

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА АЦИЛИРОВАНИЯ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО МАТЕРИАЛА АЛИФАТИЧЕСКИМИ α -АМИНОКИСЛОТАМИ

А.В. Дорофеев, Д.Д. Ефрюшин, В.Н. Ермоленко, Н.А. Чемерис, В.В. Коньшин

С помощью метода полного факторного эксперимента 2^3 получена математическая модель процесса ацилирования лигноцеллюлозного материала системой «алифатическая α -аминокислота – тионилхлорид – трифторуксусная кислота». Проведён анализ влияния основных условий реакции (температура, время синтеза и используемая α -аминокислота) на некоторые свойства синтезируемых материалов.

Ключевые слова: математическая модель, ацилирование, лигноцеллюлозный материал

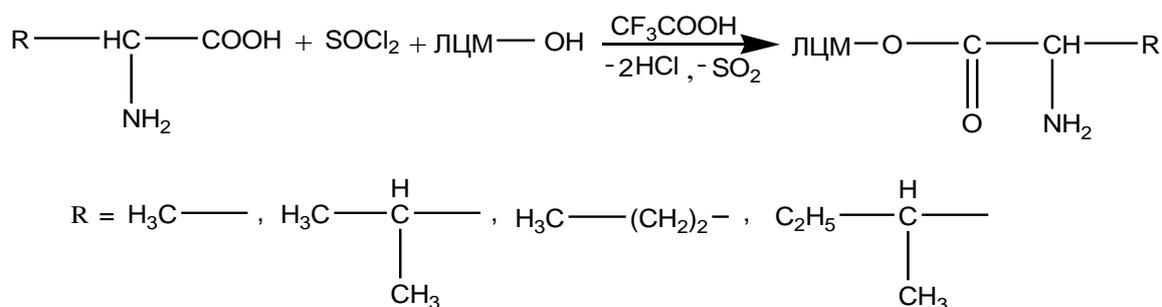
ВВЕДЕНИЕ

В предыдущих исследованиях нами показана возможность синтеза сложных эфиров целлюлозы с некоторыми аминокислотами непосредственно из предобработанной древесины [1-2]. Интерес к данной группе производных целлюлозы связан прежде всего с тем, что в структуру полимера вводится биологически активное соединение – алифатическая аминокислота. С целью расширения ассортимента синтезируемых материалов проведено ацилирование древесины осины алифатическими α -аминокислотами (аланином, валином, изолейцином и норвалином) в присутствии тионилхлорида в среде трифторуксусной кислоты.

Для изучения влияния условий реакции на некоторые свойства получаемых продуктов применён один из методов активного планирования эксперимента – полный факторный эксперимент 2^3 [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В ходе исследований проводилось изучение взаимодействия предгидролизованной (свободной от гемицеллюлоз) древесины осины (ЛЦМ) с системой «алифатическая α -аминокислота – тионилхлорид – трифторуксусная кислота». Реакция протекает по следующей схеме:



Продукты реакции (ацилированные ЛЦМ) после высаживания в воду высушивали на воздухе до постоянной массы, опреде-

ляли количество выделенного продукта, содержание остаточного лигнина [4] и количество связанной α -аминокислоты. (прибор «ИКС-40»). Результаты представлены на рисунке 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ацилированные α -аминокислотами ЛЦМ исследовались методом ИК-спектроскопии

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА АЦИЛИРОВАНИЯ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО МАТЕРИАЛА АЛИФАТИЧЕСКИМИ α -АМИНОКИСЛОТАМИ

