

УДК .634.0.813

Д.В.Некрасов, асп.;
В.С.Еслтовский доцент;
Т.П.Цедрик, доцент.

ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ ПОЛЕ СВЧ

The effective energy of activation the thermoindaction microcrystalline cellulose process was determined under the microwave energy affect.

Целлюлоза характеризуется высокой степенью упорядоченности (степенью кристалличности) макромолекул, связанных между собой водородными связями различной прочности. Сравнение различных энергий связи показывает, что водородные связи примерно на порядок слабее ковалентных, но приблизительно на два порядка прочнее сил Ван-дер-Ваальса [1]. Считают, что суммарная энергия водородных связей определяет надмолекулярную структуру целлюлозы и ее низкую реакционную способность, в частности, в процессах гидролитической деструкции.

Известен ряд способов повышения реакционной способности целлюлозы и целлюлозосодержащих материалов [2]. Одним из перспективных способов предварительной обработки (активации) целлюлозы является использование энергии электромагнитного поля (ЭМП) сверхвысоких частот (СВЧ) [3].

При определении эффективности энергетического воздействия на целлюлозу одним из важных и характерных показателей является энергия активации. В данной работе приведены результаты определения эффективной энергии активации процесса термодеструкции микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) в ЭМП СВЧ. В качестве объекта исследования использовали МКЦ с содержанием α -целлюлозы 100%, степенью полимеризации 180, влажностью 6%, содержанием легкогидролизуемой фракции 9,07%, трудногидролизуемой - 90,51%. Выбор МКЦ обусловлен тем, что она является практически чистой целлюлозой. При изучении воздействия ЭМП СВЧ на кристаллическую составляющую МКЦ не будут влиять лигнин и гемицеллюлозы.

На основании результатов термического анализа на дериватографе фирмы MOM Q 1500 D исходной воздушно-сухой МКЦ и обработанной в ЭМП СВЧ при оптимальных условиях (температура 220 °С, продолжительность СВЧ воздействия 3 мин) получены кривые (рис) динамической термогравиметрии (ТГ), термогравиметрии по производной (ТГП), дифференциального термического анализа (ДТА) и выполнен расчет по методу Брандо [4] с помощью ЭВМ эффективной энергии активации процесса деструкции МКЦ до и после ее возбуждения в ЭМП СВЧ.

Согласно методу Брандо, расчет выполняли графическим способом с использованием кривых ТГ и ТП, по которым определяли потерю массы ($\Delta m, \%$) в зависимости от температуры ($T, ^\circ\text{C}$) термообработки. Результаты расчета приведены в таблице.

Табл. Результаты обработки термограмм

$T, ^\circ\text{C}$	T, K	$1000/T, \text{K}$	$\Delta m, \text{мг}$	$\Delta m, \%$	$(100 - \Delta m, \%)$	$\ln(\ln(100 / (100 - \Delta m)))$
Исходная МКЦ						
273	546	1,83	13	8,66	91,33	-2,40
275	548	1,82	14	9,33	90,67	-2,32
280	553	1,81	16	10,67	89,33	2,18
285	558	1,79	20	13,33	86,67	-1,74
290	563	1,78	25	16,67	83,33	-1,70
295	568	1,76	34	22,67	77,33	-1,36
300	573	1,75	51	34,00	66,00	-0,88
305	578	1,73	78,5	52,33	47,67	-0,30
310	583	1,72	91,5	61,00	39,00	-0,06
МКЦ после СВЧ обработки						
255	528	1,89	7,5	5,0	95,00	-2,97
260	533	1,87	8,5	5,67	94,33	-2,84
265	538	1,86	9,5	6,33	93,67	-2,73
270	543	1,84	10,5	7,00	93,00	-2,61
275	548	1,83	12,0	8,00	92,00	-2,48
280	553	1,81	15,5	10,33	89,67	-2,22
285	558	1,79	21,0	14,00	86,00	-1,89
290	563	1,78	28,0	18,67	81,33	-1,58
295	568	1,76	41,5	27,67	72,33	-1,13
300	573	1,75	61,0	40,67	59,33	-0,65
305	578	1,73	78,5	52,33	47,67	-0,30
310	583	1,71	88,0	58,67	41,33	-0,12

