

чение 20—40 мин, охлаждали до комнатной температуры, выливали в ледяную воду, содержащую уксусную кислоту в количестве, необходимом для нейтрализации основания. Выпадающие при этом кристаллические продукты VII—IX отфильтровывали, промывали водой, сушили и кристаллизовали из метанола. Жидкий продукт экстрагировали из воды гексаном, промывали водой, сушили сульфатом натрия; полученные вытяжки фильтровали через 3 см слоя окиси алюминия, растворитель упаривали и отделяли продукт, не нуждающийся в дальнейшей очистке.

γ -Гидропероксиды α , β -непредельных кетонов (X—XIII). 0,2—0,25 г-мол соответствующего β , γ -непредельного кетона VI—IX растворяли в 40—70 мл этилацетата и окисляли кислородом при встряхивании в термостате при температуре 30—40 °С в присутствии 0,05—0,1 г резината марганца до 62—98 % превращения в гидропероксиды X—XIII, которые выделяли упариванием растворителя в вакууме и последующей кристаллизацией из бензола с добавлением небольшого количества петролейного эфира.

Список литературы

1. Меженцев В. А., Тищенко И. Г., Новиков Л. С. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1985. № 2. С. 16.
2. Меженцев В. А., Тищенко И. Г., Новиков Л. С. // Докл. АН БССР. 1985. Т. 29. № 11. С. 1018.
3. Тищенко И. Г., Меженцев В. А., Новиков Л. С. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2: Хим. Геогр. 1985. № 1. С. 21.
4. Новиков Л. С., Меженцев В. А., Тищенко И. Г. // ЖОрХ. 1975. Т. 11. С. 2266.
5. Новиков Л. С., Тищенко И. Г. // Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук. 1970. № 5. С. 79.
6. Тищенко И. Г., Новиков Л. С., Корсак И. И. // ЖОрХ. 1972. Вып. 3. С. 727.
7. Kachinsky J. L., Solomon R. G. // Journ. Org. Chem. 1986. V. 51. P. 1393.
8. Kosugi M., Hagiwara I., Sumija T., Magita T. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1984. V. 57. P. 242.

УДК 541.15 : 577.152

*Е. П. ПЕТРЯЕВ, Т. Г. ГЛУШОНОК,
А. В. ПАВЛОВ, В. Ф. РАДЧИКОВ, Е. В. ГЕРТ,
В. М. ГОРБАЧЕВ, Н. Л. ШАБАН, Н. А. ЯЦКО*

ВЛИЯНИЕ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СОЛОМЫ НА ЕЕ ПЕРЕВАРИМОСТЬ IN VITRO

Использование физических, химических и механических методов предварительной обработки целлюлозосодержащих материалов увеличивает их реакционную способность при ферментативном гидролизе и, следовательно, повышает эффективность пищеварительных процессов в организме животных. Однако все эти методы далеко не совершенны. Например, химическая обработка кислотами, щелочами, отличаясь высокой эффективностью, приводит к загрязнению окружающей среды. Напротив, недостаточно эффективная радиационная обработка имеет такое существенное преимущество, как низкая стоимость [1]. На наш взгляд, одним из оптимальных путей может служить сочетание различных методов.

В настоящей работе исследовано влияние совместной радиационной и химической обработки соломы пшеницы на ее физико-химические свойства (кристалличность, степень полимеризации и т. д.), а также на переваримость в опытах с рубцовой жидкостью.

Химическая обработка образцов соломы осуществлялась растворами соляной кислоты и едкого натра в концентрации 0,1; 1; 5 % по методикам работы [2]. Образцы облучали на ускорителе электронов ИЛУ-6 мощ-

Радиационно-химический выход
деструкции целлюлозы соломы пшеницы
при различной последовательности
химической обработки и облучения

Вид и последовательность обработки	$\sigma(S)$, разр./100 эВ*		
	Концентрация растворов химических реагентов, %		
	0,1	1	5
Щелочно-радиационная	$3,2 \pm 0,7$	$3,1 \pm 0,5$	$2,9 \pm 0,6$
Радиационно-щелочная	$3,4 \pm 0,6$	$3,2 \pm 0,5$	$3,6 \pm 0,5$
Кислотно-радиационная	$4,5 \pm 0,7$	$4,9 \pm 0,7$	$4,2 \pm 0,8$
Радиационно-кислотная	$7,1 \pm 1,1$	$7,5 \pm 1,1$	$7,7 \pm 1,5$

* Для сухой облученной соломы $G(S) = 2,5 \pm \pm 0,4$ разр./100 эВ.

