

Рисунок 3. ИК-спектры терефталатов целлюлозы: 1 – 1 час 25 °С, 2 – 5 часов 55 °С.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенных экспериментов были получены терефталаты целлюлозы с максимальной степенью замещения близкой к трем и содержанием остаточного лигнина 4-6 %. Выявлена зависимость увеличения степени замещения с ростом температуры и продолжительности реакции ацилирования. Проведенный анализ термодинамических параметров ацилирования ЛЦМ показал необходимость проведения реакции при высокой температуре, для увеличения диффузии ацилирующего агента к гидроксилам глюкопиранозного звена.

Изменение энергии адсорбции для ионов меди, свинца и тория подчиняется строгой зависимости от ионного радиуса металла.

Полученные значения можно расположить в ряд по увеличению ионного радиуса $\text{Cu}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Th}^{4+}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гальбрайт Л.С. // Соросовский образовательный журнал. Химия., 1996, №11 – С. 47
2. Протопопов А.В., Коньшин В.В., Чемерис М.М. // Журнал прикладной химии. 2005. т. 78, вып. 10. - С. 1748-1749.
3. Протопопов А.В., Коньшин В.В., Чемерис М.М. // Ползуновский вестник. 2006, № 2 Т.1.- С. 129-131.
4. Протопопов А.В., Коньшин В.В. // Ползуновский вестник. 2010, № 3. - С. 225-228.
5. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. – М.: Химия, 1972. 220 с.
6. Гордон А., Форд Р.. Спутник химика.– М: Издательство Мир, 1976. 542 с.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ЛЬНА

Н.Г. Комарова, В.А. Храбровская

В данной работе исследован процесс модифицирования костры льна дихлордиметилсиланом. Проанализировано влияние предварительной обработки и условий химического модифицирования на прирост массы и содержание связанного кремния в модифицированных образцах. Изучены некоторые свойства полученных продуктов.

Ключевые слова: костра льна, физико-химическое модифицирование, дихлордиметилсилан.

ВВЕДЕНИЕ

Разработка и внедрение технологий комплексной переработки отходов, образу-

ющихся при переработке ежегодно возобновляемого растительного сырья, в том числе льна-долгунца, является перспективным направлением развития агропромышленного

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ЛЬНА

комплекса. Костра льна – это ценное лигноуглеводное растительное сырье, которое является в настоящее время крупнотоннажным отходом льнопереработки и практически не находит квалифицированного применения.

Особое место среди различных способов переработки высокомолекулярных компонентов лигноуглеводных материалов занимают процессы их физико-химического модифицирования. Эти процессы могут быть положены в основу разработки новых технологий комплексной переработки растительного сырья. Свойства и области использования, получаемых при этом материалов определяются природой модифицирующего агента, способами осуществления процессов, условиями и составом реакционной среды. Одним из активных и эффективных силилирующих агентов является дихлордиметилсилан, который и был использован в данной работе [1].

Целью нашей работы является изучение влияния предварительной обработки костры льна и условий химического модифицирования (продолжительности и температуры) на прирост массы и содержание связанного кремния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В ходе исследования разработаны две схемы модифицирования, различающиеся способами предварительной подготовки сырья. В качестве предварительной обработки использовали предгидролиз и взрывной автогидролиз. Перед проведением предгидролиза из костры льна были удалены экстрактивные вещества в аппарате Сокслета спиртобензольной [2].

В качестве модифицирующего агента применяли дихлордиметилсилан.

Модифицирование осуществляли в среде толуола в присутствии пиридина.

Силилирующий агент был взят в избытке, поэтому полученные в результате модифицирования продукты осаждали петролейным эфиром, в котором растворяется непрореагировавший силилирующий агент. Затем продукты промывали водой до отрицательной реакции на свободные ионы хлора. Промытый продукт сушили до постоянной массы.

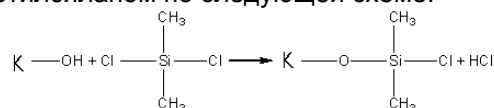
Спектроскопическое исследование продуктов модифицирования проводили на спектрофотометре ИКС-40 в интервале частот 4200 - 800 см⁻¹. Для исследования использовали таблетки, полученные прессованием исследуемого продукта с KBr.

