

На правах рукописи

МАТОНИНА Наталья Александровна

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ
НИЗКОЭНТАЛЬПИЙНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ
ПЛАЗМЫ НА ДРЕВЕСИНУ И ЕЕ КОМПОНЕНТЫ**

05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки
биомассы дерева; химия древесины

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Архангельск
2015

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова»

Научный руководитель доктор химических наук, профессор

Соколов Олег Михайлович

Научный консультант кандидат технических наук, доцент **Чухчин Дмитрий Германович**

Официальные оппоненты:

Базарнова Наталья Григорьевна, доктор химических наук, профессор, Алтайский государственный университет, заведующий кафедрой органической химии, 05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины.

Бенько Елена Михайловна, кандидат химических наук, доцент, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, научный сотрудник лаборатории катализа и газовой электрохимии, 02.00.04 – Физическая химия.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский государственный лесотехнический университет», г. Екатеринбург.

Защита состоится «1» октября 2015 г., в 13⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.008.02 при ФГАОУ ВПО «Северный (Арктический) Федеральный университет имени М.В. Ломоносова» по адресу: 163002, г. Архангельск, Набережная Северной Двины, 17.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО «Северный (Арктический) Федеральный университет имени М.В. Ломоносова» и на сайте www.narfu.ru

Автореферат разослан «...» 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.х.н., доцент

Т.Э. Скребец

Актуальность темы

Низкотемпературная плазма используется для модификации полимерных материалов. Плазмохимическую обработку применяют для улучшения потребительских свойств полимерных материалов в виде пленок, волокон, нитей, мембран и тканей.

Электронно-пучковая плазма (ЭПП) обладает высокой химической активностью и позволяет в отличие от других видов плазмы деструктировать материалы без их существенного нагрева. Изменяя параметры плазмы, можно контролировать процесс и получать продукты модификации с заданными свойствами и, тем самым, значительно расширить область применения полимеров.

При плазмохимической обработке, в отличие от химических способов деструкции древесины, не применяются агрессивные реагенты и высокие температуры. Исследования действия ЭПП на древесину и торф, различные виды целлюлозы, лигнин, гемицеллюлозы показали, что при этом протекают процессы деструкции растительных полимеров, сопровождаемые уменьшением степени полимеризации и образованием низкомолекулярных продуктов, а также процессы полимеризации и конденсации продуктов деструкции, приводящие к образованию высокомолекулярных веществ. Однако химизм процессов деструкции компонентов древесины под действием ЭПП изучен недостаточно. Это связано со сложностью и многоплановым протеканием химических реакций, образованием целой гаммы низкомолекулярных продуктов и наличием их вторичных превращений.

Выяснение направлений деструкции компонентов древесины, установление основных закономерностей изменения свойств целлюлозы при обработке ЭПП и изучение кинетики данного процесса, а также состава полученных продуктов деструкции является актуальным.

Диссертационная работа выполнена при поддержке гранта РФФИ-Север и администрации Архангельской области «Воздействие электронно-пучковой плазмы на полимеры растительного происхождения» (грант № 05-03-97507, 2005-2007 гг.)

Цель работы – установление характера изменений компонентов древесины в процессе обработки ЭПП, а также состава образующихся продуктов деструкции.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи:**

1. Изучить состав низкомолекулярных продуктов деструкции ЭПП древесины и ее компонентов;
2. Исследовать состав и свойства водорастворимых веществ, выделенных из древесины, обработанной плазмой.
3. Изучить химические и полимолекулярные превращения целлюлозы и лигнина, происходящие в результате обработки плазмой;
4. Разработать и экспериментально обосновать схемы основных химических реакций, протекающих при деструкции плазмой целлюлозы.

Научная новизна

Установлено, что при воздействии на древесину и целлюлозу низкотемпературной ЭПП с расходом энергии 0,5...1 МДж/кг (плазмообразующий газ – H₂O) основными реакциями полисахаридов являются деполимеризация и дегидратация, приводящие к образованию низкомолекулярных веществ.

Впервые выделен водорастворимый лигноуглеводный комплекс, соотношение углеводов и лигнина в котором соответствует их составу в лигноуглеводной матрице древесины. Показано, что лигноуглеводный комплекс (ЛУК) представляет собой водорастворимые частицы древесины с размерами от 6 до 60 нм.

Предложена схема реакции деполимеризации целлюлозы, включающая образование левоглюкозана в месте разрыва макромолекулы, которая проходит при низкой температуре и не носит цепной характер в отличие от аналогичной реакции в процессе пиролиза.

Определено, что процесс дегидратации целлюлозы в ЭПП характеризуется нулевым порядком реакции, что пропорционально числу электронов, инициирующих плазму. В составе продуктов деструкции экспериментально определены низкомолекулярные вещества - продукты дегидратации целлюлозы и гемицеллюлоз, преимущественно соединения фуранового ряда. Предложена основная схема реакций дегидратации целлюлозы, обработанной электронно-пучковой плазмой. На примере целлобиозы, как модели целлюлозы, показана ее способность к превращениям с образованием продуктов конденсации и полимеризации.

Показано, что лигнин в процессе обработки ЭПП способен замедлять дегидратацию целлюлозосодержащих материалов.

Практическая ценность

Разработан способ получения водорастворимых ЛУК из древесины, обработанной ЭПП.

Показана возможность получения ценных продуктов из целлюлозосодержащих материалов с помощью ЭПП: левоглюкозана, гидроксиметилфурфурола и фурфурола.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались и получили положительную оценку на всероссийской конференции «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» в Барнауле в 2012 г., на международной научной конференции «Биотехнологии в химико-лесном комплексе» в Архангельске в 2014 г., на научно-технических конференциях Северного (Арктического) федерального университета имени В.М. Ломоносова в 2009-2013 гг.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 5 работ, из них 3 статьи в журналах из перечня ВАК.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, методической части, экспериментальной части, общих выводов, списка использованных источников. Содержание работы изложено на 110 страницах, включая 31 рисунка и 8 таблиц, библиография содержит 119 наименований.

На защиту выносятся:

- данные о составе низкомолекулярных продуктов деструкции плазмой древесины и ее компонентов;
- данные о составе водорастворимого лигноуглеводного комплекса, выделенного из древесины после обработки ЭПП.
- результаты исследований химических и полимолекулярных превращений целлюлозы и лигнина, происходящих в результате плазменной обработки;
- схемы основных химических реакций, протекающих при деструкции целлюлозы электронно-пучковой плазмой.