постью 20 кВт и энергией электронов 1,8—2 Мэв дозами до 100 кГр. Значения радиационно-химического выхода деструкции целлюлозы соломы ($G(S)$) для различной последовательности радиационно-химической обработки ее рассчитывали по методикам [3, 4]. Число разорванных связей (S) в полимерной цепи макромолекул целлюлозы, использованных в расчетах $G(S)$, находили по средневязкостным значениям степени полимеризации целлюлозы, определенным вискозиметрическим методом, с применением в качестве растворителя целлюлозы железовиннонатриевого комплекса (ЖВНК) [5]. Индекс кристалличности (ИК) образцов обработанной соломы устанавливали методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре ДРОН-2 (углы сканирования от 6 до 36°) [6]; коэффициент переваримости радиационно-химически обработанной соломы в опытах с рубцовой жидкостью — по методике [7]. Выбор доз определялся тем, что в указанном интервале резко снижается степень полимеризации целлюлозы соломы [8], т. е. эффективно протекает процесс ее деструкции. Применение растворов химических реагентов с низкой концентрацией уменьшает отрицательное воздействие их на окружающую среду. Кроме того, важную роль в выборе условий обработки играет экономический фактор, поскольку сокращение поглощенных доз и концентраций реагентов способствует снижению стоимости обработки.

Количественным показателем эффективности деструкции макромолекул целлюлозы соломы под действием излучения является радиационно-химический выход деструкции $G(S)$ (табл. 1).

Результаты свидетельствуют, что химическая обработка способствует усилению деструкции макромолекул целлюлозы соломы, особенно при обработке ее после облучения соляной кислотой: $G(S)$ увеличился более чем вдвое по сравнению с только облученными образцами. Отмеченная особенность определяется рядом факторов. С одной стороны, предварительная химическая обработка, вызывая делигнификацию соломы [9], увеличивает влияние радиации на целлюлозу, которую лигнин защищает от радиационного воздействия [10]. Кислота сильнее разрушает лигноуглеводный комплекс, чем щелочь [11], и это способствует большей деструкции целлюлозы соломы при кислотно-радиационной обработке (см. табл. 1). С другой стороны, предварительное облучение вызывает образование щелочнолабильных связей [12], а также увеличение скорости кислотного гидролиза образующихся при облучении макрорадикалов целлюлозы соломы. В последнем случае деструкция целлюлозы протекает наиболее эффективно.

Кристалличность целлюлозы при указанных режимах обработки практически не изменяется, что подтверждается данными табл. 2.

Декристаллизация целлюлозы соломы при комбинированной радиационной и химической обработке

Доза, кГр	ИК при радиационно-щелочной обработке, %			ИК при щелочно-радиационной обработке, %			ИК при радиационно-кислотной обработке, %			ИК без химической обработки, %
	концентрация щелочи, %			концентрация щелочи, %			концентрация кислоты, %			
	0,1	1	5	0,1	1	5	0,1	1	5	
0	60	70	71,4	60	70	71,4	60,6	67,0	69,2	63,5
10	—	61,2	71	—	—	—	64,7	—	—	67
30	—	—	—	—	63	—	—	67,4	—	—
40	—	—	—	—	—	—	—	—	67,6	—
50	60	71	—	64	74	—	—	—	67,3	66
70	56	—	—	—	—	—	—	—	—	—
80	—	—	—	—	—	72,4	—	—	—	63
100	56	70	68,8	62	—	69	63,3	—	70	53

По мере увеличения концентрации кислоты и щелочи индекс кристалличности незначительно возрастает, по-видимому, за счет химического разрушения аморфных участков целлюлозы. Радиационная обработка в исследованном интервале поглощенных доз практически не влияет на кристалличность целлюлозы соломы, что согласуется с данными работы [13].

