{[A_0]}{[A_0](1 - \epsilon_1)}} \quad (1)$$

В табл. 3 приведены значения порядка реакции n , определенные при разных величинах ϵ_1 .

Таблица 3

ϵ_1	τ_1 , мин	ϵ_2	τ_2 , мин	n
0,4	0,95	0,64	1,88	1,05
0,3	0,61	0,49	1,25	1,13
0,5	1,28	0,75	2,55	1,01

Из данных табл. 3 видно, что все рассмотренные примеры свидетельствуют о прохождении реакции по первому порядку.

Реакцию первого порядка схематично можно представить следующим образом: $A \rightarrow P$, полагая, что в начале реакции ($\tau = 0$) концентрация

ции A и P равны a и 0 соответственно. По истечении некоторого времени τ концентрация P становится равной x , а концентрация A — равной $(a - x)$. Тогда скорость образования P будет составлять

$$\frac{dx}{d\tau} = K(a - x), \quad (2)$$

где K — константа скорости реакции.

Выделив K из уравнения (2) и проведя ряд математических преобразований [7], получаем выражение:

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a - x}. \quad (3)$$

В табл. 4 представлены цифровые значения констант скорости реакции, определенные при разных значениях τ .

Таблица 4

$a, \%$	$(a-x), \%$	$\tau, \text{мин}$	K
9,1	5,45	0,95	0,537
9,1	4,55	1,28	0,539
9,1	2,70	2,25	0,538
9,1	1,80	3,00	0,541
9,1	0,90	4,30	0,538

Таблица 5

Температура процесса, °C	K	γ	$E, \text{кДж/моль}$	$E_c, \text{кДж/моль}$
130	0,12	1,5	61	60
150	0,25	1,5	61	60
170	0,54	1,5	61	60

Из данных табл. 4 видно, что с изменением времени константа скорости не меняется и составляет 0,54. Это свидетельствует о том, что реакция на своем протяжении протекает по первому порядку [7].

При определении эффективной энергии активации использовали уравнение Аррениуса и метод «сечений», позволяющий учитывать энергию как диффузионных процессов, так и химических превращений [2, 4].

В табл. 5 приведены значения условных констант скорости реакции K (при трех значениях температуры), температурного коэффициента γ и эффективной энергии активации, рассчитанной с помощью уравнения Аррениуса (E) и метода «сечений» (E_c).

Из данных табл. 5 видно, что с увеличением температуры процесса условная константа скорости реакции возрастает при температурном коэффициенте 1,5. Полученные двумя способами значения эффективной энергии активации практически идентичны.

На основании вышеизложенного можно предположить протекание реакции в переходной области.

Процесс взаимодействия твердых полимеров терпенов с малеиновым ангидридом ведется при интенсивном кипении реакционной смеси. Поэтому эффективность перемешивания не оказывала сильного влияния на гидродинамические условия проведения реакции.

Для установления оптимальных условий проведения исследуемого процесса были проведены три серии опытов. В связи со сложностью определения содержания свободного ангидрида в твердом полимере контроль за реакцией вели по значению йодного числа I продукта взаимодействия. Йодное число характеризует наличие свободных двойных связей в системе [3], что в данном случае позволяет оценить глубину протекающей реакции.

В первой серии опытов изучали влияние количества малеинового ангидрида на йодное число продукта реакции. Количество малеинового ангидрида изменяли от 2 до 15 % (от массы исходного полимера). Температура процесса составляла 180 °C, продолжительность взаимодействия — 1,5 ч.

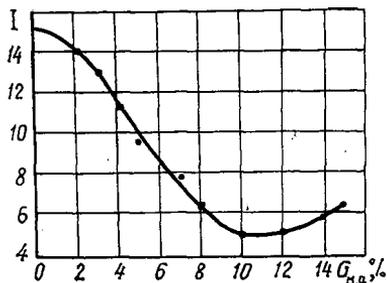


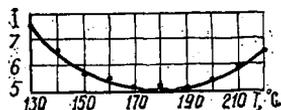
Рис. 3. Зависимость изменения йодного числа продукта реакции от количества малеинового ангидрида при температуре 180 °С и продолжительности процесса 1,5 ч

По экспериментальным данным была построена графическая зависимость (рис. 3), из характера которой видно, что наиболее глубокое прохождение реакции наблюдается при добавлении малеинового ангидрида в количестве 10 % от массы полимера. При этом йодное число полученного продукта достигает своего наименьшего значения 5,1. Увеличение количества модифицирующего реагента приводит к возрастанию йодного числа, что говорит о присутствии в реакционной смеси непрореагировавшего малеинового ангидрида, йодное число которого порядка 2,3.

Во второй серии изучали влияние температуры на глубину проводимой реакции. Температуру изменяли в интервале от 130 до 220 °С. Количество малеинового ангидрида составляло 10 % от массы полимера, продолжительность взаимодействия — 1,5 ч.

По полученным экспериментальным данным была построена графическая зависимость (рис. 4), из характера которой видно, что с увеличением температуры йодное число снижается и при 170 °С достигает наименьшего значения 5,1. Увеличение температуры от 190 °С и выше приводит к возрастанию йодного числа, что свидетельствует о протекании обратной реакции.