Основное содержание диссертации

Обзор литературы

В обзоре литературы представлен химический состав древесины и ее компонентов. Дана характеристика методов физического воздействия на

древесину и целлюлозосодержащие материалы, описаны основные химические превращения древесины и ее компонентов при пиролизе, ионизирующем излучении и плазмохимическом воздействии. Отмечены преимущества электронно-пучковой плазмы по сравнению с другими видами плазмы, в том числе возможность получать продукты деструкции с заданными свойствами. Показано, что химические процессы, происходящие при плазмохимической обработке, приводят к образованию продуктов, по составу близких к продуктам деструкции древесины при пиролизе. Представлены современные физические и физико-химические методы анализа, с помощью которых возможно изучить и идентифицировать многообразный состав продуктов деструкции древесины. На основе обзора литературы сформулированы цель и задачи исследования.

Методическая часть

Объектами обработки плазмой являлись различные целлюлозосодержащие материалы: опилки березы, осины; сульфатная лиственная беленая целлюлоза; небеленая сульфатная хвойная целлюлоза; микрокристаллическая целлюлоза, целлофан, бактериальная целлюлоза, а также гемицеллюлозы березы и осины; хвойный сульфатный лигнин; целлобиоза. Обработку плазмой проводили в условиях: сила тока – 5 мА, напряжение – 30 кВ, плазмообразующий газ – H_2O , продолжительность обработки 1-10 мин., давление плазмообразующего газа 1,8 кПа.

В работе использованы следующие приборы¹: хроматограф «Стайер»; хроматограф «МИЛИХРОМ-4»; газовый хромато-масс спектрометр GCMS-QP2010 Plus с термодесорбером TD-20; инфракрасный фурье-спектрометр IRPrestige-21 (Shimadzu) с приставкой ATR-8200HA (Pike Tech); UV-VIS спектрометр UV-2550 (Shimadzu); сканирующий электронный микроскоп SEM Sigma VP ZEISS и сканирующий зондовый микроскоп «MultiMode 8».

Химические анализы проводили по стандартным методикам. Для идентификации низкомолекулярных продуктов деструкции использовали библиотеки масс-спектров NIST11, W10N11R, Wiley9.

¹ Работа выполнена на оборудовании ЦКП НО «Арктика» (Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова) при финансовой поддержке Минобрнауки России.

Схема установки для обработки проб ЭПП представлена на рисунке 1.

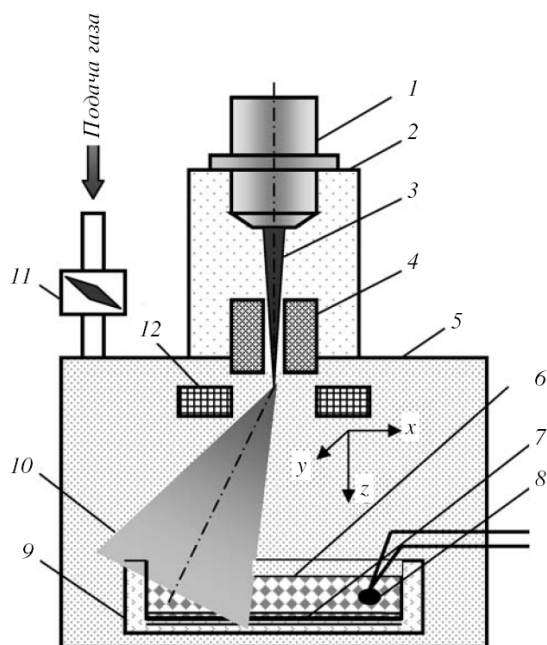


Рисунок 1. Принципиальная схема установки² для плазмохимической обработки древесины

- 1 – электронно-лучевая пушка,
- 2 – высоковакуумная камера,
- 3 – электронный пучок,
- 4 – выводное окно,
- 5 – рабочая камера,
- 6 – аэрозоль обрабатываемого порошка,
- 7 – пьезокерамическая пластинка,
- 8 – датчик температуры,
- 9 – стеклянный контейнер,
- 10 – плазменное облако,
- 11 – регулируемый натекатель,
- 12 – отклоняющая система.

Экспериментальная часть

1. Обработка электронно-пучковой плазмой древесины

В качестве исходного материала были взяты опилки древесины березы размером 90...315 мкм. Для изучения ультрамикроструктуры древесной матрицы использовали сканирующий электронный микроскоп SEM Sigma VP ZEISS. По данным электронной микроскопии имеются некоторые отличия у обработанных и необработанных плазмой образцов древесины (рис.2). На поверхности необработанных древесных частиц видны микрофибриллы целлюлозы (1) в среднем слое S_2 вторичной оболочки. У обработанных плазмой образцов древесины на некоторых участках происходят существенные изменения, схожие с обугливанием древесины. Некоторые наблюдаемые ранее анатомические элементы исчезают, появляются пустоты (2). Обработанный образец становится хрупким, появляются поперечные трещины (3) клеточных стенок.

Можно предположить, что в лигноуглеводной матрице древесины при действии плазмы происходит разрыв целлюлозных микрофибрилл – структурообразующих и армирующих элементов клеточной стенки. Это

² Работа выполнена в лаборатории кафедры физической механики МФТИ (г. Долгопрудный)

вызывает разрушение клеток древесины на отдельные фрагменты при сохранении связей между компонентами.