Динамический термогравиметрический анализ на воздухе выполнен на дериватографе системы «Паулик-Паулик-Эрдеи» фирмы MOM (Венгрия) при следующем режиме: навеска 100 мг, чувствительность весов 1000 мг, скорость нагревания 10 град/мин, диапазон температур 20 - 400°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Костру льна, предварительно обработанную предгидролизом или взрывным автогидролизом, модифицировали дихлордиметилсиланом.

Костра льна взаимодействует с дихлордиметилсиланом по следующей схеме:



Модифицирование дихлордиметилсиланом проводили в среде толуола в присутствии пиридина при непрерывном барботировании азота через реакционную смесь. Пиридин участвует в образовании сильнополярных комплексов, которые не стабильны и диссоциируют уже при комнатной температуре, образуя активный катион, инициирующий силилирование. Пиридин связывает выделяющийся хлористый водород, поэтому его объем, введенный в реакционную смесь, рассчитывали исходя из предположения, что потенциальным источником образования хлористого водорода является весь хлор дихлордиметилсилана.

Силилирование проводилось в интервале температур от 22 °C до 65 °C в интервале времени от одного до восьми часов. Верхний температурный предел ограничен температурой кипения силилирующего агента.

Проведен качественный и количественный анализ полученного продукта на содержание связанного кремния, а качественной реакцией Бейльштейна установлено наличие связанного хлора.

В таблицах 1 и 2 приведены данные по выходу модифицированного продукта и содержанию связанного кремния в предгидролизованной костре льна.

Из данных, приведенных в таблицах 1 и 2, видно, что оптимальные условия модифицирования для предгидролизованной костры льна являются 50 °C при продолжительности 5 часов. Выход модифицированного продукта (по отношению к исходной навеске) и содержание связанного кремния при этом составили 112,1 и 1,7 %, соответственно.

Таблица 1

Влияние температуры и продолжительности силилирования на выход модифицированного продукта из предгидролизованной костры льна

Время, ч	Температура, °С					
	22	30	40	50	60	65
	Выход продукта, %	Выход продукта, %	Выход продукта, %	Выход продукта, %	Выход продукта, %	Выход продукта, %
1	53,2	66,8	68,5	97,9	96,6	90,3
2	65,8	99,4	80,7	98,6	97,2	93,6
3	67,5	99,6	85,6	100,4	98,6	94,8
4	76,5	99,8	90,6	104,0	99,6	97,5
5	67,8	100,2	83,2	112,1	100,2	99,3
6	61,5	99,6	78,0	97,4	98,7	96,4
7	60,6	99,2	63,9	95,4	96,1	90,8
8	59,8	98,6	60,2	92,9	92,0	88,3

Таблица 2

Влияние температуры и продолжительности силилирования на содержание связанного кремния в модифицированном продукте из предгидролизованной костры льна

Время, ч	Температура, °С					
	22	30	40	50	60	65
	Содержание Si, %	Содержание Si, %	Содержание Si, %	Содержание Si, %	Содержание Si, %	Содержание Si, %
1	0,31	0,54	0,42	0,56	0,78	0,78
2	0,76	0,51	0,96	0,90	0,87	0,86
3	1,48	1,05	1,25	1,35	0,89	0,90
4	1,65	1,49	1,30	1,44	1,05	1,03
5	1,48	1,58	0,92	1,68	1,52	1,46
6	1,47	1,45	0,82	0,92	0,95	0,98
7	1,41	1,37	0,54	0,76	0,91	0,92
8	1,44	1,07	0,34	0,58	0,89	0,84

Таблица 3

Влияние температуры и продолжительности силилирования на выход модифицированного продукта в костре льна, подвергнутой взрывному автогидролизу