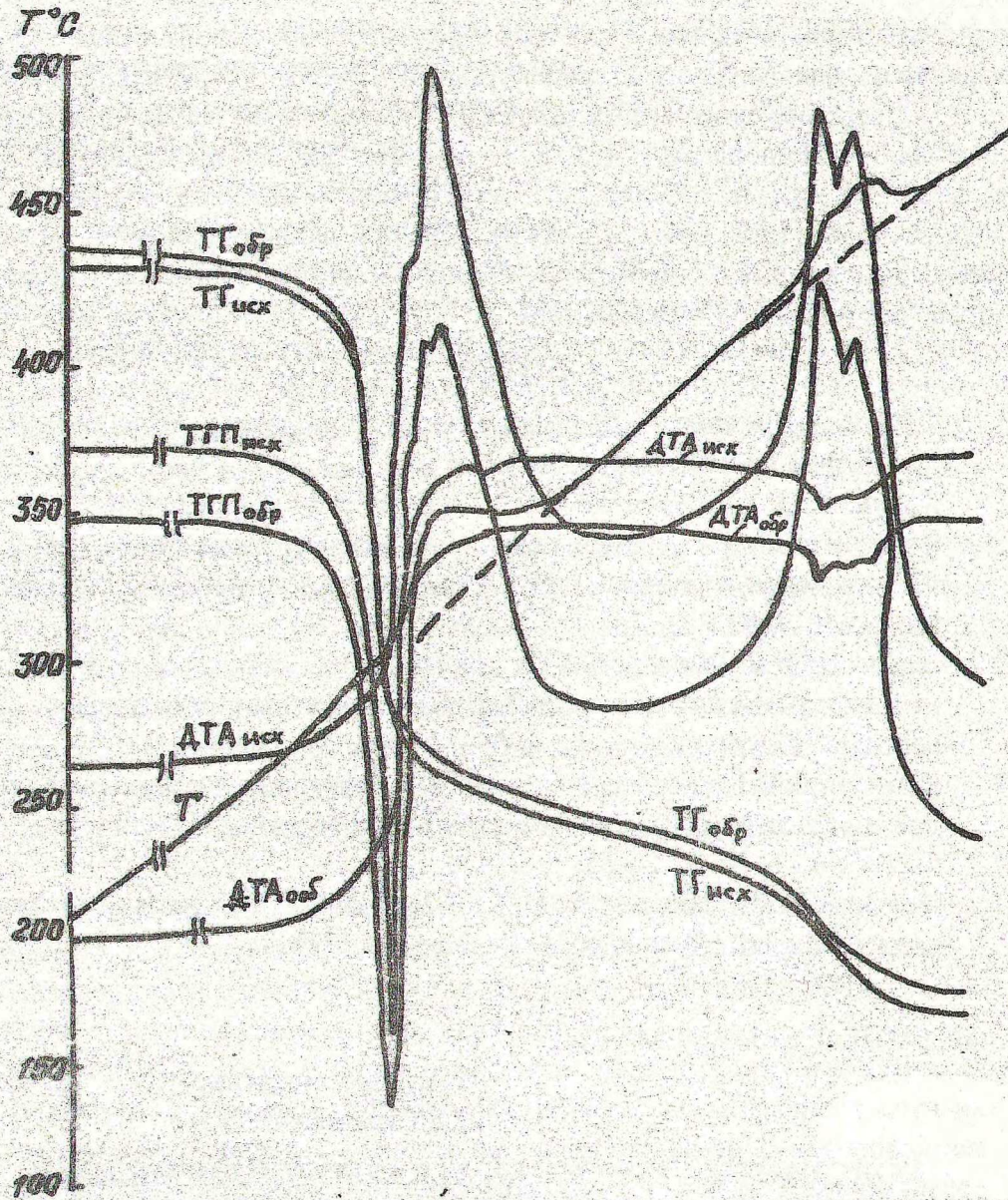


Рис. Термогравиметрические кривые исходной (ТГ_{исх}, ТГП_{исх}, ДТА_{исх}) микрокристаллической целлюлозы и после ее обработки (ТГ_{обр}, ТГП_{обр}, ДТА_{обр}) в электромагнитном поле СВЧ

По графической зависимости $\ln(\ln(100/\ln(100-\Delta m)))=f(1000/T)$ находили тангенс угла наклона полученной прямой, равный значению E/R и таким образом определяли Еакт. Расчетные значения эффективной энер-

гии активации составили для исходной необработанной МКЦ 178,07 кДж/моль, для МКЦ после воздействия ЭМП СВЧ - 146,65 кДж/моль.

Сравнение полученных значений эффективной энергии активации позволяет предполагать, что в результате СВЧ воздействия на МКЦ происходит разрыв водородных связей, энергия которых составляет 17-34 кДж/моль [1,5]. Однако энергии СВЧ при данных условиях недостаточно для разрыва гликозидных связей, величина энергии активации которых составляет 55-60 кДж/моль.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина (химия, ультраструктура, реакции). - М.: Лесная промышленность, 1988.
2. Калунянц К.А., Шаненко Е.С., Зайцева Л.В. Современные способы ферментативного гидролиза целлюлозосодержащих материалов // Итоги науки и техники, сер. "Химия и технология пищевых продуктов". - М., 1988. - Т.1.
3. Некрасов Д.В., Федорова О.И., Цедрик Т.П., Болтовский В.С. Влияние электромагнитного поля сверхвысоких частот на целлюлозу // Известия АНБ (сер.хим.наук). - 1995. - N 2. - С.57-61.
4. Прокопчук Н.Р. Определение энергии активации деструкции полимеров по данным динамической термогравиметрии. // Пластические массы. - 1984. - N 10. - С.24-25.
5. Никитин В.М., Оболенская Н.В., Щеголев В.П. Химия древесины и целлюлозы. - М., Лесная промышленность, 1978.

УДК 541.12.036+541.67:547.024

С.А.Ламоткин, аспирант;
Е.Д.Скаковский, ст.н.с

КОНСТАНТЫ СКОРОСТЕЙ ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЯ ПРОПИОНИЛОКСИ- И АЦЕТИЛОКСИРАДИКАЛОВ

A detailed study thermolysed and photolysis acetyl propionyl peroxide (APP) solutions in the different temperature range. It has been found activation energies of decarboxylation of acetyloxy and propionyloxy radicals.

Пероксид ацетилпропионила (ПАП) является одним из простейших представителей несимметричных диацильных пероксидов, легко разлагающихся с образованием малоизученных лабильных ацилоксирадикалов. Времена их жизни сравнимы с временами синглет - триплетной эволюции в радикальных парах (РП), и поэтому такие радикалы удобно изучать на основании эффектов химической поляризации ядер (ХПЯ)[1].