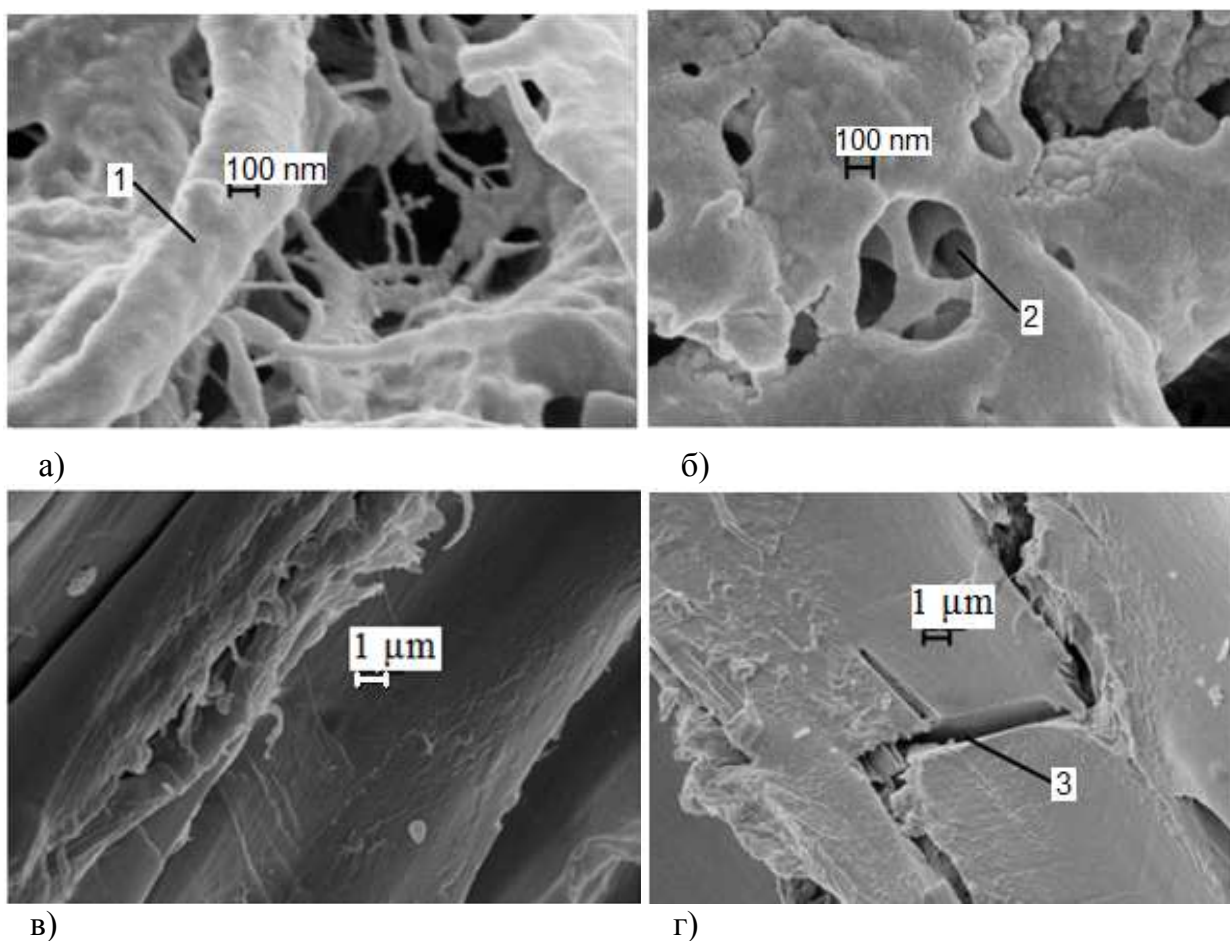


Рисунок 2. Микрофибриллы целлюлозы слоя S_2 на сколе клеточной стенки древесины: а, в – исходный образец; б, г – образец, обработанный ЭПП

2. Характеристика водорастворимых веществ из древесины, обработанной ЭПП

Обработка опилок древесины ЭПП вызывает образование водорастворимых продуктов деструкции. Растворимость деструктированной древесины в холодной воде в течение 24 ч составила 20 %. ИК-спектр опилок, обработанных плазмой (рис. 3, кривая 1), и ИК-спектр веществ водного экстракта (рис. 3, кривая 2) практически совпадают. Это согласуется с ранее полученными данными об отсутствии селективности в процессе деструкции плазмой отдельных компонентов древесины.

Методом эксклюзионной ВЭЖХ (колонка BioSep-SEC-S3000) из водного экстракта были выделены две фракции веществ, существенно

различающиеся по размерам частиц (рис. 4). Верхний предел фракционирования соответствует размерам частиц 29 нм и более. После 8 мин элюирования выходят частицы с размерами ниже 7 нм с молекулярной массой ниже 150 кДа.

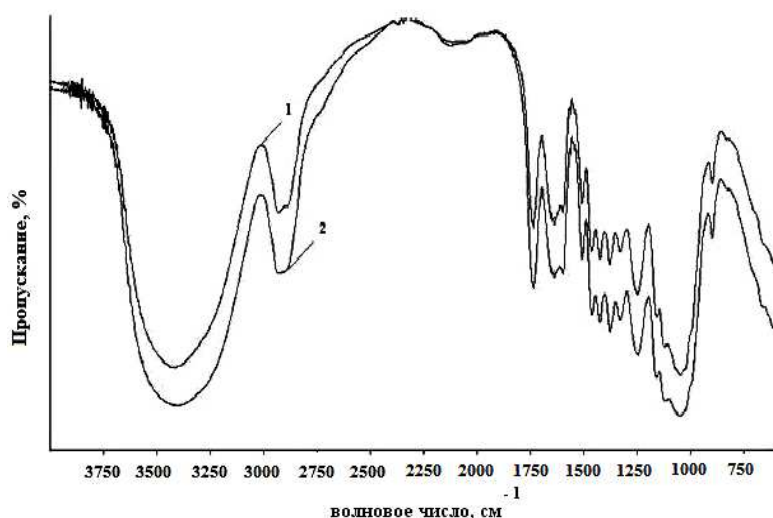
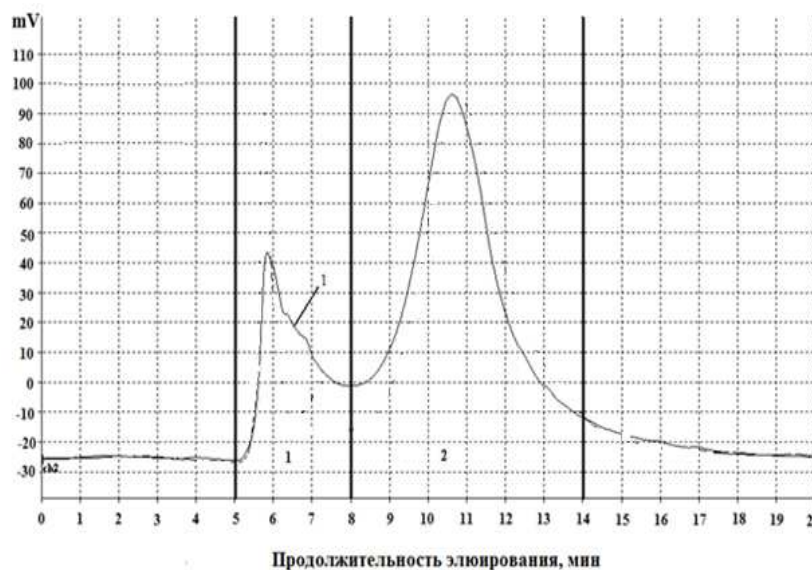


Рисунок 3. ИК-спектры обработанной ЭПП древесины (1) и веществ ее водного экстракта (2)

Вещества, элюированные в течение 5-8 мин составили фракцию 1, а элюированные в течение 8-14 мин – фракцию 2.