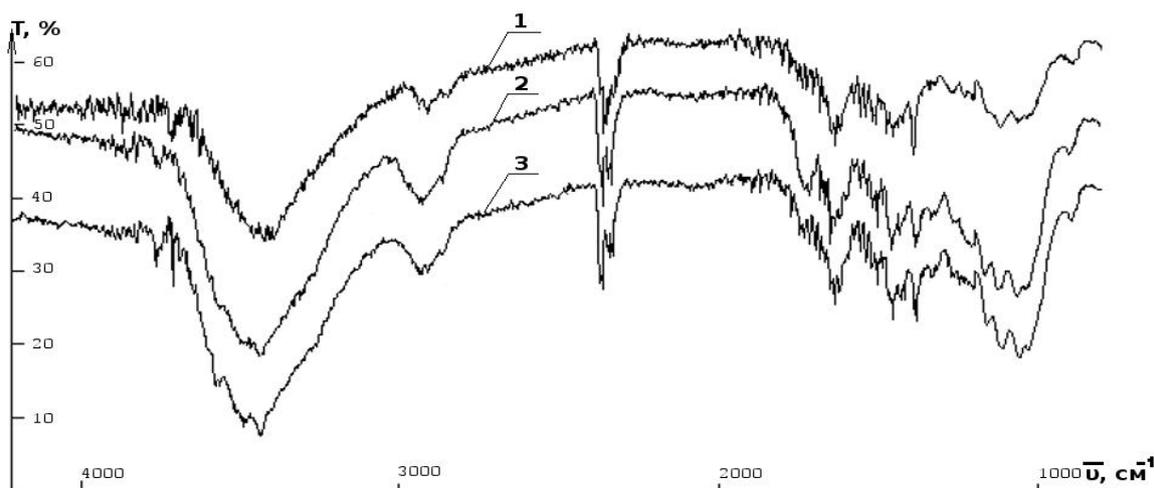


Рисунок 1. ИК-спектры продуктов ацилирования ЛЦМ α -аминокислотами: 1 - норвалин; 2 – изолейцин; 3 – аланин

Анализ ИК – спектра указывает на наличие широкой полосы в области 3450 см^{-1} , что свидетельствует о присутствии аминогрупп, связанных водородными связями. Наряду с этим имеется полоса поглощения, отвечающая за колебания группы $\text{C}=\text{O}$ в ацильном радикале α -аминокислоты в области 1740 см^{-1} . Наличие группы малоинтенсивных полос в области $1450 - 1600\text{ см}^{-1}$ соответствует колебаниям ароматического кольца структурных единиц лигнина [5].

Как показали проведённые исследования, количество выделяемых продуктов варьируется от 84 до 98%. Такое низкое значение выделенного продукта (от исходной навески древесины) может быть объяснено процессами термодеструкции ЛЦМ и растворением продуктов синтеза при высаживании в воду.

Содержание остаточного лигнина в ацилированных ЛЦМ составляет 3,8 - 5,3 %; степень полимеризации – 350 – 500, которая закономерно уменьшается при повышении температуры и времени синтеза.

Для составления математической модели в полученных продуктах определяли количество связанной кислоты (Y_1) и количество прореагировавших OH -групп (Y_2). Натуральные значения входящих факторов Z_1 (молекулярная масса α -аминокислоты), Z_2 (время синтеза) и Z_3 (температура синтеза) были кодированы в безразмерные величины X_1, X_2 и X_3 соответственно.

По данным была построена матрица планирования полного факторного эксперимента 2^3 (таблица 1):

Полученные уравнения регрессии имеют вид:

$$Y_1 = 39,02 + 5,60 \cdot x_1 - 0,17 \cdot x_2 + 1,38 \cdot x_3 + 0,15 \cdot x_{12} + 0,80 \cdot x_{13} - 0,52 \cdot x_{23} + 0,65 \cdot x_{123}$$

$$Y_2 = 9,06 + 0,35 \cdot x_1 - 0,07 \cdot x_2 + 0,47 \cdot x_3 + 0,06 \cdot x_{12} + 0,27 \cdot x_{13} - 0,19 \cdot x_{23} + 0,23 \cdot x_{123}$$

В таблице 2 представлены критерии Стьюдента для соответствующих коэффициентов в уравнении регрессии:

Уравнения регрессии после оценки значимости коэффициентов по критерию Стьюдента принимают следующий вид:

$$Y_1 = 39,02 + 5,60 \cdot x_1 + 1,38 \cdot x_3$$

$$Y_2 = 9,06 + 0,35 \cdot x_1 + 0,47 \cdot x_3$$

Адекватность модели ацилирования ЛЦМ α -аминокислотами оценивали по критерию Фишера.

$$\text{Критерий Фишера: } F_1 = 27,8 \quad F_2 = 55,0$$

Табличное значение критерия Фишера: $F(0,95) = 4,88$.