Время, ч	Температура, °С					
	22	30	40	50	60	65
	Выход продукта, %	Выход продукта, %	Выход продукта, %	Выход продукта, %	Выход продукта, %	Выход продукта, %
1	65,6	65,8	65,9	73,9	88,7	80,3
2	69,7	85,8	72,2	73,8	90,8	88,5
3	74,6	97,0	78,4	85,9	91,4	89,3
4	76,0	98,7	83,0	90,2	94,0	90,6
5	77,9	97,0	107,0	79,6	86,5	85,3
6	69,8	78,4	90,0	77,9	82,3	81,5
7	76,4	75,8	78,2	77,7	82,1	80,3
8	77,6	73,6	81,7	77,7	80,4	78,6

Таблица 4

Влияние температуры и продолжительности силилирования на содержание связанного кремния в модифицированном продукте в костре льна, подвергнутой взрывному автогидролизу

Время, ч	Температура, °С					
	22	30	40	50	60	65
	Содержание Si, %	Содержание Si, %	Содержание Si, %	Содержание Si, %	Содержание Si, %	Содержание Si, %
1	0,79	0,44	0,76	0,69	0,65	0,63
2	0,82	1,69	0,87	0,85	0,80	0,82
3	1,28	1,76	1,32	1,04	1,01	0,92
4	1,45	1,80	1,46	1,87	1,60	1,33
5	2,16	1,69	2,38	1,61	1,34	1,28
6	1,01	1,10	1,72	1,40	1,25	1,21
7	1,25	0,84	1,25	1,34	1,13	1,14
8	1,32	1,15	1,4	1,27	1,02	0,98

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ЛЬНА

Таблица 5

Влияние метода модифицирования на термическую устойчивость продуктов силилирования

Способ обработки	Температура при 5 % потери массы, °С	Температура при 10 % потери массы, °С	Остаток при максимальной скорости потери массы		Остаток при 400 °С, %
			T, °С	%	
Исходная	65	180	280	25	17
ПГ	122	200	280	27	20
ВАГ	140	220	300	30	25

Таблица 6

Влияние условий предварительной обработки на динамику потери массы при исследовании термической устойчивости

Условия предварительной обработки	Остаток, %					
	Температура, °С					
	50	100	150	200	300	400
Исходная	90	69	58	40	24	17
ПГ	92	73	60	42	26	20
ВАГ	95	78	63	45	30	25

Взрывной автогидролиз был использован в данной работе с целью разрушения структуры костры льна, для увеличения доступности гидроксильных групп компонентов костры, так как при взрывном автогидролизе происходят существенные изменения в надмолекулярной структуре лигно-углеводных материалов. Обработка взрывным автогидролизом проводилась в течение 15 минут при температуре 160 °С. Преимуществами такого процесса по сравнению с традиционными технологиями проведения автогидролиза являются быстрота, отсутствие химических реагентов в процессе. Это обеспечивает экологическую чистоту процесса, он получается практически бессточным и безотходным [3].

Данные по выходу модифицированного продукта и содержанию связанного кремния в костре льна, подвергнутой взрывному автогидролизу, приведены в таблицах 3 и 4.

Так как максимальное значения содержания связанного кремния (2,4 %) было достигнуто при 40 °С и пятичасовой продолжительности процесса, и выход модифицированного продукта при этом тоже достаточно высок (107 %), можно сделать вывод о том, что эти условия являются оптимальными для процесса силилирования костры льна, предварительно подвергнутой взрывному автогидролизу.

Состав и строение полученных в результате силилирования продуктов подтверждены данными ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах продуктов силилирования дихлордиметилсиланом костры льна наблюдаются полосы поглощения в областях 1080 – 1040 см⁻¹ (колебания связи Si-O-C); 2450 - 2500 см⁻¹

¹ (валентные колебания связей C-H в группах CH₃); 1610 - 1630 см⁻¹ (деформационные колебания связи C-H в группах CH₃); 1250 см⁻¹ (деформационные колебания связи Si - CH₃); 3450 - 3600 см⁻¹ (валентные колебания OH - групп), что говорит о неполном замещении гидроксильных групп.