Рисунок 4. Хроматограммы водорастворимых веществ древесины (1)

Вещества фракции 1 составляли 6,7 % от массы древесины. Их УФ-спектр идентичен спектру лигнина древесины лиственных пород и имеет максимумы при 205 и 275 нм (рис. 5).



Часть фракции 1 гидролизовали и центрифугировали для отделения осадка. В гидролизате соотношение глюкозы и ксилозы было таким же, как в древесине березы. Содержание лигнина в осадке было определено фотометрически после растворения в кадоксене. Оно равнялось 22 %, что примерно соответствует массовой доле этого компонента в древесине березы. Следовательно, фракция 1 является водорастворимым ЛУК, который включает все основные компоненты древесины и по их соотношению близок

по составу к исходной древесине. Фракцию 2 составляли частицы меньших размеров, преимущественно фрагменты разрушенных углеводов, которые содержали значительное количество двойных углерод-углеродных связей и карбонильных групп.

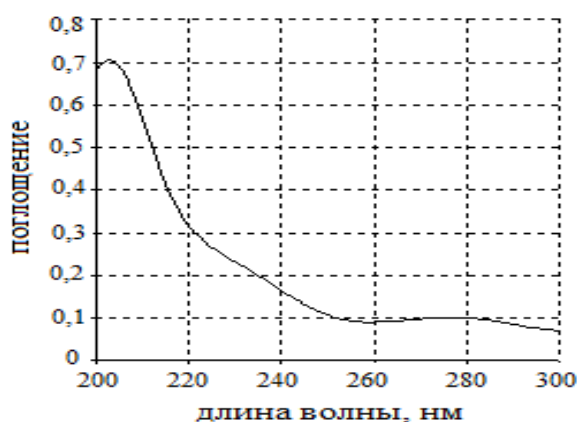


Рисунок 5. УФ-спектр водорастворимых веществ обработанной ЭПП древесины, фракция 1

Для определения формы и размеров частиц водорастворимого ЛУК использовали атомно-силовой микроскоп АСМ Multimod 8 Bruker. Обработкой раствором NiCl_2 поверхности подложки (свежий скол слюды) придавали положительный заряд для улучшения фиксации отрицательно заряженных частиц ЛУК. На слюду наносили каплю исследуемого раствора ЛУК, промывали водой и помещали пробу в специальную кювету для исследования поверхности материалов под слоем жидкости.

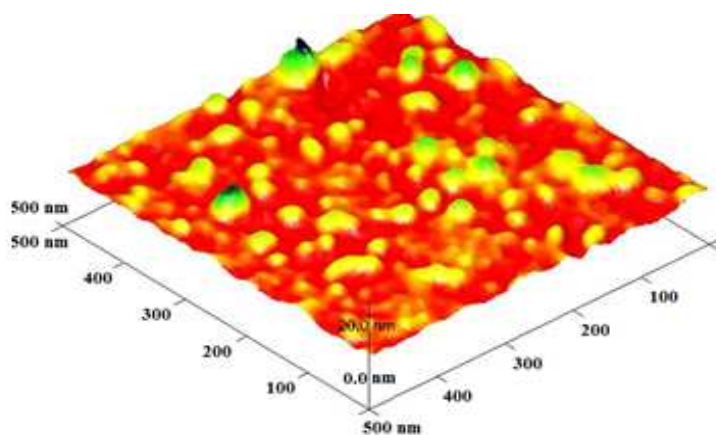


Рис.6 Водорастворимые частицы ЛУК

Установлено, что частицы ЛУК имеют размеры от 5 до 60 нм, они преимущественно сферической формы (рис. 6).

3. Состав низкомолекулярных продуктов разрушения древесины, обработанной ЭПП

Для изучения состава продуктов разрушения применяли газовый хромато-масс спектрометр, который позволяет выделить из исследуемого образца и разделить по молекулярным массам только низкомолекулярные вещества. Высокомолекулярные вещества не обладают летучестью и остаются в остатке.

Пробу опилок, обработанных ЭПП, нагревали в кварцевой трубке, постепенно увеличивая температуру до 230 °С в течение 10 мин. Выделяющиеся при этом вещества отдували гелием, и конденсировали при температуре -30 °С. Из низкомолекулярных продуктов деструкции древесины в виде индивидуальных веществ было идентифицировано суммарно 69 % от общего количества извлеченных веществ. Все идентифицированные вещества были разделены на две группы: продукты деструкции углеводов и продукты деструкции лигнина.

Выделенные низкомолекулярные вещества идентифицировали по имеющимся библиотекам масс-спектров. Среди продуктов деструкции углеводов древесины березы в табл. 1 приведены только те вещества, количество которых было выше 0,5 % от суммы всех извлеченных веществ. В качестве основных низкомолекулярных продуктов при деструкции целлюлозы образуются левоглюкозан и гидроксиметилфурфурол. При деструкции гемицеллюлоз из пентоз и уроновых кислот образуется фурфурол и другие соединения фуранового ряда.

Таблица 1. Идентифицированные продукты деструкции углеводов древесины березы

Название	Молекулярная масса, Да	Выход, % от суммы извлеченных веществ
Левоглюкозан	162	0,8
Гидроксиметилфурфурол	126	3,5
5-гидроксиметил-2-фуранон	114	0,6
4-гидрокси-5,6-дигидропиранон-2	114	2,4
5,6-дигидропиранон-2	98	2,8
Фурфуриловый спирт	98	4,5
Фурфурол	96	5,1
Уксусная кислота	60	18,5
Муравьиная кислота	46	7,4

Больше всего было определено уксусной кислоты, которая образовалась при отщеплении ацетильных групп гемицеллюлоз. Значительное количество муравьиной кислоты могло образоваться при распаде гидроксиметилфурфуrolа.

Среди низкомолекулярных продуктов деструкции лигнина в основном определены различные ароматические альдегиды, их общее количество составило 19,4 % от суммы всех веществ, выделенных потоком гелия при нагревании деструктированной плазмой древесины до 230 °С (табл. 2).

В небольшом количестве обнаружены ацетосирингон и 2,6-диметоксифенол.