Так как полученное значение критерия Фишера больше табличного, следовательно данные уравнения адекватно описывают исследуемый процесс ацилирования ЛЦМ.

Анализ результатов эксперимента показал, что с увеличением углеродного скелета аминокислоты и времени синтеза увеличивается количество связанной кислоты и количество OH -групп в ацилированных лигноцеллюлозных материалах. Температура синтеза как входной фактор в математической модели оказался не значимым. Это может быть объяснено тем, что с повышением температуры синтеза кроме увеличения скорости химической реакции ацилирования увеличиваются термодеструкция ЛЦМ и уменьшается концентрация ацилирующего агента (вследствие испарения и разрушения тионилхлорида).

Таблица 1

Матрица планирования процесса ацилирования ЛЦМ α -аминокислотами полного факторного эксперимента 2^3

№	Z ₁	Z ₂	Z ₃	X ₁	X ₂	X ₃	Y ₁	Y ₂
1	89	1	20	-1	-1	-1	32,0	8,20
2	131	1	20	+1	-1	-1	42,6	8,73
3	89	6	20	-1	+1	-1	33,7	8,81
4	131	6	20	+1	+1	-1	42,3	8,63
5	89	1	50	-1	-1	+1	35,5	9,46
6	131	1	50	+1	-1	+1	46,7	10,13
7	89	6	50	-1	+1	+1	32,5	8,36
8	131	6	50	+1	+1	+1	46,9	10,19

Таблица 2

Критерии Стьюдента уравнений регрессии процесса ацилирования ЛЦМ α -аминокислотами

b ₀	390,25	362,55
b ₁	56,00	14,25
b ₂	1,75	2,65
b ₃	13,75	18,85
b ₁₂	1,50	2,25
b ₁₃	8,00	10,75
b ₂₃	5,25	7,75
b ₁₂₃	6,50	9,35

Табличное значение критерия Стьюдента $T(0,95) = 12,71$.

Применимость этих уравнений к описанию поверхности отклика подтверждена сравнением экспериментальных данных с расчетными значениями параметров оптимизации. Данные результаты представлены в таблицах 3 и 4.

Полученные экспериментальные значения свидетельствуют о хорошей сходимости экспериментальных результатов и значений параметров, вычисленных по уравнениям регрессии.

Таблица 3

Экспериментальные и вычисленные результаты определения количества связанной кислоты в ацилированных ЛЦМ

Отклик	Y	Y'	ΔY	S _b
1	32,6	31,4	1,2	2,28
2	33,7	34,9	1,2	2,06
3	44,9	46,7	1,7	2,86

Y – экспериментальное значение; Y' - расчетное значение; ΔY – разница между экспериментальным и расчетным значением; S_b – ошибка воспроизводимости.

Таблица 4

Экспериментальные и вычисленные результаты определения количества прореагировавших ОН-групп в ацилированных ЛЦМ

Отклик	Y	Y'	ΔY	S _b
1	8,42	7,98	0,44	0,28
2	8,80	9,22	0,42	0,23
3	9,69	10,10	0,41	0,21

Условия реакции ацилирования ЛЦМ α -аминокислотами: 1. α -аминокислота – аланин; время синтеза – 2 часа; температура синтеза – 40 °С; 2. α -аминокислота – норвалин; время синтеза – 3 часа; температура синтеза – 30 °С; 3. α -аминокислота – изолейцин; время синтеза – 5 часа; температура синтеза – 30 °С.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С применением метода полного факторного эксперимента 2^3 получена математическая модель процесса ацилирования ЛЦМ алифатическими α -аминокислотами.

Произведена проверка адекватности модели по критерию Фишера. Полученные уравнения регрессии адекватно описывают процесс ацилирования ЛЦМ алифатическими α -аминокислотами.