Кристалличность целлюлозы в значительной степени определяет ее реакционную способность по отношению к целлюлазам; более того, отмечается линейная корреляция между степенью кристалличности и скоростью ферментативного гидролиза целлюлозы [13]. Тем не менее исследование переваримости соломы, подвергнутой радиационно-химической предварительной обработке, свидетельствует о неоднозначности данного факта (табл. 3).

При облучении соломы дозой до 50 кГр ее переваримость рубцовой жидкостью возрастает незначительно. Обработка 5 %-ной щелочью увеличивает коэффициент переваримости до 63,3, раствором 5 %-ной кислоты — до 63,0.

Коэффициент переваримости достигает максимального значения (79,8) в случае, когда образцы облучались дозой 50 кГр, а затем обрабатывались 5 %-ным раствором щелочи. Индекс кристалличности при этом практически не изменился. Можно отметить, что определенная корреляция между последовательностью радиационной и химической обработки, дозой облучения, концентрацией химического реагента и переваримостью соломы рубцовой жидкостью не отмечается. В то же время при некоторых условиях переваримость соломы существенно повышалась. Так, например, при облучении образцов дозой 10 кГр и обработке 1 %-ным раствором щелочи (независимо от последовательности) переваримость возрастала на 50 % по сравнению с образцами, обработанными только щелочью, и на 100 % по отношению к сухой необработанной соломе.

Для объяснения полученных результатов необходимы дополнительные тщательные исследования корреляции между переваримостью и степенью полимеризации, кристалличностью, наличием функциональных групп и другими факторами, способствующими и препятствующими ферментативному гидролизу целлюлозы соломы.

**Переваримость соломы, подвергнутой радиационно-химической
предобработке, в опытах**

Вид обработки соломы	Коэффициент переваримости
Сухая необработанная солома	22,0
Облученная дозами	
10 кГр	23,1
50 кГр	23,9
Обработанная 0,1 %-ным раствором щелочи*	25,0
+50 кГр	25,0
Обработанная 1 %-ным раствором щелочи	34,9
+10 кГр	45,8
+50 кГр	31,6
Обработанная 5 %-ным раствором щелочи	46,1
+10 кГр	37,5
Облученная, затем обработанная щелочью	
10 кГр + 0,1 %-ная щелочь	23,1
10 кГр + 1 %-ная »	45,9
50 кГр + 1 %-ная »	39,1
10 кГр + 5 %-ная »	46,2
50 кГр + 5 %-ная »	41,7
Обработанная 0,1 %-ным раствором щелочи**	38,6
+ 10 кГр	34,6
+ 50 кГр	21,6
Обработанная 1 %-ным раствором щелочи	59,0
+ 10 кГр	56,6
+ 50 кГр	64,9
Обработанная 5 %-ным раствором щелочи	63,3
+ 10 кГр	73,4
+ 50 кГр	69,6
Облученная, затем обработанная щелочью	
+ 10 кГр + 0,1 %-ная щелочь	23,7
50 кГр + 0,1 %-ная »	41,0
10 кГр + 1 %-ная »	58,5
50 кГр + 1 %-ная »	32,0
10 кГр + 5 %-ная »	60,2
50 кГр + 5 %-ная »	79,8
Обработанная 0,1 %-ным раствором кислоты**	32,1
+ 10 кГр	34,0
+ 50 кГр	30,8
Обработанная 1 %-ным раствором кислоты	36,1
+ 10 кГр	28,0
Обработанная 5 %-ным раствором кислоты	63,0
+ 10 кГр	21,2
+ 50 кГр	30,0
Облученная, затем обработанная кислотой	
10 кГр + 0,1 %-ная кислота	38,4
10 кГр + 1 %-ная »	28,0
50 кГр + 1 %-ная »	26,1
10 кГр + 5 %-ная »	12,9
50 кГр + 5 %-ная »	23,0

* После обработки остаточную щелочь нейтрализовали кислотой.