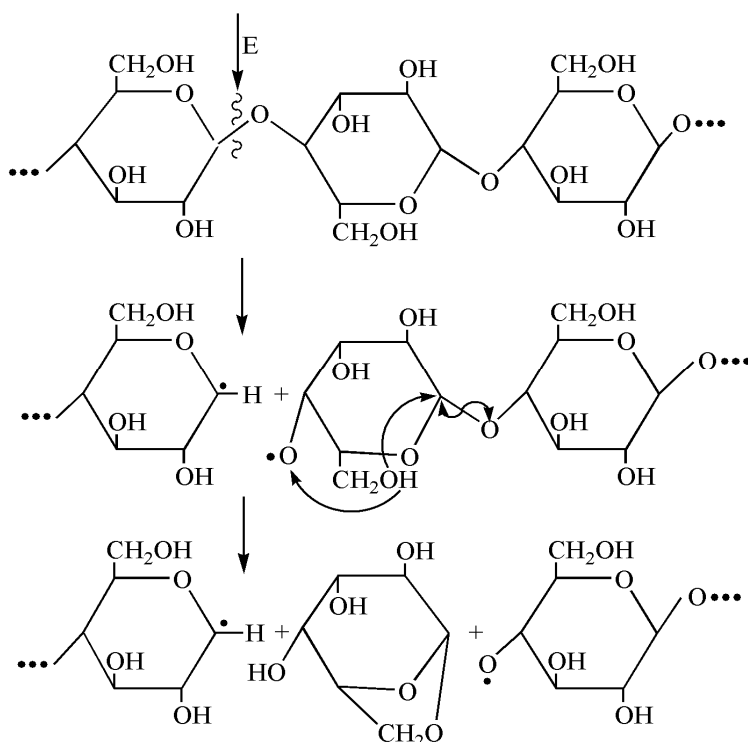
Таблица 2. Идентифицированные продукты деструкции лигнина древесины

Название	Молекулярная масса, Да	Выход, % от суммы извлеченных веществ
Синаповый альдегид	208	7,4
Ацетосирингон	196	1,3
Сиреневый альдегид	182	5,1
Кониферилловый альдегид	178	4,9
2,6-диметоксифенол	154	1,0
Ванилин	152	2,0

4. Обработка целлюлозы электронно-пучковой плазмой

Плазма способна деструктировать целлюлозу до полного растворения в воде или растворе NaOH из-за деполимеризации и образования низкомолекулярных продуктов деструкции.

Предполагаемая схема деполимеризации макромолекул целлюлозы в кристаллической части под действием ЭПП с образованием левоглюкозана представлена на рис. 7. Электрон с высокой энергией способен разрушить любые химические связи. В кристаллической решетке целлюлозы образовавшиеся при этом ионы и радикалы не могут пространственно удалиться друг от друга, и вероятность их рекомбинации очень высока.



Результатом подобного воздействия может быть только нагрев образца. Исключение составляет разрыв 1-4-β-гликозидной связи, при котором происходит разрушение макромолекулы целлюлозы на отдельные фрагменты, а в месте разрыва образуется левоглюкозан (рис. 7).

Рисунок 7. Схема деполимеризации макромолекул кристаллической целлюлозы под действием ЭПП.

Анализ водного экстракта плазмохимически обработанной сульфатной блененой целлюлозы проводили хроматографическим методом на колонке Rezex RSO-Oligosaccharide Ag⁺ 4 % с рефрактометрическим детектором. Водорастворимые вещества представляли собой продукты деструкции целлюлозы от олигосахаридов до глюкозы (рис. 8).

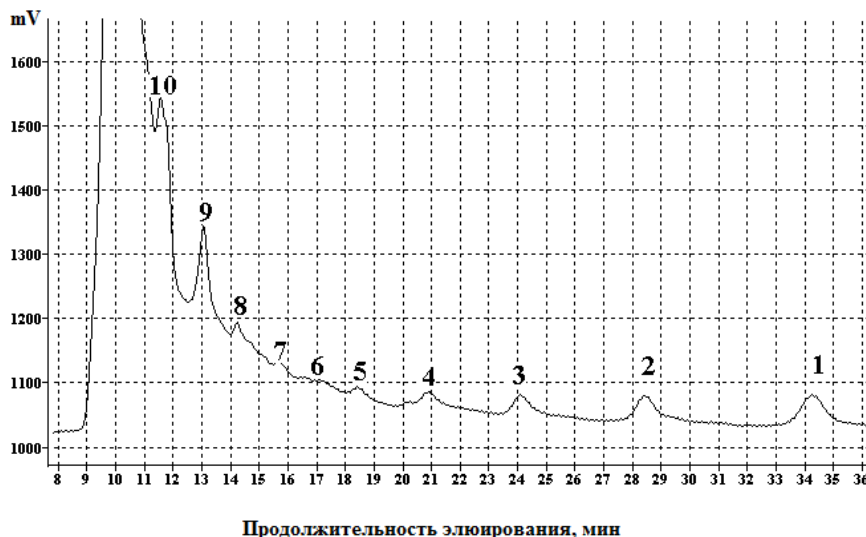


Рисунок 8. Хроматограмма водорастворимых продуктов деструкции целлюлозы со степенью полимеризации 2...10 и глюкозы (1)

Для оценки кинетики дегидратации при воздействии ЭПП на целлюлозосодержащие материалы применяли энергодисперсионный рентгеновский детектор электронного растрового микроскопа Zeiss SIGMA VP. Проводили обработку образцов целлюлозы разных структурных модификаций: целлюлозы I (микрористаллическая целлюлоза (МКЦ) и бактериальная целлюлоза), целлюлозы II (пленка целлофана).

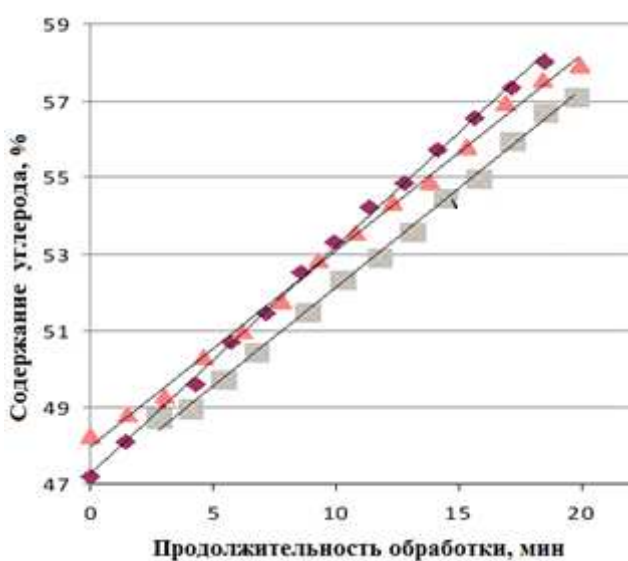


Рисунок 9. Влияние продолжительности обработки ЭПП на процесс дегидратации целлюлозы:

- целлофан,
- ▲ бактериальная целлюлоза,
- МКЦ

Бактериальная целлюлоза обладает более высокой степенью кристалличности по сравнению с МКЦ и целлофаном, однако, скорость дегидратации этих материалов в плазме отличается незначительно (рис. 9). С увеличением продолжительности обработки массовая доля углерода в образцах возрастает по линейной зависимости.