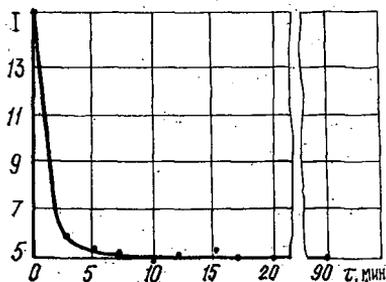
Рис. 4. Зависимость изменения йодного числа продукта реакции от температуры процесса при количестве малеинового ангидрида 10 % от массы исходного полимера и продолжительности взаимодействия 1,5 ч



В третьей серии опытов определяли влияние продолжительности процесса на йодное число продукта реакции. Количество малеинового ангидрида составляло 10 % от массы полимера, температура — 170 °С. Продолжительность взаимодействия варьировали от 3 мин до 1,5 ч.

По полученным данным была построена графическая зависимость (рис. 5), из которой видно, что йодное число достигает наименьшего значения уже в первые 7 мин процесса. Однако полученный продукт обладает низкими цветовыми характеристиками. Для него характерны

Рис. 5. Зависимость изменения йодного числа продукта реакции от продолжительности процесса при количестве малеинового ангидрида 10 % от массы исходного полимера и температуре 170 °С



непрозрачность и легкий матовый оттенок на светло-коричневом фоне. Это существенно снижает потребительские свойства смолы. При увеличении продолжительности процесса до 1,5 ч продукт приобретает прозрачность и цвет от светло-коричневого до вишневого.

Таким образом, за оптимальные значения параметров процесса взаимодействия твердых полимеров терпенов с малеиновым ангидридом рекомендуем принять следующие: количество ангидрида — 10 % от массы полимера, температура — 170 °С, продолжительность реакции — не менее 1,5 ч.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Бронникова Г. В., Падерин В. Я., Седельников А. И. Продукты на основе канифоли и скипидара // Лесохимия и подсочка.— М., 1984.— Вып. 2. [2]. Выродов В. А., Ушкова Е. В. Методические указания к выполнению лабораторных работ для студентов специальности 0903.— Л.: ЛТА, 1981. [3]. Выродов В. А., Ушкова Е. В. Технология экстрактивных веществ дерева: Методические указания по лабораторному учебно-исследовательскому практикуму.— Л.: ЛТА, 1980.— 56 с. [4]. Левеншпиль О. Инженерное оформление химических процессов.— М.: Химия, 1969.— 624 с. [5]. Летдлер К. Кинетика органических реакций.— М.: Мир, 1966.— С. 15—20. [6]. Старцева Л. Г. Разработка технологии по каталитическому превращению основных компонентов скипидара на кислых катализаторах: Автореф. дис. . . канд. хим. наук.— Л., 1984.— 18 с. [7]. Эммануэль Н. М., Киорре Д. Г. Курс химической кинетики.— М.: Высш. школа, 1984.— С. 221—222.

Поступила 8 декабря 1988 г.

УДК 547.992.3

ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ И СОСТАВА СМОЛИСТЫХ ВЕЩЕСТВ В ГИДРОЛИЗНОМ ЛИГНИНЕ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ЛЕЧЕБНОГО ЛИГНИНА

Л. В. ИСАЕВА, В. П. ЛЕВАНОВА, А. В. СУВОРОВ, Г. П. ГРИГОРЮК
ВНИИГидролиз, ЦНИЛХИ

Производство лечебного лигнина — эффективного энтерсорбента — предусматривает щелочную активацию гидролизного лигнина, при которой происходит увеличение его внутренней поверхности и пористости за счет извлечения балластных веществ [4]. К ним относятся экстрактивные смолистые вещества растительной ткани. Например, в древесине сосны массовая доля эфирорастворимых экстрактивных веществ составляет в среднем 3...4 %. Смола, залегающая в клетках лучевой паренхимы, а также в смоляных ходах, состоит из моно-, сескви- и дитерпеновых углеводородов и их кислородных производных, в состав которых входят смоляные и жирные кислоты. Смоляные кислоты представлены дитерпеновыми кислотами абиеинового и пимарового типа. Основные жирные кислоты — олеиновая и линолевая. Около 10 % массы смолы сосны составляют нейтральные вещества [6].

В процессе гидролиза растительного сырья монотерпеновые соединения смол в основном удаляются с парами и гидролизатом, а часть эфиров смоляных и жирных кислот в этих условиях гидролизуются до свободных кислот и спиртов, при этом смоляные кислоты абиеинового типа подвергаются изомеризации и диспропорционированию.

В. С. Каминский [2], экстрагируя смолы гидролизного лигнина этанолом, выделил 9,5...10,4 % экстрактивных веществ. Осадок после экстракции этанолом растворился в петролейном эфире на 61 %, в нем найдено 16,6 смоляных и 48,4 % жирных кислот. Автор делает вывод, что почти все смолистые вещества древесины переходят в гидролизный лигнин.