В таблицах 5 и 6 приведены данные термogravиметрического анализа исходного образца костры льна и продуктов силилирования костры, подвергнутых предварительной обработке. Продукты силилирования костры льна, отличаются незначительно большей термо стойкостью по сравнению с исходным образцом костры. Причем, продукты силилирования костры, предварительно подвергнутые взрывному автогидролизу, отличаются незначительно более высокой термоустойчивостью, чем подвергнутые предгидролизу. Это, по-видимому, связано с более высоким содержанием связанного кремния и повышением термостойкости лигнина, за счет его конденсации в процессе взрывного автогидролиза.

Все полученные кремнийсодержащие продукты практически нерастворимы в органических растворителях.

Сопоставляя две схемы модифицирования (с предгидролизом и взрывным автогидролизом), можно сделать вывод, что схема с применением взрывного автогидролиза позволяет получать полимеры с более высоким содержанием связанного кремния при сокращении продолжительности процесса модифицирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе проведено силилирование предгидролизованной костры льна и костры льна, подвергнутой взрывному автогидролизу, дихлордиметилсиланом. Полученные продукты идентифицированы с помощью качественного, количественного анализа и данных ИК-спектроскопии. Исследовано влияние продолжительности и температуры процесса силилирования дихлордиметилсиланом предварительно обработанной костры льна на прирост массы и содержание кремния. Определены оптимальные условия проведения процесса модифицирования, а именно: при проведении предварительной обработки предгидролизом продолжительность силилирования 5 часов, температура 50 °С. Прирост массы при этом составил 12,1 %, а содержание кремния 1,7 %; при проведении предварительной обработки взрывным автогидролизом: продолжительность сили-

лирования 5 часов, температура 40 °С. Прирост массы и содержание связанного кремния составили 7 и 2,4 %, соответственно.

Оценена термическая устойчивость продуктов модифицирования костры льна. Определены температуры начала потерь массы и при максимальной скорости разложения. Продукты силилирования костры льна, подвергнутой взрывному автогидролизу более термостойки во всем исследованном интервале температур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ефанов М.В., Панченко О.А., Забелина А.В. //Химия растительного сырья. - 2004. - №3. - С. 95–97.
2. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. - М.: Экология, 1991. - 320с.
3. Гравитис Я.А. // Химия древесины. - 1987. - № 5. - С. 3-21.

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА КОРНЕОБРАЗОВАНИЕ У ЗЕМЛЯНИКИ И ВИШНИ

Т.В. Плаксина, О.В. Мочалова, А.Л. Верещагин, В.Н. Хмелев

ВВЕДЕНИЕ

Изучение влияния ультразвука (УЗ) на биологические объекты было начато еще в тридцатые годы прошлого столетия, но до сих пор не потеряло своей актуальности.

Степень и качество биологического действия ультразвукового облучения на клетки и ткани определяется главным образом интенсивностью фактора и длительностью облучения. Оно может быть как положительным, так и отрицательным. Ультразвук усиливает в тканях проницаемость клеточных мембран и диффузные процессы, меняет концентрацию водородных ионов, вызывает расщепление высокомолекулярных соединений, ускоряет обмен веществ. Происходит ионизация молекул воды, которые распадаются на свободные гидроксильные радикалы и атомарный водород. Температурное воздействие ультразвука происходит в результате превращения акустической энергии в тепловую. Ультразвук усиливает свое действие на границе двух сред, что может увеличить тепловой эффект в несколько раз [2, 6]

При умеренной интенсивности ультразвука в живых тканях явления кавитации практически не выражены и наблюдается лишь пульсация естественных пузырьков и усиление микропотоков жидкостей, прекращающихся при отключении генератора. Повышение интенсивности ультразвука может привести к выраженному процессу акустической кавитации с механическим разрушением клеток и тканей. Может проявиться перегрев биологических структур и их повреждение (например, денатурация белков). Известно, что в ультразвуковом поле происходит изменение структуры, формы и функции молекулы белка. В присутствии кислорода идет процесс деградации биомакромолекул, угнетение их биокаталитической деятельности. Данные процессы сопровождаются снижением вязкости растворов этих веществ [1, 2, 5, 9].

Для садовых культур положительное действие ультразвука на процесс укоренения черенков винограда было получено при применении ультразвукового аппарата «Волна». Особенно эффективным оказалось облучение водных растворов с добавлением регуляторов роста. Благодаря ультразвуковому ка-