Процесс дегидратации, как минимум, в течение 20 минут соответствует нулевому порядку реакции, то есть ход реакции пропорционален числу электронов, индуцирующих ЭПП.

С помощью газового хромато-масс спектрометра было выделено более 50 низкомолекулярных продуктов плазмохимической деструкции МКЦ, которые в сумме составляли 18 % от массы образца. Основную долю этих веществ представляли продукты дегидратации целлюлозы, а также продукты их последующего распада (табл. 3).

Таблица 3. Идентифицированные продукты деструкции МКЦ в ЭПП

Название	Молекулярная масса, Да	Выход, % от суммы извлеченных веществ
Левоглюкозан	162	8,1
3-дезоксилевоглюкозенон	144	9,8
2-метил-3,5-дигидрокси- γ -пирон	142	6,4
Гидроксиметилфурфурол	126	19,7
Левоглюкозенон	126	5,0
5-метилфурфурол	110	0,9
Фурфуриловый спирт	98	5,3
5-метилфуранон-2	98	1,3
Фурфурол	96	3,0
γ -кртонолактон	84	1,4
Метилфуран	82	0,6
Фуран	68	1,1
Уксусная кислота	60	0,3
Муравьиная кислота	46	0,7

Левоглюкозан найден в количестве 8,1 %, что указывает не только на его образование, но и на определенную стабильность в процессе обработки ЭПП. Продуктами дегидратации элементарных звеньев целлюлозы являлись 3-дезоксилевоглюкозенон (молекулярная масса 144 Да), и несколько веществ с молекулярной массой 126 Да, среди которых идентифицированы гидроксиметилфурфурол (19,7 %) и левоглюкозенон (5,0 %).

Среди продуктов плазмохимической деструкции был найден фурфурол в количестве 3,0 % от суммы извлеченных веществ. В образце МКЦ было определено 2,2 % пентозанов, поэтому, по крайней мере, часть фурфурола

могла образоваться из ксилана, однако, известны реакции, приводящие к образованию этого вещества из гексоз. Идентифицированные вещества с молекулярной массой ниже 84 Да представлены продуктами дальнейшего распада, они образуются при отщеплении водорода и оксида углерода.

5. Деструкция целлобиозы в электронно-пучковой плазме

Целлобиоза - дисахарид, структура которого полностью повторяет структуру целлобиозного остатка макромолекулы целлюлозы. При этом в сухом виде она способна образовывать кристаллы без примесей других веществ. Целлобиозу использовали как модель фрагмента целлюлозы.

Целлобиозу, обработанную ЭПП, исследовали методом эксклюзионной ВЭЖХ (колонка BioSep-SEC-S3000). УФ детектор при длине волны 280 нм показывает наличие высокомолекулярных веществ (масса до 15 кДа), имеющих хромофорные группы (рис. 10).

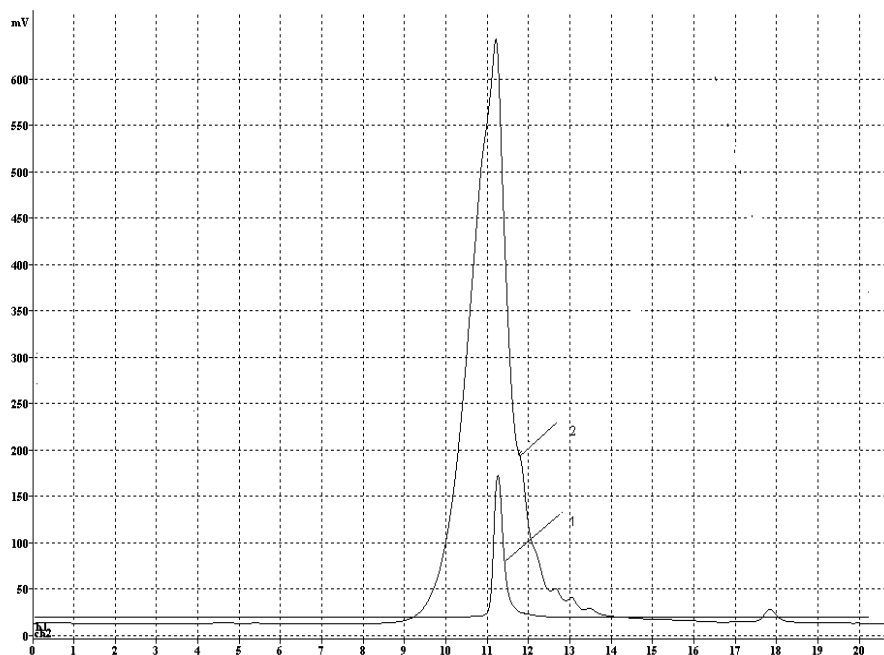


Рисунок 10. Хроматограмма целлобиозы, обработанной ЭПП 1 – данные рефрактометра (детектируется целлобиоза); 2 – данные УФ-детектора (детектируются только продукты ЭПП обработки).

С помощью газового хромато-масс спектрометра исследовали низкомолекулярные продукты деструкции целлобиозы, обработанной ЭПП. Общий выход выделенных низкомолекулярных продуктов деструкции целлобиозы составил 16,5 %. Из них было идентифицировано около 75 %, большую часть которых составляет гидроксиметилфурфурол. Кроме того, в количестве 6 % обнаружен фурфурол, что подтверждает возможность его образования не только из ксилана и уроновых кислот, но и из гексоз.

При продувке гелием исходной целлобиозы при температуре 230 °С летучих низкомолекулярных веществ не найдено.

Таким образом, при обработке ЭПП целлобиозы протекают процессы деструкции и дегидратации, сопровождаемые образованием низкомолекулярных продуктов, а также процессы полимеризации и поликонденсации.

6. Деструкции гемицеллюлоз электронно-пучковой плазмой

Обработке ЭПП подвергали гемицеллюлозы березы и осины, выделенные из древесины щелочной экстракцией. После обработки на ИК-спектрах всех образцов гемицеллюлоз появилась интенсивная полоса в области 1725 см^{-1} , характерна для валентных колебаний С=О связи. Это указывает на образование продуктов деструкции и дегидратации, содержащих карбонильные группы. Ряд таких продуктов, в том числе фурфурол, был ранее найден при плазмохимической деструкции древесины (раздел 3).