Подтверждена применимость выведенных уравнений к описанию поверхности отклика сравнением экспериментальных данных с расчетными значениями параметров оптимизации. Полученные экспериментальные значения свидетельствуют о хорошей сходимости экспериментальных результатов исследований и значений параметров, вычисленных по уравнениям регрессии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Патент РФ №2282635. / Беушев А.А., Коньшин В.В., Чемерис М.М., Ермоленко В.Н.
2. Беушев А.А., Коньшин В.В., Чемерис Н.А., Чемерис М.М. // Журнал прикладной химии. 2008. - Т. 81. - Вып. 10. - с. 1736-1739.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА АЦИЛИРОВАНИЯ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО МАТЕРИАЛА АЛИФАТИЧЕСКИМИ α -АМИНОКИСЛОТАМИ

3. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 ч. Ч. 2. Физико-химические методы анализа: Учеб. Для химико-технол. спец. вузов. – М.: Высш. шк., 1989. – 384 с.

4. Мусько Н. П., Чемерис М. М. Химический анализ древесины: Методические указания по химии дре-

весины. Алт.гос.техн.ун-т им. И. И. Ползунова.- Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2004.- С. 36.

5. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ, ИК, ЯМР и масс-спектропии в органической химии. М.: Изд-во Московского университета, 1979, 240 с.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ БАРОТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ПОВЕДЕНИЕ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ СОЛОМЫ ПШЕНИЦЫ

Д.В. Ширяев, Н.П. Мусько, О.С. Беушева, В.С. Гурова, М.М. Чемерис

В данной работе приведены результаты изучения процесса баротермической обработки соломы пшеницы. Изучено влияние давления и времени выдержки в реакторе на гидролитические процессы полисахаридов.

Ключевые слова: баротермическая обработка, солома пшеницы, лигноцеллюлозный материал

Рациональное природопользование это основа успешной экономики любого государства. В связи с этим большое количество исследований направлено на поиск методов использования вторичного сырья и отходов производства. Исследования кафедры ТППиЭ АлтГТУ также направлены на переработку отходов сельского хозяйства и лесотехнической промышленности. Одним из многотоннажных отходов сельского хозяйства является солома пшеницы, воспроизводство которой в Алтайском крае колеблется в пределах 7,5-8,5 млн. т/год.

В работе предложено использование предварительно модифицированной соломы пшеницы для изготовления плитных материалов без применения дополнительных связующих веществ. Данные исследования направлены на решение одновременно двух проблем, это расширение номенклатуры неконструкционных материалов и вовлечение в производство такого ценного целлюлозосодержащего сырья как солома пшеницы.

Для изготовления плитных материалов из соломы пшеницы без использования связующих веществ необходима предварительная модификация компонентов соломы пшеницы с целью перевода их в активное состояние. В качестве метода активации нами был выбран метод баротермической обработки [1,2]. Суть метода заключается в обработке растительной биомассы паром высокого давления в течение определенного промежутка времени и последующем резком сбросе давления. При этом одним из процессов, протекающих в лигноцеллюлозной массе, является гидролитическая деструкция

легкогидролизуемых полисахаридов, в результате которой образуются продукты, имеющие реакционноспособные группы, способные вступать в реакцию конденсации с ароматической составляющей, с образованием сложной сетки химических связей.

В данной работе проводили баротермическую обработку предварительно подготовленного сырья. Предварительная подготовка включала в себя следующие стадии: измельчение и пропитку водой. Измельчение проводилось ввиду конструкционных особенностей установки и более легкого проникновения молекул воды вглубь клеток соломы. Пропитка водой необходима для повышения коэффициента теплопроводности материала, вследствие чего достигнется более быстрый и равномерный прогрев растительной биомассы.

В условиях баротермической обработки гемицеллюлозы соломы должны гидролизываться до низкомолекулярных продуктов – пентозанов и гексозанов (редуцирующих веществ) по схеме, представленной на рисунке 1.

Также при баротермической обработке разрушается жесткая сетка лигнина, а быстрая декомпрессия препятствует ее повторному образованию, при этом образуется «псевдолигнин», характеризующийся малой молекулярной массой и высокой реакционной способностью. За счет высокой реакционной способности «псевдолигнин» по мнению многих ученых может заменить дорогостоящие фенолы в производстве древесных плит [3].