** Без нейтрализации.

Список литературы

1. Снинцын А. П., Ковалев Г. В., Меса-Манреса С. Р., Козловский Д. Ф., Калязин Е. П., Клесов А. А. // Химия древесины. 1984. № 5. С. 60.
2. Петряев Е. П., Глушонок Т. Г., Павлов А. В., Горбачев В. М., Коваленко С. П., Дуксин В. В. // Химия и биохимия углеводов: Тез. докл. 8-й Всесоюз. конференц. Тбилиси, 1987. С. 230.
3. Ершов Б. Г. Радиационная технология и кормопроизводство. М., 1986.
4. Mc Lagen // International Journ. of Applied Radiation and Isotopes. 1978. V. 29. P. 631.
5. Оболенская А. В., Щеголев В. Г., Аким Г. Л., Аким Э. Л., Косович Н. Л., Емельянова И. З. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1965.
6. Снинцын А. П., Клесов А. А. // Прикладная биохимия и микробиология. 1981. Т. 17. Вып. 6. С. 682.
7. Курилов Н. В., Турчинский В. В. // Докл. ВАСХНИЛ. 1986. № 2. С. 20.
8. Петряев Е. П., Ветров В. С., Глушонок Т. Г., Горбачев В. М., Павлов А. В., Кильчицкая С. Л. // Новые направления в комплексной переработке природного органического сырья: Тез. докл. Красноярск, 1986. Т. 3. С. 197.
9. Флаховский Г. М., Использование гранулированной соломы в кормлении животных. М., 1979.
10. Скворцов В. В., Климентов А. С. // Химия древесины. 1986. № 2. С. 31.
11. Захаров В. И., Иванов А. К., Лазарева М. П., Щербакова Л. Д., Русаков А. С. Там же. 1987. № 1. С. 101.
12. Sakurada J., Kaji K., Okada T., Tsuchiya A. // Cellul Chem. and Technol. 1975. V. 9. № 5. P. 503.
13. Клесов А. А. // Итоги науки и техники. Биотехнология. М., 1983. Т. 1. С. 63.

УДК 678.04

*В. В. БОГДАНОВА, И. А. КЛИМОВЦОВА,
С. С. ФЕДЕЕВ, Б. О. ФИЛОНОВ, А. И. ЛЕСНИКОВИЧ*

ПРИЧИНЫ СНИЖЕНИЯ ГОРЮЧЕСТИ РАДИАЦИОННО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Повышение огне- и радиационной стойкости полиолефинов — сложная научно-техническая задача [1]. Радиационно-модифицированные (РМ) полиолефиновые композиции обладают меньшей огнестойкостью по сравнению с немодифицированными, причем стойкость к действию пламени композиций полиэтилена, содержащих как алифатические, так и ароматические бром- и хлорсодержащие антипирены, снижается с увеличением дозы облучения. Уменьшение огнестойкости происходит примерно в одинаковой степени для алифатических и ароматических антипиренов, в то время как ароматические соединения устойчивее к действию радиации за счет особенностей структуры бензольного кольца, способного, не претерпевая разрыва связей, поглощать значительную энергию, идущую на возбуждение молекул [2, 3]. В этой связи предположение [4, 5] о снижении горючести за счет радиационного дегалогенирования антипиренов недостаточно убедительно. Уменьшение огнестойкости радиационно-модифицированных композиций может быть обусловлено увеличением скорости деструкции и окисления самого полимера, а также изменением процессов взаимодействия компонентов антипиремирующих смесей, протекающих в предпламенной зоне конденсированной фазы [6].

С целью выяснения причин, определяющих влияние на снижение горючести РМ полиэтиленовых композиций, нами исследованы особенности взаимодействия компонентов синергических смесей в предпламенной зоне конденсированной фазы в интервале температур 300—500 °С для необлученных, облученных композиций и композиций с предварительно облученным антипиреном. Методика исследования изотермического разложения описана в работе [7].

Содержание сурьмы в продуктах термообработки определяли с по-