7. Основные направления деструкции целлюлозы в электронно-пучковой плазме

При обработке ЭПП целлюлозосодержащих материалов на различных этапах деструкции параллельно идут процессы деполимеризации и дегидратации. Как промежуточный продукт дегидратации целлюлозы может образоваться ангидроцеллюлоза, которая представлена фрагментами макромолекул целлюлозы различных размеров. Ангидроцеллюлоза отличается от исходной целлюлозы по химическому составу, так как содержит различные хромофорные группы.

Реакция дегидратации – одна из основных реакций деструкции полисахаридов, приводящая к образованию целого ряда низкомолекулярных веществ, более устойчивых к деструкции. При разрушении целлюлозы и гексозанов и отщеплении молекул воды могут образоваться вещества с молекулярными массами 162, 144 и 126 Да, характерными для продуктов дегидратации гексоз. В продуктах дегидратации целлюлозы и гексозанов экспериментально найдены такие вещества: левоглюкозан (162 Да), 3-дезоксилевоглюкозенон (144 Да), гидроксиметилфурфурол и левоглюкозенон (126 Да). Процесс дегидратации гексоз завершается после отщепления трех молекул воды, а дальнейшая деструкция протекает другими путями. Обобщив представленные данные, можно сделать предположение об основных этапах деструкции целлюлозы в ЭПП (рис. 11).

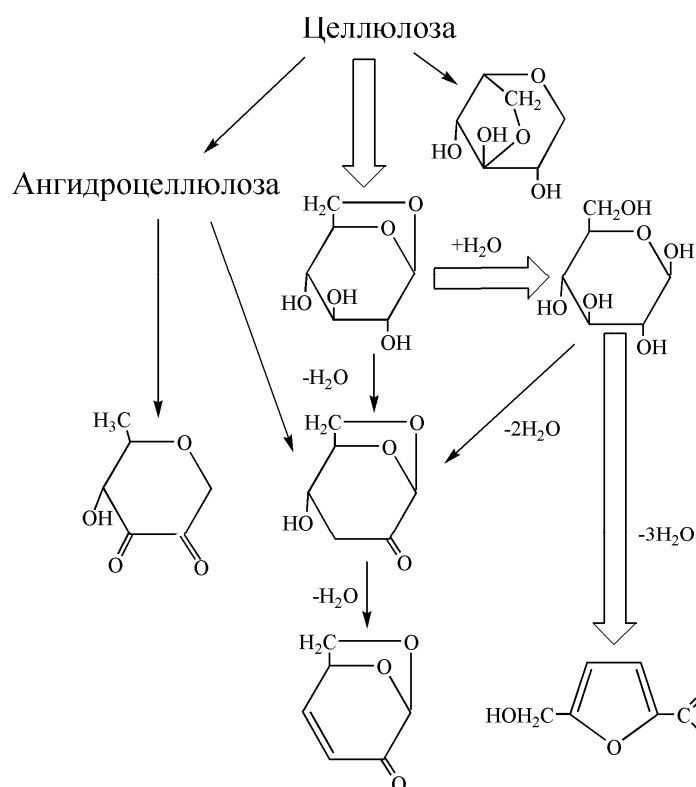


Рисунок 11. Схема дегидратации целлюлозы и продуктов ее распада, инициированная пучком электронов

Широкими стрелками обозначены основные в количественном отношении процессы. Суммарная доля представленных на схеме низкомолекулярных веществ составляет более 80 %.

Процессы в верхней части схемы наблюдаются в кристаллических областях целлюлозы при малых энергозатратах. Они связаны с образованием ангидроцеллюлозы, с деполимеризацией макромолекул целлюлозы под действием ЭПП с образованием левоглюкозана.

Реакции более глубокой дегидратации имеют место при больших энергозатратах и проходят преимущественно на поверхности образца. Почти все компоненты, содержащие карбонильные и карбоксильные группы, экстрагируются из обработанных ЭПП образцов водой. Не исключен также обратный процесс гидратации, поскольку в плазме содержится H_2O и H^+ и доказано образование глюкозы при обработке целлобиозы.

Четыре вещества: левоглюкозан, гидроксиметилфурфурол, фурфурол и фурфуриловый спирт, были в значительном количестве обнаружены одновременно в продуктах плазмохимической деструкции всех исследованных материалов: древесины березы, хлопковой МКЦ и целлобиозы. Образование одних и тех же продуктов указывает на аналогичный характер реакций.

8. Деструкция лигнина при обработке электронно-пучковой плазмой

Для изучения изменений, происходящих в лигнине при воздействии плазмы, был взят образец сульфатного лигнина с содержанием 10,9 % метоксильных групп и 2,9 % сильноокислых групп. Обработку проводили в следующих условиях: мощность пучка электронов 250 Вт (10 мА, 25 кВ), продолжительность обработки 10 мин, давление 1,8 кПа, плазмообразующий газ – водяной пар. После обработки ЭПП образец лигнина был разделен на зоны с равными массами и различными удельными энергозатратами обработки: 1 зона – 2,43; 2 зона – 1,17; 3 зона – 0,81; 4 зона – 0,63; 5 зона – 0,52 МДж/кг. В центральной зоне 1 наблюдалась сильная газификация, так как происходила значительная убыль в массе образца.

ИК-спектры образцов лигнина из разных зон обработки были аналогичны. Химические изменения сульфатного лигнина в плазменном облаке водяного пара были связаны с уменьшением содержания метоксильных и сильноокислых групп. При повышении удельной энергии обработки плазмой в интервале 0,5-1,2 МДж/кг усиливается процесс газификации образца, происходит уменьшение молекулярной массы лигнина (рис. 12).

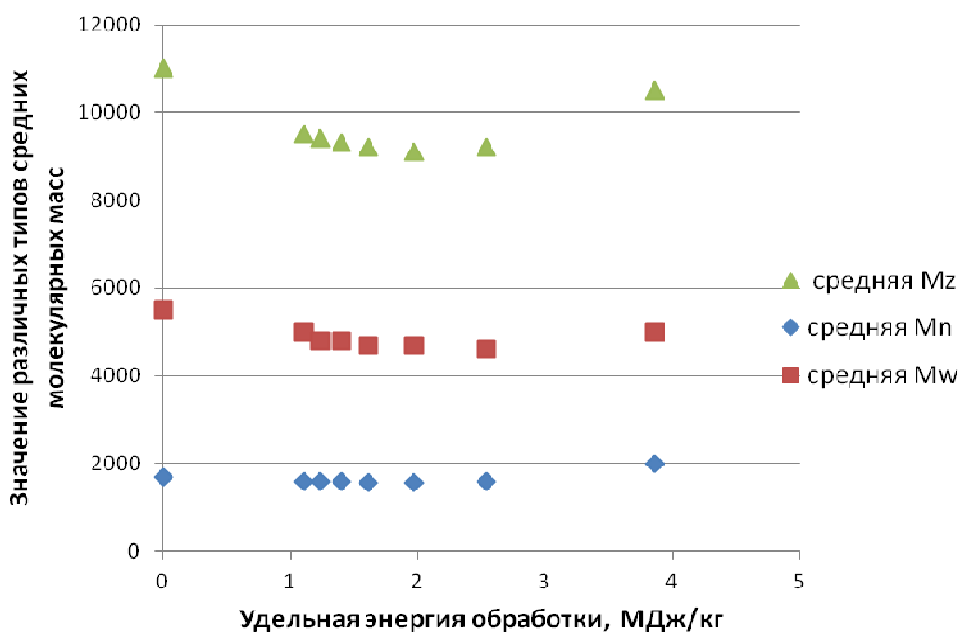


Рисунок 12. Изменение средних молекулярных масс сульфатного лигнина в зависимости от энергозатрат при обработке ЭПП

В целом препарат сульфатного лигнина устойчив к действию ЭПП при расходе энергии до 1 МДж/кг.

Было проверено влияние лигнина на процесс дегидратации целлюлозы. Для исследования взяты образцы небеленой сульфатной хвойной целлюлозы

с разным содержанием лигнина, а также опилки древесины березы с содержанием лигнина 21 % (рис. 13).

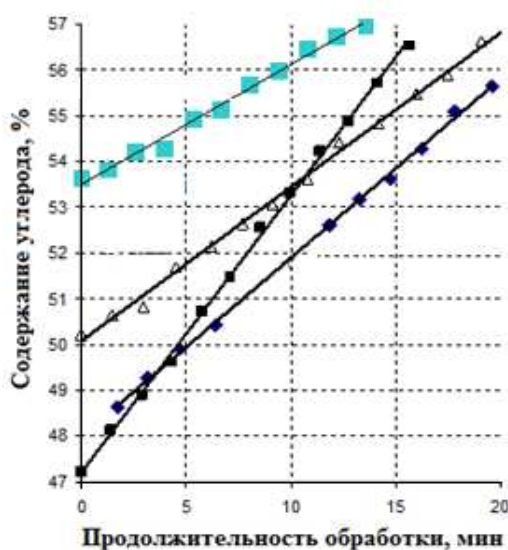


Рисунок 13. Влияние продолжительности обработки ЭПП на дегидратацию целлюлозосодержащих материалов с различным содержанием лигнина:

- ◆ целлюлоза (2 % лигнина),
- Δ целлюлоза (5 % лигнина);
- древесина березы (21 % лигнина).
- целлофан (0 % лигнина)

В присутствии лигнина процесс дегидратации сохраняет линейный характер, порядок реакции остается нулевым.

С повышением содержания лигнина наблюдается замедление процесса дегидратации, скорость реакции в целлюлозе, содержащей 2...5 % лигнина, в 1,5-1,8 раза ниже, чем в целлофане - образце целлюлозы, свободной от лигнина.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Определены основные направления химических реакций древесной матрицы и ее компонентов при воздействии ЭПП. Установлено, что целлюлоза и гемицеллюлозы подвергаются деполимеризации и дегидратации, а лигнин проявляет относительную устойчивость к действию ЭПП.
2. Впервые показано, что кинетика процесса дегидратации целлюлозы при обработке ЭПП характеризуется нулевым порядком реакции и не зависит от степени кристалличности полисахарида. Присутствие лигнина уменьшает эффект воздействия плазмы, скорость реакций дегидратации в целлюлозе, содержащей 2-5 % лигнина, в 1,5-1,8 раза ниже, чем в образце целлюлозы, свободной от лигнина.
3. Предложена схема низкотемпературной плазмохимической реакции деполимеризации целлюлозы, включающая образование левоглюкозана в месте разрыва цепи как продукта начальной стадии деструкции макромолекул полисахарида. Показана стабильность левоглюкозана в условиях обработки плазмой.

4. Обработка древесины ЭПП позволяет получить препарат водорастворимого лигноуглеводного комплекса с выходом 6,7 % от массы древесины и размерами частиц от 6 до 60 нм. Определено, что компонентный состав полученного ЛУК близок по соотношению углеводов и лигнина к составу лигноуглеводной матрицы древесины.
5. Идентифицированы низкомолекулярные продукты плазмохимической деструкции компонентов древесины. Предсказаны и экспериментально определены продукты дегидратации целлюлозы и гемицеллюлоз: 3-дезоксилевоглюкозенон, гидроксиметилфурфурол, фурфурол и другие. Предложена схема реакций деструкции целлюлозы под воздействием ЭПП, включающая образование низкомолекулярных продуктов дегидратации.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. **Матонина Н.А.**, Чухчин Д.Г., Соколов О.М. Деструкция целлюлозы под действием электронно-пучковой плазмы, ISSN 0536 – 1036. ИВУЗ «Лесной журнал» № 4, 2010. – с. 74-83.
2. Чухчин Д.Г., **Матонина Н.А.**, Новожилов Е.В., Соколов О.М. Характеристика водорастворимых лигноуглеводных комплексов, выделенных из древесины, обработанной электронно-пучковой плазмой, ISSN 0536 - 1036. ИВУЗ «Лесной журнал» № 1, 2011 – с. 90-95.
3. **Матонина Н.А.**, Чухчин Д.Г., Новожилов Е.В., Низкомолекулярные продукты плазмохимической деструкции древесины (тезисы). Материалы V всероссийской конференции «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья. – Барнаул: АГУ, 2012. – с. 120-121.
4. Чухчин Д.Г., **Матонина Н.А.**, Новожилов Е.В., Канарская З.А. Закономерности деструкции целлюлозы при обработке электронно-пучковой плазмой, «Вестник Казанского университета» Т.17, № 16, 2014. – с.131-135.
5. Чухчин Д.Г., **Матонина Н.А.**, Новожилов Е.В. Изучение свойств лигноуглеводного комплекса, выделенного из древесины, обработанной электронно-пучковой плазмой. Материалы международной научной конференции «Биотехнологии в химико-лесном комплексе». – Архангельск: САФУ им М.В. Ломоносова, 2014. – с. 325-328.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, с указанием фамилии, имени, отчества, почтового адреса, адреса электронной почты, наименования организации и должности, подписанные и заверенные печатью, просим направлять по адресу:

163002, г. Архангельск, наб. Северной Двины, 17, САФУ имени М.В. Ломоносова, диссертационный совет Д 212.008.02.